

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

Leer - Vide - Empty

Meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. L. Ruzicka und

Herrn Prof. Dr. V. Prelog,

in deren Institut diese Arbeit entstand, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Besonderen Dank schulde ich

Herrn Prof. Dr. Hs. H. Günthard,

unter dessen Leitung diese Promotionsarbeit durchgeführt wurde, für die grosszügige Hilfe und die zahlreichen fördernden Diskussionen.

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	7
2. GEOMETRISCHES MODELL	9
2.1 Definition des τ -Modells	9
2.2 Ringbedingung und Freiheitsgrade	12
2.3 Pitzerstrain	13
2.4 Symmetriebedingungen	14
2.5 Besonderheiten des Cyclanon-Modells	18
3. FLUESSIGKEITS- UND FESTKOERPERSPEKTREN DER CYCLANONE	19
3.1 Temperaturabhängigkeit der Infrarot-Spektren	19
3.2 Zuordnung in den Tieftemperaturspektren	33
3.21 Grundlagen	33
3.22 CH-stretching- und C=O-stretching-Region	34
3.23 CC-stretching-Region	34
3.24 CH ₂ -wagging- und twisting-Regionen	37
3.25 CH ₂ -bending-Region	39
3.26 CH ₂ -rocking-Region	39
3.27 Uebersicht über die getroffene Zuordnung	40
3.3 Allgemeiner Vergleich der Tieftemperatur-Spektren	41
4. DETAILAUFNAHMEN IN TETRACHLORKOHLLENSTOFF-LOESUNGEN	44
4.1 Frequenzen der CH-stretching-Region	44
4.2 Intensität und Frequenz der C=O-stretching-Bande	47
5. EXPERIMENTELLER TEIL	50
5.1 Substanzen	50
5.2 Präparations- und Aufnahmetechnik für Flüssigkeits- und Festkörperspektren	50
5.21 Spektrograph	50
5.22 Zelle für den Temperaturbereich +100...-180° C	51
5.23 Heizung, Kühlung, Temperaturmessung	51
5.24 Herstellung von Tieftemperaturpräparaten	53
5.25 Normaltemperaturaufnahmen	53
5.26 Tieftemperaturaufnahmen	54
5.27 Aufnahmen zur Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkt	54
5.3 Frequenzmessung im CH-stretching-Bereich	55
5.31 Spektrograph	55
5.32 Aufnahmetechnik	55
5.4 Intensitätsmessung an der ν (C=O)-Bande	55
5.41 Messgeräte und Arbeitsbedingungen	55
5.42 Auswerteverfahren	56
5.43 Fehlertheorie	58
6. ZUSAMMENFASSUNG	60
ANMERKUNGEN	62

Leer - Vide - Empty

1. EINLEITUNG

Bis heute durchgeführte systematische Untersuchungen an vollständigen ring-homologen Verbindungsreihen erstreckten sich vorwiegend auf kalorimetrische Messungen an Cyclanen¹⁾, Reaktionskinetik an verschiedenen cyclischen Verbindungen^{1, 2, 3)} und Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten an Cyclanonen⁴⁾. Bei der Diskussion der Messresultate in Abhängigkeit von der Ringgrösse wurde eine Sonderstellung der mittleren Ringe⁵⁾ offensichtlich, die summarisch auf sogenannte Konstellationseffekte zurückgeführt werden können. V. Prelog¹⁾ versteht darunter eine Kombination von klassischer Spannung (Valenzwinkeldeformation) und nichtklassischer Spannung (abstossende Wechselwirkung der nicht gebundenen Atome innerhalb einer Molekel). Da diese beiden Arten von Spannung in gegenseitiger - aber nicht quantitativ erfassbarer - Abhängigkeit stehen, lässt H. C. Brown²⁾ diese Differenzierung fallen und bezeichnet die Summe der Spannungen mit I-strain. Unter den Begriff der nichtklassischen Spannung fallen die van der Waals-Abstossungskräfte und die Pitzer-Spannung⁶⁾; zusätzlich werden von Prelog spezielle transannulare Wechselwirkungen in Erwägung gezogen (z. B. Wasserstoffbrücken in Cyclanonen⁷⁾), nachdem bei den mittleren Ringen die Existenz von transannularen Reaktionen bewiesen werden konnte¹⁾.

Um die Diskussion über die Abhängigkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften einer Molekel von ihrer spezifischen Geometrie auf eine solide Grundlage zu bringen, wäre die genaue Kenntnis der in der Molekel realisierten Konstellation von grösster Bedeutung, doch wurde bis heute von den dazu geeigneten experimentellen Methoden wie Röntgen-Strukturanalyse, Elektronenbeugungs-Versuche und Vibrations-Spektren noch kaum Gebrauch gemacht.

Die Ermittlung von Bau und Kraftkonstanten einer Molekel aus dem Vibrations-Spektrum führt über die Normalkoordinaten-Analyse, deren Durchführbarkeit an gewisse mathematische Voraussetzungen gebunden ist. Der heutige Stand der numerischen Rechentechnik erlaubt es noch nicht, vielatomige Moleküle exakt nach dieser Methode zu untersuchen. Für die Ausarbeitung von Näherungsverfahren wie z. B. im Falle der offenen Kettenmolekeln^{8, 9)} fehlt in erster Linie die mathematische Formulierung eines Modells, das auch nur annähernd eine Beschreibung der möglichen Konstellationen in der Terminologie der klassischen und nichtklassischen Spannung erlaubt. In der vorliegenden Arbeit soll daher versucht werden, die Grundlagen für eine Beschreibung des geometrischen Modells in Molekel-Parametern zu formulieren.

Auf Grund verschiedener Beobachtungen und in Analogie zu den offenen Ketten-Molekeln¹⁰⁾ darf heute als gesichert angenommen werden, dass die vielgliedrigen Ringe in flüssiger und teilweise noch in fester Phase mehrere Torsionsfreiheitsgrade besitzen und dass deshalb mehrere Konstellationen nebeneinander vorliegen, während bei tiefen Temperaturen nur noch eine Konstellation zu erwarten ist. Bei der Abkühlung muss somit das Aussterben einer oder mehrerer Konstellationen beobachtet werden können, wozu die Infrarot-Spektroskopie ein sehr geeignetes Mittel zu sein scheint. Während nun aber z. B. für die Belange der Reaktions-Kinetik die vielgliedrigen Ringe in gasförmiger, flüssiger oder gelöster Phase von Bedeutung sind, ist für eine Diskussion der Vibrations-Spektren das Vorliegen von isolierten Rotationsisomeren - wenigstens primär - unumgänglich, was somit bedeutet, dass vorerst die Infrarotspektren von Ringmolekeln bei tiefen Temperaturen untersucht werden müssen.

Zur Lösung einiger grundsätzlicher Fragen wie Art und Lage der Phasenumwandlungs-Punkte und Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts ist die Untersuchung der Cyclane angezeigt. Ein wesentlicher Nachteil besteht aber darin, dass die Kohlenwasserstoffe allgemein im Infrarot kleine Absorptionskoeffizienten besitzen. Obschon nicht angenommen werden kann, dass die Cyclanone die gleiche Konstellation besitzen wie die entsprechenden Cyclane, ist die Untersuchung der Cyclanone von besonderer Bedeutung, da an diesen Verbindungen Effekte wie induzierte Dipolmomente, aussergewöhnliche Position der Ketogruppe, Wasserstoffbrückenbindung und eventuelle transannulare Einflüsse studiert werden können.

2. GEOMETRISCHES MODELL

2.1 Definition des τ -Modells

Als Ausgangspunkt für die mathematische Beschreibung des Kohlenstoffgerüsts von vielgliedrigen Ringen wählen wir in Analogie zu den offenen Ketten¹¹⁾ ein Koordinatensystem aus den folgenden Molekül-Parametern: Bindungslänge, Bindungswinkel und Torsionswinkel. Die Kohlenstoffatome werden dabei durch Punkte dargestellt. Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir die Bindungsvektoren ein, die ebenfalls die Basis für die Numerierung darstellen sollen (es wird sich weiter unten zeigen, dass dadurch die Indizierung etwas einfacher gestaltet werden kann, als wenn wir die Kohlenstoffatome als Basis für die Numerierung wählen).

(1) Schreibweise (vgl. Fig. 1):

- $C_{i,i+1}$: Punktdarstellung eines C-Atoms
- b_i : Bindungsvektor von $C_{i-1,i}$ nach $C_{i,i+1}$
- $|b_i|$: Bindungsabstand
- $\beta_{i,i+1}$: Bindungswinkel zwischen $-b_i$ und b_{i+1}
- φ_i : Torsionswinkel, Winkel zwischen den Normalen auf b_{i-1}, b_i und b_i, b_{i+1} . (Die vollständige Indizierung müsste lauten $\varphi_{i-1,i,i+1}$ im folgenden immer abgekürzt zu φ_i .)

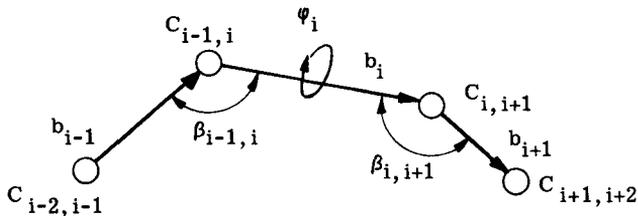


Fig. 1 Bezeichnungen

In einem spezialisierten Modell, im folgenden τ -Modell genannt, wählen wir alle Bindungslängen = 1 und alle Bindungswinkel gleich dem Tetraeder-Winkel = $109^{\circ}28'$; gleichzeitig definieren wir die Ausgangslage der Torsionswinkel:

(2) Definitionen:

$$\begin{array}{l} |b_i| = 1 \\ (b_i \ b_{i+1}) = \cos(\pi - \tau) = 1/3 \\ i = 1, 2, 3, \dots, n \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \varphi_i = 0^\circ \quad \text{trans-Stellung} \\ \varphi_i = 180^\circ \quad \text{cis-Stellung} \\ n+1 = 1 \text{ etc.} \end{array} \right.$$

Für die Torsionswinkel können wir dabei folgende Beschreibungsmöglichkeiten erhalten:

$$\begin{aligned} (3) \cos \varphi_i &= \frac{[b_{i-1}, b_i] [b_i, b_{i+1}]}{|b_{i-1}| |b_i|^2 |b_{i+1}| \sin(\pi - \beta_{i-1, i}) \sin(\pi - \beta_{i, i+1})} \\ &= -1/8 + 9/8 (b_{i-1} \ b_{i+1}) \end{aligned}$$

$$(4) \cos \varphi_i = -\frac{41}{16} + \frac{9}{16} (b_{i-1} + b_i + b_{i+1})^2$$

$$\begin{aligned} (5) \sin \varphi_i &= \frac{(b_{i-1} \ b_i \ b_{i+1})}{|b_{i-1}| |b_i| |b_{i+1}| \sin(\pi - \beta_{i-1, i}) \sin(\pi - \beta_{i, i+1})} \\ &= 9/8 (b_{i-1} \ b_i \ b_{i+1}) \end{aligned}$$

in (5) tritt das Vektor-Tripelprodukt auf:

$$(6) \quad (b_1 \ b_2 \ b_3) = \det \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}$$

Es besteht die Möglichkeit, die Bindungsvektoren b_i als Linearkombinationen dreier Grundvektoren darzustellen, wobei die Torsionswinkel als Parameter auftreten. Wenn wir als Grundvektoren die beiden ersten Bindungsvektoren und ihre Normale wählen, so erhalten wir:

$b_3 = b_3(b_1, b_2, \varphi_2)$ woraus durch Iteration der i -te Bindungsvektor erhalten wird:

$$b_1 = b_1(b_1, b_2, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{i-1})$$

Wir geben nachstehend die aus der Iteration hervorgehenden Beziehungen für das τ -Modell wieder, wobei wir folgende Abkürzungen verwenden:

$$\sin \varphi_i = s_i \qquad \cos \varphi_i = c_i$$

(7) erste Iteration

$$b_3 = b_1 c_2 + b_2 \frac{1}{3} (1-c_2) + [b_1, b_2] s_2$$

(8) zweite Iteration

$$\begin{aligned} b_4 = & b_1 \frac{1}{3} (c_2 + 3s_2s_3 - c_2c_3) \\ & + b_2 \frac{1}{9} (1 - c_2 + 8c_3 + c_2c_3 - 3s_2s_3) \\ & + [b_1, b_2] \frac{1}{3} (s_2 - s_2c_3 - 3c_2s_3) \end{aligned}$$

(9) dritte Iteration

$$\begin{aligned} b_5 = & b_1 \frac{1}{9} (c_2 + 3s_2s_3 - c_2c_3 + 8c_2c_4 - 9s_2c_3s_4 - 3s_2s_3c_4 - 3c_2s_3s_4 + c_2c_3c_4) \\ & + b_2 \frac{1}{27} (1 - c_2 + 8c_3 + 8c_4 - 3s_2s_3 + 24s_3s_4 + c_2c_3 - 8c_2c_4 - 8c_3c_4 + 9s_2c_3s_4 + \\ & \qquad 3s_2s_3c_4 + 3c_2s_3s_4 - c_2c_3c_4) \\ & + [b_1, b_2] \frac{1}{9} (s_2 - 3c_2s_3 - 3s_2c_3 + 8s_2c_4 + 9c_2c_3s_4 + 3c_2s_3c_4 + s_2c_3c_4 - 3s_2s_3s_4) \end{aligned}$$

Die vierte Iteration enthält bereits so viele Terme, dass wir auf eine Wiedergabe hier verzichten wollen. Etwas einfachere Formeln erhält man zur Beschreibung des Winkels von zwei nicht aufeinanderfolgenden Bindungs-Einheitsvektoren:

$$(b_1 \ b_2) = \frac{1}{3} \text{ gemäss (2)}$$

$$(10) \quad (b_1 \ b_3) = \frac{1}{9} + \frac{8}{9} c_2$$

$$(11) \quad (b_1 \ b_4) = \frac{1}{27} + \frac{8}{27} (c_2 + c_3 - c_2c_3) + \frac{8}{9} (s_2s_3)$$

$$\begin{aligned} (12) \quad (b_1 \ b_5) = & \frac{1}{81} + \frac{8}{81} (c_2 + c_3 + c_4 - c_2c_3 - c_3c_4 - c_2c_4 + 9c_2c_4) \\ & + \frac{8}{27} (s_2s_3 + s_3s_4) + \frac{8}{27} (s_2s_3c_4 - c_2s_3s_4 - 3s_2c_3s_4) \\ & + \frac{8}{81} (c_2c_3c_4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (13) \quad (b_1 \ b_6) = & \frac{1}{243} + \frac{8}{243} (c_2+c_3+c_4+c_5-c_2c_3-c_2c_4-c_2c_5-c_3c_4-c_3c_5-c_4c_5+9c_2c_4+ \\
 & 9c_2c_5+9c_3c_5+3s_3s_4+3s_4s_5) + \frac{2}{81} (s_2s_3) + \frac{1}{27} (c_3c_4c_5-2s_2c_3s_4- \\
 & 8s_3c_4s_5) + \frac{2}{81} (-s_2s_3c_4-4s_3s_4c_5-4c_3s_4s_5-4c_2s_3s_4+ \\
 & 8s_2s_3c_5+32c_2s_4s_5) + \frac{1}{243} (26c_2c_3c_4-c_3c_4c_5) + \\
 & \frac{64}{243} (-c_2c_3c_5-c_2c_4c_5) + \frac{2}{27} (6s_2c_3c_4s_5+4c_2s_3c_4s_5+s_2c_3s_4c_5- \\
 & s_2s_3s_4s_5) + \frac{1}{243} (24c_2c_3s_4s_5+24c_2s_3s_4c_5+6s_2s_3c_4c_5-8c_2c_3c_4c_5)
 \end{aligned}$$

2.2 Ringbedingung und Freiheitsgrade

Die Bedingung, dass unser Bindungsvektorsystem einen geschlossenen Ring darstellt, lautet:

$$(14) \quad \sum_{i=1}^n b_i = 0$$

Zur Beschreibung eines n-Punkt-Systems sind allgemein 3n Bestimmungsstücke erforderlich, wobei die Zahl der unabhängigen Koordinaten auf 3n-6 reduziert wird, wenn wir Translation und Rotation im gegebenen Koordinatensystem zulassen. Beim Vergleich der Modelle von Ring und offener Kette ergibt sich folgende Aufstellung:

Ring	Parameter	Kette
n	Bindungslängen	n-1
n	Bindungswinkel	n-2
n	Torsionswinkel	n-3
3n	Total	3n-6
-6	Ringbedingungen	

Es lässt sich zeigen, dass die Ringbedingungen in Analogie zu der offenen Kette in die folgenden Komponenten aufgeteilt werden können: 1 für die Bindungslänge, 2 für die Bindungswinkel und 3 für die Torsionswinkel. Das Ziel unserer Ueberlegungen besteht aber darin, n Bindungslängen und n Bindungswinkel vorzugeben und die erforderlichen 6 Nebenbedingungen ausschliesslich für die n Torsionswinkel zu formulieren. Die explizite Darstellung ist für unsere τ -Modelle in übersichtlicher Form

nicht erreichbar. Dagegen lässt sich für kleinere Ringe mit $n=3, 4, 5$ und 6 die Ringbedingung (14) auf die Determinante (6) anwenden, wobei folgende Formeln resultieren:

$$\begin{aligned}
 \text{3-Ring: } & (b_1 b_2 b_3) = (b_2 b_3 b_1) = (b_3 b_1 b_2) = 0 \text{ (trivial)} \\
 \text{4-Ring: } & (b_1 b_2 b_3) = -(b_2 b_3 b_4) = (b_3 b_4 b_1) = -(b_4 b_1 b_2) \quad ; \quad \sum_1^4 (b_{i-1} b_i b_{i+1}) = 0 \\
 \text{5-Ring: } & (b_1 b_2 b_3) + (b_2 b_3 b_4) + (b_3 b_4 b_5) = (b_4 b_5 b_3) + (b_5 b_3 b_2) = (b_1 b_3 b_5) = \\
 & (b_3 b_5 b_1) \text{ etc.} \quad ; \quad \sum_1^5 (b_{i-1} b_i b_{i+1}) = 0 \\
 \text{6-Ring: } & (b_1 b_3 b_5) + (b_2 b_4 b_6) = \sum_1^6 (b_{i-1} b_i b_{i+1})
 \end{aligned}$$

2.3 Pitzerstrain

Die allgemeine Formulierung für die Pitzerenergie lautet (unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung als 3):

$$(15) \quad V_p(\varphi) = \frac{1}{2} V_1 (1 - \cos \varphi) + \frac{1}{2} V_3 (1 - \cos 3 \varphi)$$

und analog für die Summierung über n Terme:

$$\begin{aligned}
 V_n &= \frac{1}{2} V_1 \sum_i (1 - \cos \varphi_i) + \frac{1}{2} V_3 \sum_i (1 - \cos 3 \varphi_i) \\
 &= \frac{n}{2} (V_1 + V_3) + \frac{1}{2} (-V_1 + 3V_3) \sum_i \cos \varphi_i - 2V_3 \sum_i \cos^3 \varphi_i \\
 i &= 1, 2, \dots, n
 \end{aligned}$$

Wenn wir die Bedingung einführen, dass die Pitzerenergie summiert über den ganzen Ring ein Minimum annehmen soll, so erhalten wir das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 V_n &= \frac{1}{2} V_1 \sum_i (1 - \cos \varphi_i) + \frac{1}{2} V_3 \sum_i (1 - \cos 3 \varphi_i) = \text{Minimum} \\
 \cos \varphi_i &= -1/8 + 9/8 (b_{i-1} b_{i+1}) \quad \text{Formel (3)} \\
 \text{Nebenbedingung (14):} & \quad \sum_{i=1}^n b_i = 0
 \end{aligned}$$

In Fig. 2 ist das Pitzer-Potential V_p als Funktion des Torsionswinkels graphisch dargestellt, wobei die numerischen Werte für die Konstanten V_1 und V_3 einer Arbeit von H. Kuhn¹²⁾ entnommen wurden:

$$(16) \quad V_p = 2,2 - 0,5 \cos \varphi - 1,7 \cos 3 \varphi \quad (\text{kcal/Mol})$$

2.4 Symmetrie-Bedingungen

Für die korrekte Beschreibung der vielgliedrigen Ringe muss natürlich auch die Abstossung der Atome und zwar der C- und der H-Atome unter sich und gegenseitig berücksichtigt werden, doch verzichten wir hier auf die Untersuchung der Möglichkeiten einer mathematischen Formulierung. Dagegen können wir eine wesentliche Reduktion der Zahl der Parameter erreichen durch Einführung von Symmetriebedingungen an das Kohlenstoffgerüst. Das einfachste Beispiel dafür stellt die Einführung der Symmetrie $D_{n/2d}$ für die geradzahigen Ringe dar. Man erhält dabei die folgende Bedingung für die Torsionswinkel:

$$(17) \quad \cos \varphi_i = 3 \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) - 2$$

Die nach dieser Formel (17) berechneten Werte für einige Ringe sind in Tab. 1 aufgeführt und in Fig. 2 eingetragen.

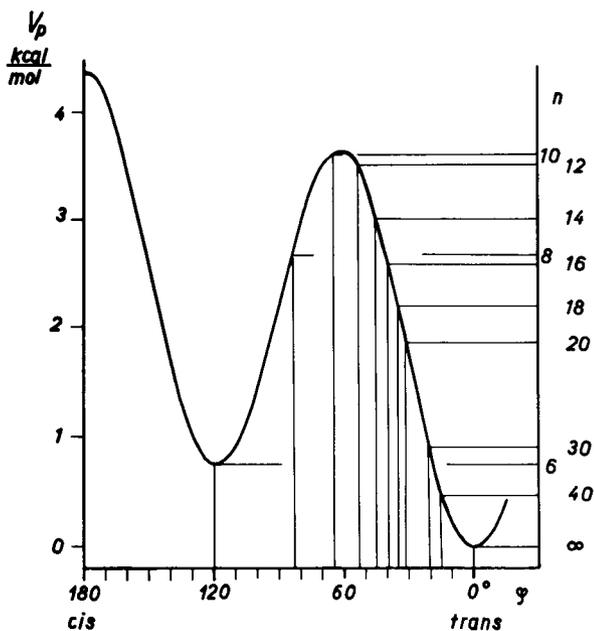


Fig. 2 Pitzerpotential V_p nach Kuhn und berechnete Torsionswinkel für geradzahige Cyclane der Symmetrie $D_{n/2d}$

Tabelle 1 Torsionswinkel der $D_{n/2d}$ -Formen nach (17)

n	6	8	10	12	14	16	18	20	30	40	∞
φ	120°	83°	65°	53°	46°	40°	35°	32°	21°	16°	0°

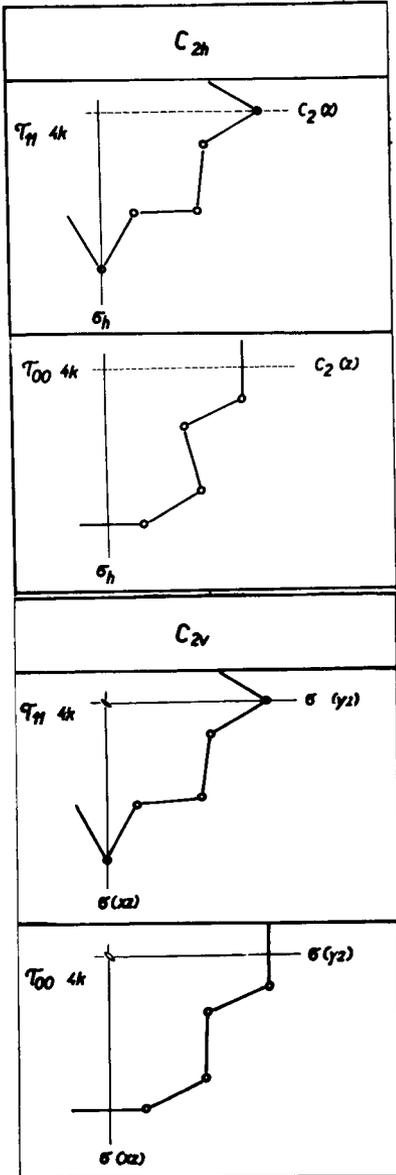
Man erkennt daraus, dass die mittleren Ringe in dieser Symmetrie hohe Werte für den Pitzerstrain aufweisen, was uns zum Schlusse führt, dass diese Symmetrie kaum realisiert sein dürfte. Aus diesem Grunde wurden die Ringbedingungen an einigen speziellen Fällen der Symmetrie C_{2h} und C_{2v} unter Verwendung der Iterationsformeln (7) bis (13) untersucht. Zur Beschreibung der Modelle (vgl. Fig. 3) bedienen wir uns der folgenden Symbolik:

- τ -Modelle mit $n=4k$ k=2, 3, 4...
- τ -Modelle mit $n=4k+2$ k=2, 3, 4...
- Symmetrie $C_{2h} \tau_{m_2 m_h}$: Sätze von C-Atomen in spezieller Lage, auf $C_2(z)$ resp. σ_h
- Symmetrie $C_{2v} \tau_{m_{xz} m_{yz}}$: Sätze von C-Atomen in spezieller Lage, auf $\sigma(xz)$ resp. $\sigma(yz)$

Wir beschränken uns hier darauf, das Prinzip der Einführung von Symmetrie zu besprechen und wählen dazu nur Modelle mit $n=4k$. In Fig. 3 sind die Folgerungen aus den Symmetriebedingungen neben dem entsprechenden Modell formuliert. Dazu wurde eine Numerierung der Bindungsvektoren (und analog der Torsionswinkel) im Uhrzeigersinn eingeführt, wobei b_1 auf oder direkt anschliessend an $C_2(z)$ resp. $\sigma(yz)$ gewählt wurde. Die Ausübung der Symmetrieeoperatoren auf die Torsionswinkel ergibt folgende Resultate:

$$C_{2op}(\varphi) = \varphi \qquad SE\ op(\varphi) = -\varphi$$

Stellt man die Frage, ob die Konstellationstypen der Fig. 3 Mannigfaltigkeiten von Formen umfassen (mindestens ein Freiheitsgrad) oder ob sie starre, auf eine bestimmte Geometrie beschränkte Formen sind (Zahl der Freiheitsgrade Null), so erhält man die Zahl der Torsionsfreiheitsgrade f_t von Fig. 3. Dabei muss betont werden, dass diese Angabe sich auf Deformationen bezieht, denen gegenüber der Konstellationstyp (d.h. die Symmetriegruppe) invariant ist. Sie sagen also nichts aus über die Freiheitsgrade von Deformationen, welche verschiedene Konstellationstypen ineinander überführen.



$$f_t = k-2$$

$$(b_1 b_{2k}) = -1/3$$

$$(b_n + b_1) (b_k + b_{k+1}) = 0$$

$$f_t = k-2$$

$$\varphi_{k+1} = \varphi_{3k+1} = 180^\circ ; \varphi_1 = -\varphi_{2k+1}$$

$$(b_1 b_{k+1}) = 0$$

$$(b_n + b_1 + b_2) (b_{k+1}) = 0$$

$$f_t = k-1$$

$$(b_n + b_1) (b_k + b_{k+1}) = 0$$

$$(b_n + b_1) (b_{k-1} + b_{k+2}) = 0$$

$$f_t = k-2$$

$$\varphi_1 = \varphi_{k+1} = \varphi_{2k+1} = \varphi_{3k+1} = 180^\circ$$

$$(b_1 b_{k+1}) = 0$$

Fig. 3 Konstellationstypen für τ -Modelle $n=4k$

Bei der Einführung der Symmetriebedingungen auf den 8-Ring erhalten wir die folgenden Resultate resp. Bedingungen (wir verwenden die gleichen Abkürzungen wie in (7) bis (13)):

$$\begin{array}{l} \underline{C_{2h} \tau_{11} \ 4k \ ; \ k=2 \ n=8} \qquad f_t = 0 \\ (b_1 \ b_4) = -1/3 \qquad c_2=c_3=c_6=c_7 \qquad c_1=c_4=c_5=c_8 \\ (b_8+b_1) (b_2+b_3) = 0 = b_8b_2+b_1b_3+b_8b_3+1/3 \\ \text{aus (10) und (11) folgt:} \qquad c_2 = \frac{-2+3\sqrt{2}}{4} \\ \qquad c_1 = \frac{1-3\sqrt{2}}{4} \end{array}$$

nach (16): $V_t = 4 \cdot 3,582 + 4 \cdot 2,088 = \underline{22,68 \text{ kcal/Mol}}$

$$\begin{array}{l} \underline{C_{2h} \tau_{oo} \ 4k \ ; \ k=2 \ n=8} \qquad f_t = 0 \\ (b_1 \ b_3) = 0 \qquad c_1=c_5 \qquad c_3=c_7 = -1 \\ \text{aus (10) folgt:} \qquad c_2 = -1/8 \\ (b_8+b_1+b_2) (b_3) = 0 = b_1b_3+b_8b_3+1/3 \\ \text{aus (11) folgt:} \qquad c_1 = 3/4 \end{array}$$

nach (16): $V_t = 4 \cdot 1,639 + 2 \cdot 4,400 + 2 \cdot 2,782 = \underline{20,92 \text{ kcal/Mol}}$

$$\begin{array}{l} \underline{C_{2v} \tau_{11} \ 4k \ ; \ k=2 \ n=8} \qquad f_t = 1 \\ (b_8+b_1) (b_2+b_3) = 0 = b_8b_2+b_1b_3+b_8b_3+1/3 \\ \text{aus (10) und (11) folgt:} \qquad 2 + 4(c_1+c_2) + 3s_1s_2 - c_1c_2 = 0 \\ \text{aus Symmetriegründen:} \qquad c_1=c_4=c_5=c_8 \qquad c_2=c_3=c_6=c_7 \end{array}$$

Es besteht noch ein Freiheitsgrad. Folgende Winkel erfüllen z.B. diese Gleichung:

a) $\varphi_1 = -\varphi_2$ (Symmetrie $D_{n/2d}$, Grenzfall von C_{2v}) $c_1=c_2=0,1213$

nach (16): $V_t = 8 \cdot 2,746 = \underline{21,97 \text{ kcal/Mol}}$

b) $c_1 = 1/16 \qquad c_2 = -0,9$
 $V_t = 4 \cdot 2,492 + 4 \cdot 3,017 = \underline{22,04 \text{ kcal/Mol}}$

c) $c_1 = 1/16 \qquad c_2 = 0,177$
 $V_t = 4 \cdot 2,492 + 4 \cdot 2,973 = \underline{21,86 \text{ kcal/Mol}}$

$$\begin{array}{l} \underline{C_{2v} \tau_{oo} \quad 4k ; \quad k=2 \quad n=8} \quad f_t = 0 \\ (b_1 \ b_3) = 0 \quad c_2=c_4=c_6=c_8 \quad c_1=c_3=c_5=c_7 = -1 \\ \text{aus (10) folgt:} \quad c_2 = -1/8 \\ \text{nach (16):} \quad V_t = 4 \cdot 4,4 + 4 \cdot 1,639 = \underline{24,16 \text{ kcal/Mol}} \end{array}$$

Von den untersuchten Formen für den 8-Ring besitzt demnach $C_{2h} \tau_{oo}$ den kleinsten Pitzerstrain. Es bleibt aber die Frage offen, ob unter den Formen $C_{2v} \tau_{11}$ oder unter denen mit tieferer Symmetrie solche mit noch kleineren Werten für den Pitzerstrain existieren. Die Lösung dieser Aufgabe scheint aber nur möglich mit Hilfe von Rechenautomaten. Dasselbe gilt in vermehrtem Masse für die grösseren Ringe wie sich am Beispiel des 12-Rings schon beim Modell $C_{2h} \tau_{oo}$ zeigt:

$$\begin{array}{l} \underline{C_{2h} \tau_{oo} \quad 4k ; \quad k=3 \quad n=12} \quad f_t = 1 \\ \varphi_1 = -\varphi_7 \quad \varphi_4 = \varphi_{10} = 180^\circ \\ \varphi_2 = \varphi_{12} = -\varphi_6 = -\varphi_8 \quad \varphi_3 = \varphi_{11} = -\varphi_5 = -\varphi_9 \\ (b_1 \ b_4) = 0 \\ (b_{12}+b_1+b_2) (b_4) = 0 = b_{12}b_4+b_2b_4 \\ \text{aus (11) und (12) folgt:} \quad 1 + 8(c_2+c_3-c_2c_3) + 24s_2s_3 = 0 \\ \text{und:} \quad \frac{1}{9}(1+c_1) + \frac{8}{27}(3c_3+3c_1c_3+s_1s_2+s_1s_2c_3-3s_1c_2s_3) = 0 \end{array}$$

2.5 Besonderheiten des Cyclanon-Modells

Die Beschreibung des Cyclanon-Modells wird dadurch komplizierter, dass ein CCC-Bindungswinkel zu ca. 120° angenommen werden muss, während die übrigen als Tetraederwinkel erhalten bleiben. Bei der Einführung des Pitzerstrain als Minimumbedingung ergeben die beiden Torsionswinkel in der Nachbarschaft der Keto-Gruppe wahrscheinlich einen kleineren, wesentlich anders gearteten Beitrag. Diese beiden Tatsachen dürften zu einer wesentlichen Erniedrigung des totalen Pitzerstrains in den mittleren Ringen führen, wobei gleichzeitig die Potentialschwellen zwischen verschiedenen Konstellationen kleiner werden. Als wesentlich neuer Faktor im Cyclanon-Modell tritt die van der Waals-Abstossung zwischen der C=O-Gruppe und räumlich benachbarten CH_2 -Gruppen auf, während die möglichen Symmetrien sich auf C_2 , C_s und C_1 reduzieren, wobei die Anzahl der Torsionsfreiheitsgrade ansteigt. Die Berücksichtigung aller dieser Effekte kompliziert ein mathematisches

Modell derart, dass dessen praktische Verwendbarkeit in Frage gestellt wird. Da andererseits aber die Leistungsfähigkeit von Kalottenmodellen für die Probleme der vielgliedrigen Ringe sehr beschränkt ist, müssen diese Schwierigkeiten in Kauf genommen werden.

3. FLÜSSIGKEITS- UND FESTKÖRPER-SPEKTREN DER CYCLANONE

3.1 Temperaturabhängigkeit der Infrarot-Spektren

Wie auf Grund der allgemeinen Erfahrung zu erwarten ist, wird die Kontur der Infrarot-Spektren der untersuchten Cyclanone bei sinkender Temperatur schärfer. Diese Aenderung erfolgt durchwegs langsam und kontinuierlich (mit Ausnahme beim Passieren von Phasenumwandlungspunkten, vgl. weiter unter). Sie besteht im wesentlichen darin, dass breite Banden, deren Struktur eventuell nur durch Schultern angedeutet wird, immer deutlicher aufgespalten werden, wobei die Bandenintensitäten ungefähr erhalten und die Frequenzen innerhalb der Messgenauigkeit konstant bleiben, während die Halbwertsbreiten kleiner werden. Die Auswirkung der Temperaturerniedrigung auf das Spektrum könnte also etwa verglichen werden mit dem Effekt, den eine stetige Steigerung des Auflösungsvermögens des Spektrographen zur Folge hat. (Es besteht selbstverständlich kein solcher Zusammenhang, doch soll hier nicht näher auf den Grund dieser Erscheinung eingegangen werden).

Bei allen untersuchten Ketonen treten neben diesen langsamen Aenderungen bei einer bestimmten Temperatur auch plötzliche Aenderungen auf, die in vielen Fällen zu einem neuartigen Spektrum führen. Diese Aenderungen betreffen sowohl Intensität als auch Frequenz und generelle Transparenz (sowohl im Infrarot als auch im Sichtbaren.)

Bei einer ersten Gruppe der Cyclanone, zur Hauptsache umfassend die Ringe mit gerader Kohlenstoffatomzahl, nämlich 5-, 8-, 10-, 11-, 12- und 14-Ring, tritt diese Erscheinung wie zu erwarten beim Schmelzpunkt ein. Bei den übrigen, im wesentlichen also bei den ungeradzahligen Ringen: 6-, 7-, 9-, 13- und 15-Ring findet die Umwandlung durchwegs bei einer Temperatur statt, die wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes liegt, während beim Schmelzpunkt keine merkliche Aenderung festzustellen ist (mit Ausnahme von gewissen Verlusten in der Transparenz). Wir interpretieren dieses Verhalten der zweiten Gruppe als eine Umwandlung zweier fester Phasen ineinander (im folgenden bezeichnen wir die Hochtemperaturphase mit (s I) und die Tieftemperaturphase mit (s II), während wir für die Fälle mit nur einer festen Phase diese mit (s) bezeichnen; für die flüssige Phase verwenden wir durchwegs die Signatur (l)). Die auf Grund der Aenderung der Spektren ermittelten Werte für Umwandlungs- und Schmelzpunkt sind in der Tabelle zusammengestellt (vgl. auch Fig. 20).

Tabelle 2

Schmelzpunkte: (l) ↔ (s) (°C)
 Umwandlungspunkte: (sI) ↔ (sII) (°C)

Zahl der Ringglieder	Smp.	Uwp.	
5	-55	-	
6	-32	-54	13)
7	-21	-50	13)
8	+42	-	
9	27	-30	
10	25	-	
11	15	-	
12	59	-	
13	28	-15	
14	53	-	
15	63	-45	

Aus den Fig. 4...14, die von jeder Verbindung je ein Spektrum der flüssigen Phase, der festen Phase wenig unterhalb des Schmelzpunktes und der festen Phase bei ca. -180°C wiedergeben, wählen wir zur Illustration je einen charakteristischen Vertreter der beiden erwähnten Gruppen z. B. Cyclododecanon (Fig. 11) und Cyclotridecanon (Fig. 12). Man erkennt beim Cyclododecanon einen ausgeprägten Unterschied zwischen den Spektren bei 75°C (l) und bei 10°C (s), während zwischen 10° und -180°C keine wesentlichen Aenderungen mehr auftreten. Umgekehrt ist beim Cyclotridecanon kein Unterschied festzustellen zwischen den Spektren bei 30°C (l) und bei 20°C (s I), während die Spektren bei 20° und -180°C (s II) stark verschieden sind.

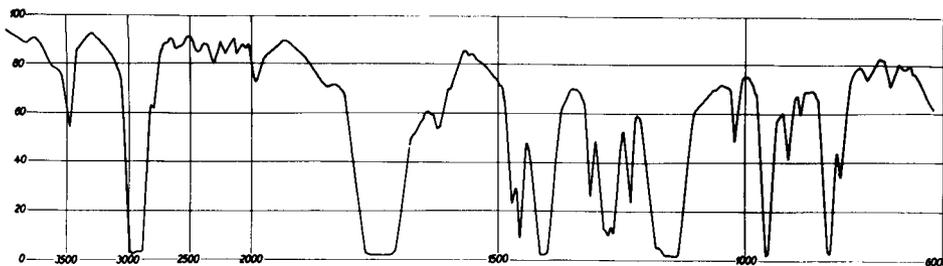
Da Schmelzpunkt und besonders Umwandlungspunkt oft von starken Transmissionsänderungen des Präparates begleitet sind, die sich auf die Basislinie des Spektrums auswirken (vgl. experimenteller Teil), ist die Beurteilung von Aenderungen in der Bandenintensität etwas unsicher, obschon im grossen ganzen reproduzierbare Bandenhöhen erhalten wurden. In Bezug auf die Frequenzen sind die Aenderungen aus dem Vergleich der Figuren nicht durchwegs deutlich erkennbar. In allen Fällen aber beobachteten wir bei geeigneter Aufnahmetechnik (cycling-program) eine Anzahl Banden (speziell in der Region $1100 \dots 1300 / \text{cm}$) die neu entstanden, während andere Banden verschwanden; daneben traten auch eindeutige Bandenverschiebungen von $5 \dots 20 / \text{cm}$ auf. Wenn auch ein allgemeines Mass für diese Aenderungen der Spektren beim Schmelz- resp. Umwandlungspunkt nicht definiert werden kann, so können doch gewisse graduelle Unterschiede zwischen den einzelnen Cyclanonen festgestellt werden. Man erhält dabei

etwa folgende Klassierung:

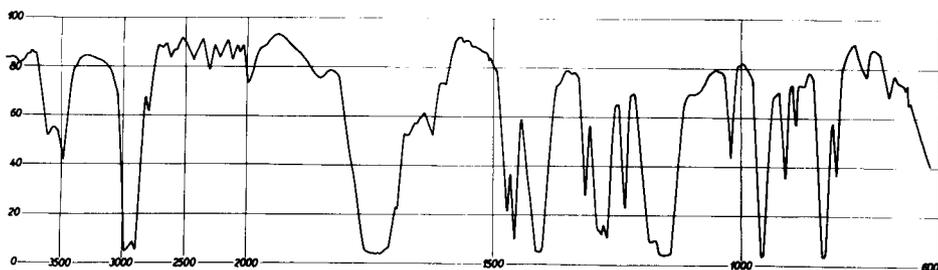
- geringe Aenderung beim Smp.:	8- Ring
-mittelstarke Aenderung beim Smp.:	10-, 14-Ring
-starke Aenderung beim Smp.:	5-, 11-, 12-Ring
-sehr starke Aenderung beim Uwp. (ohne Aenderung beim Smp.):	6-, 7-, 9-, 13-, 15-Ring

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass alle untersuchten Cyclanone im Temperaturbereich von $+60^{\circ}$... -180°C zwei verschiedene Spektren besitzen, wobei die Umwandlung scharf und reversibel beim Schmelzpunkt erfolgt (5-, 8-, 10-, 11-, 12-, 14-Ring), oder bei einem Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunktes (6-, 7-, 9-, 13-, 15-Ring). In dieser letzten Gruppe treten also zwei feste Phasen auf, wobei die Spektren der Hochtemperaturphase (sI) fast identisch sind mit denen der flüssigen Phase (I).

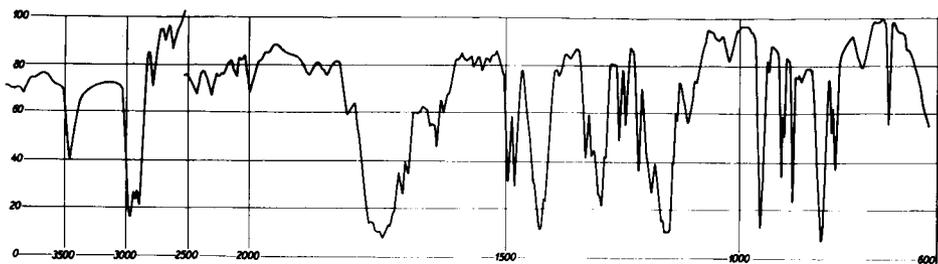
Wir erklären die relativ wenig charakteristische Form der Spektren der Phasen (I) und (s I) verursacht durch das Vorliegen verschiedener Konstellationen, die beim Schmelzpunkt resp. beim Umwandlungspunkt aussterben, so dass unterhalb dieses Punktes nur noch eine einzige Konstellation vorliegt. Wir neigen zur Ansicht, dass eine genauere Kenntnis dieser Tieftemperatur-Konstellation eine notwendige Grundlage bildet zur Bestimmung der Konstellationen und deren Uebergangsmöglichkeiten in der flüssigen Phase (I) und der gleich gearteten Hochtemperaturphase (s I) einzelner Cyclanone.



(l) 20°C

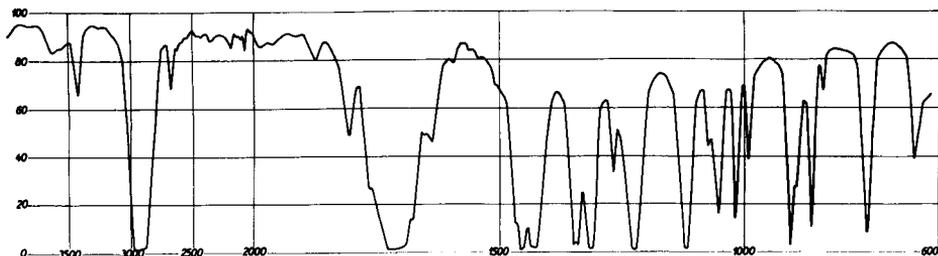


(l) -50°C

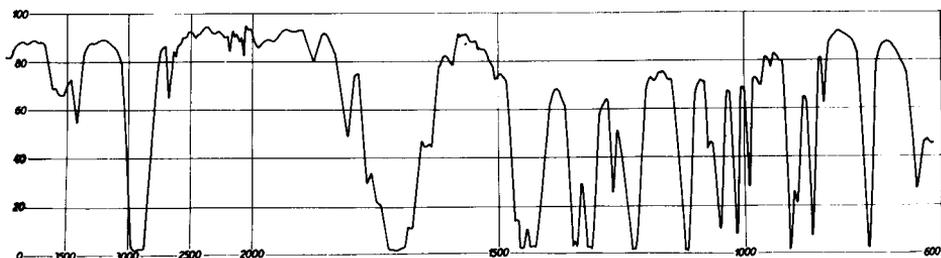


(s) -180°C

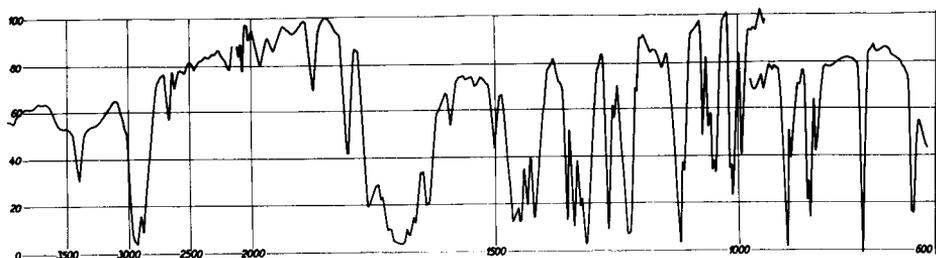
Fig. 4: Cyclopentanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(1) 20°C



(sI) -54°C

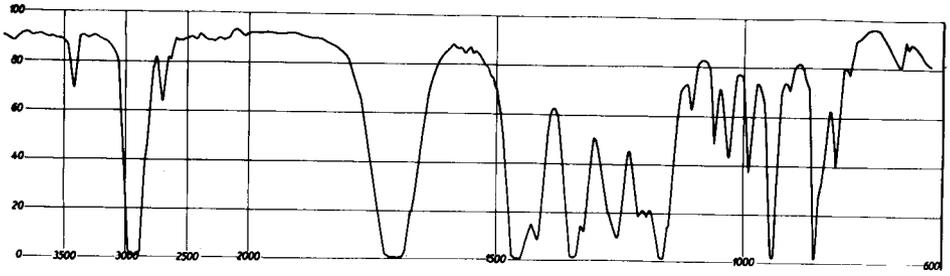


(sII) -180°C

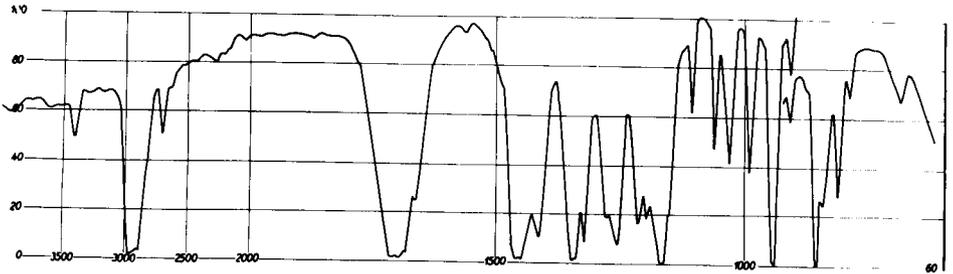
Fig. 5 : Cyclohexanon

0,05 mm

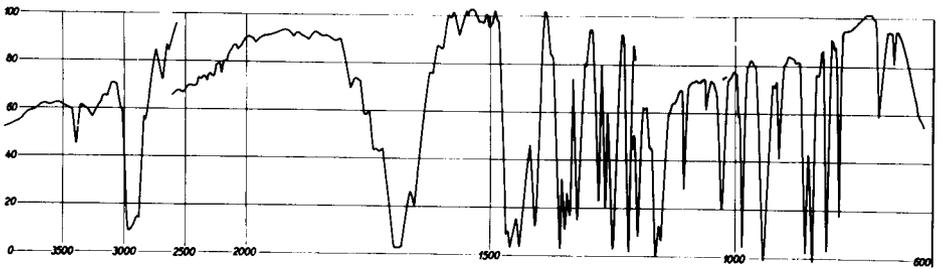
NaCl-Prisma



(I) 20°C

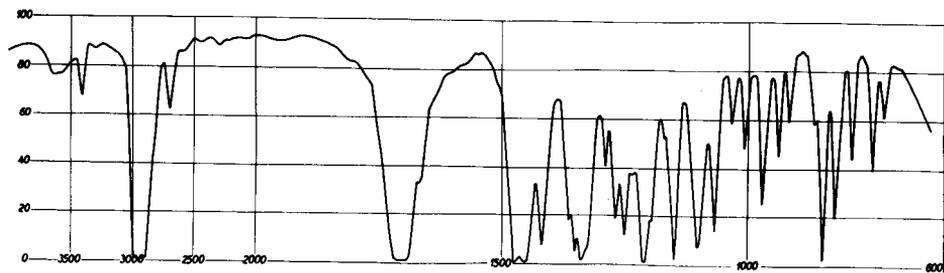


(sI) -70°C

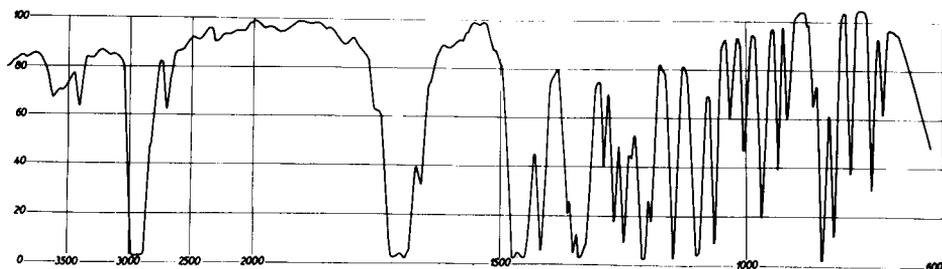


(sII) -170°C

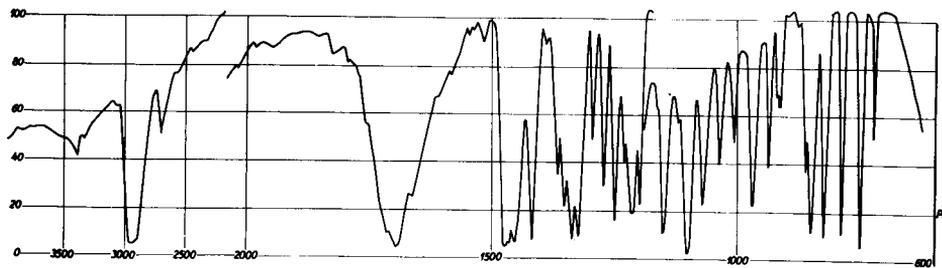
Fig. 6 : Cycloheptanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(l) 45°C



(s) -44°C

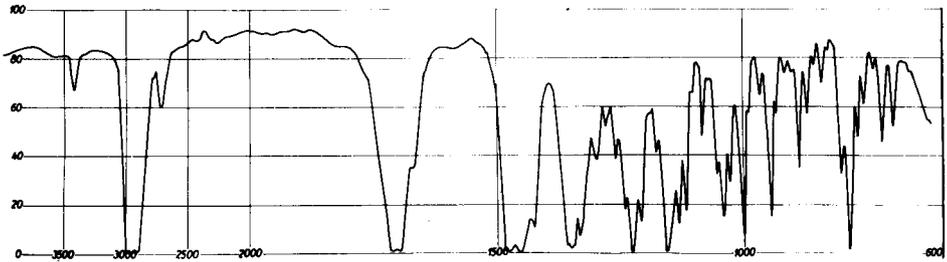


(s) -180°C

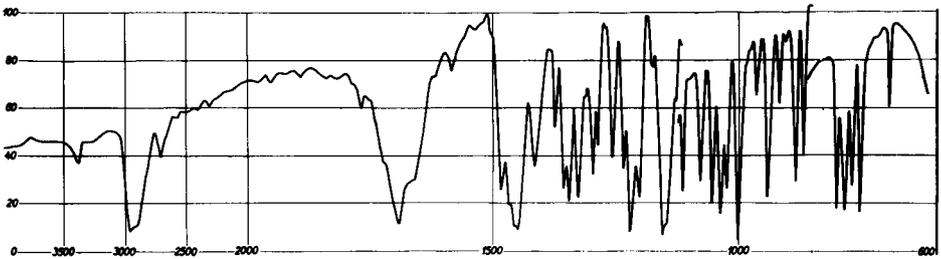
Fig. 7 : Cyclooctanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(I) 45°C

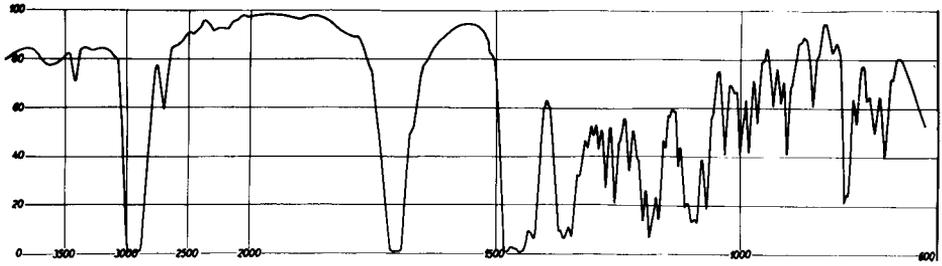


(s I) -30°C

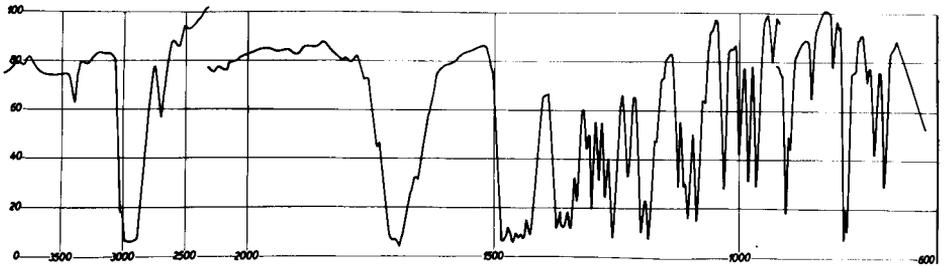


(s II) -180°C

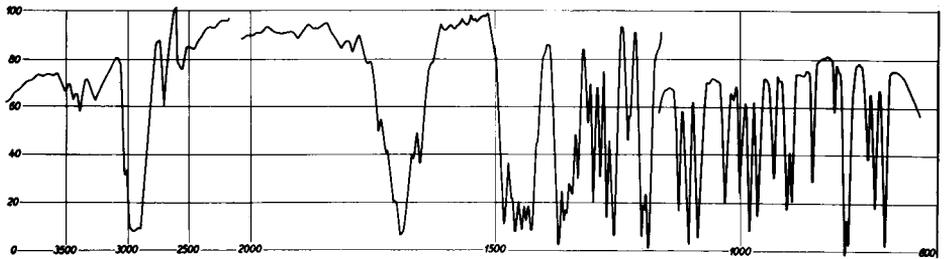
Fig. 8: Cyclononanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(l) 30°C

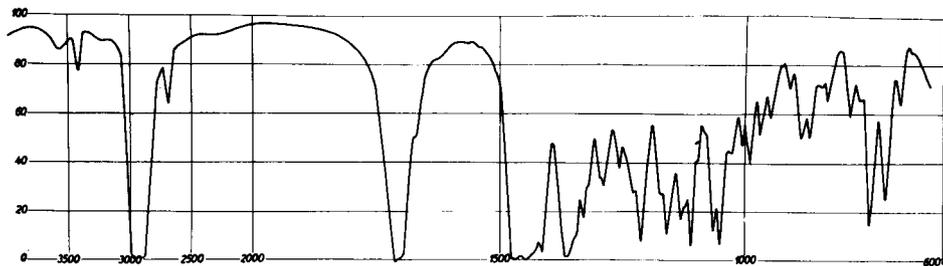


(s) 15°C

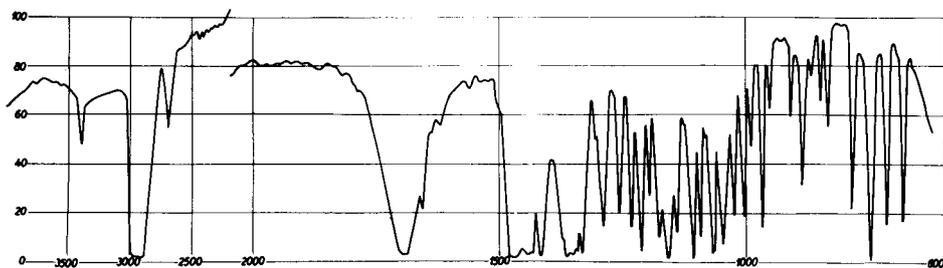


(s) -180°C

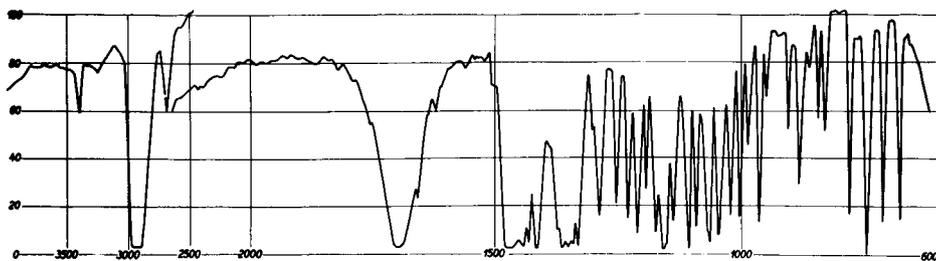
Fig. 9 : Cyclodecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(l) 20°C

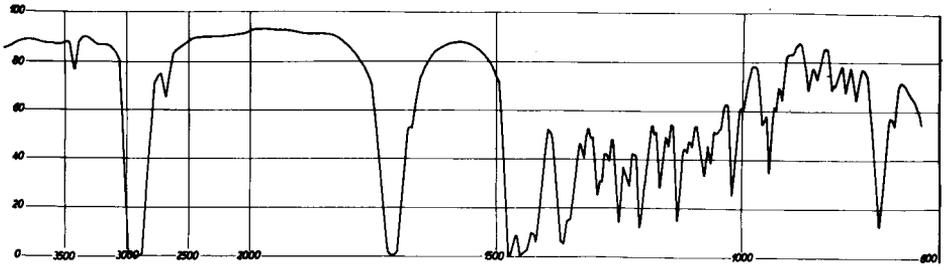


(s) -60°C

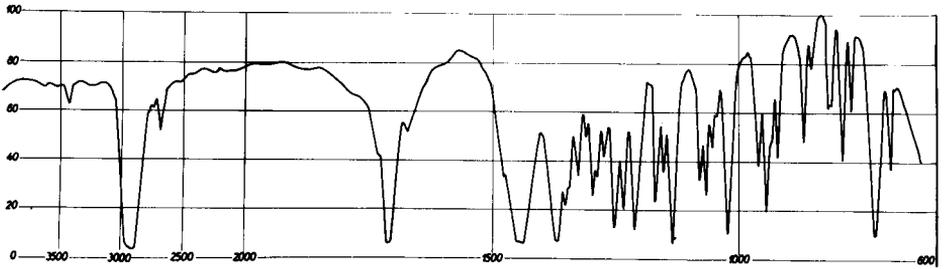


(s) -180°C

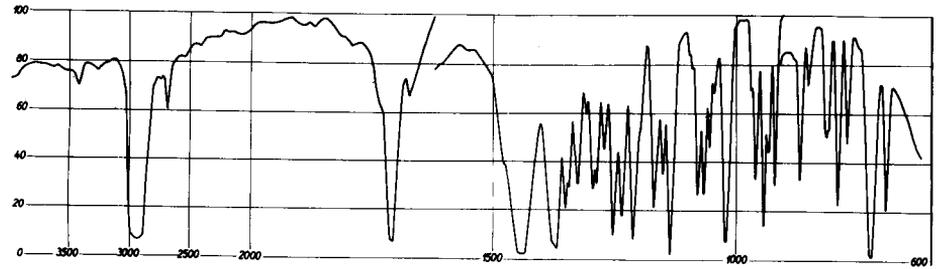
Fig. 10 : Cycloundecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(l) 75°C

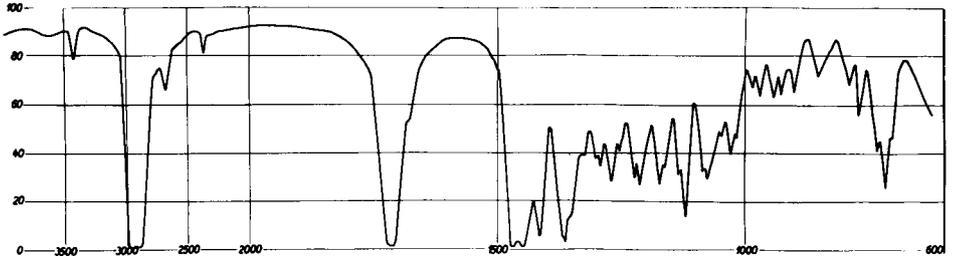


(s) 10°C

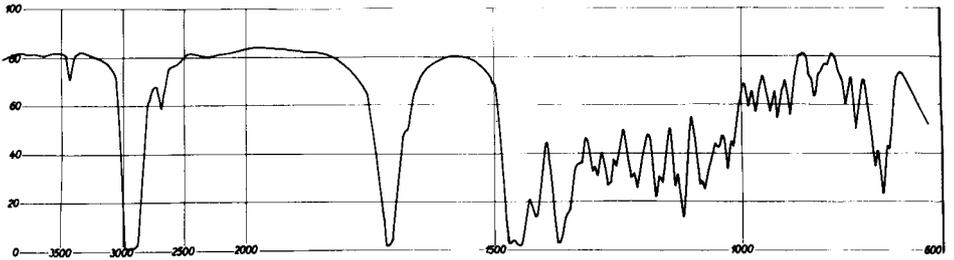


(s) -180°C

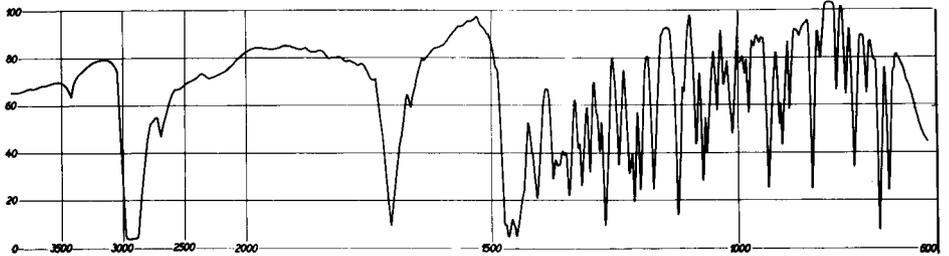
Fig. 11: Cyclododecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma



(I) 30°C



(sI) 20°C



(sII) -180°C

Fig. 12: Cyclotridecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma

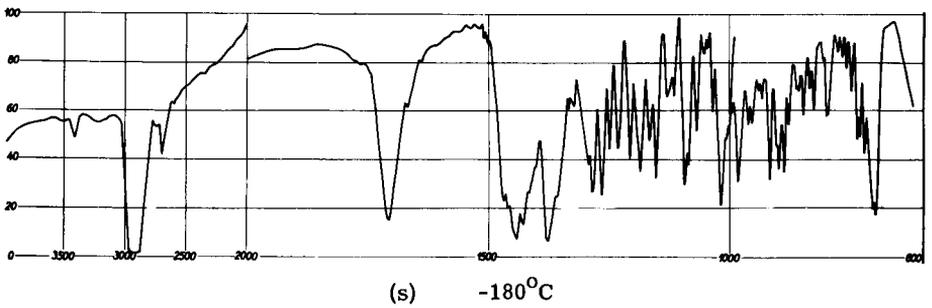
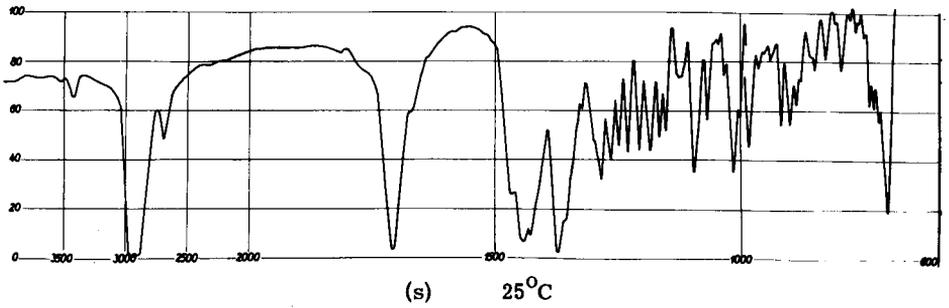
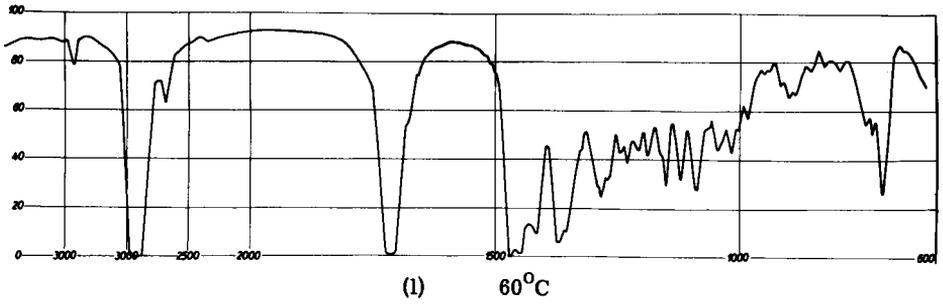


Fig. 13: Cyclotetradecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma

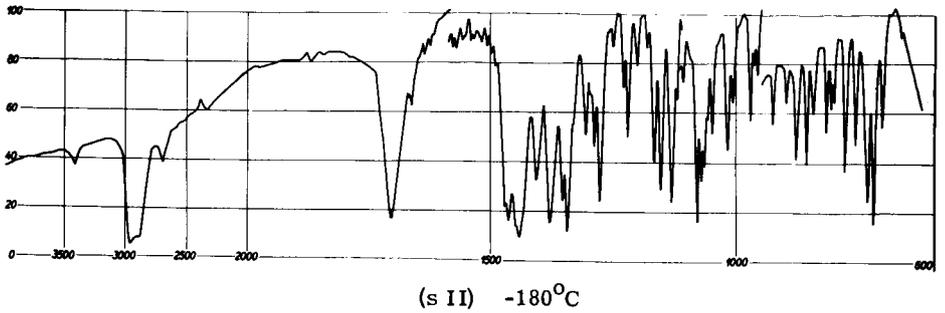
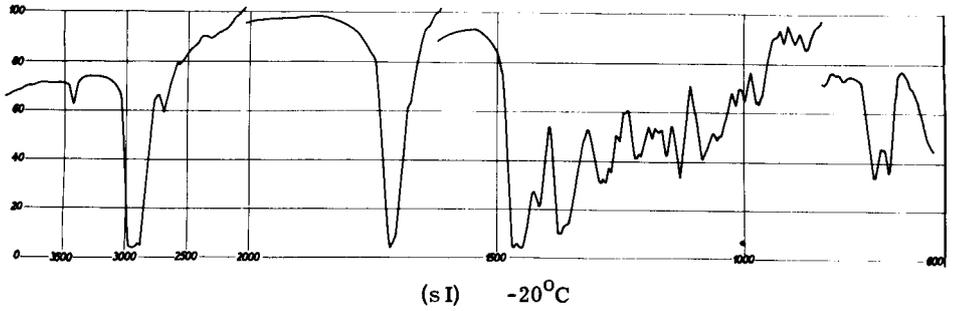
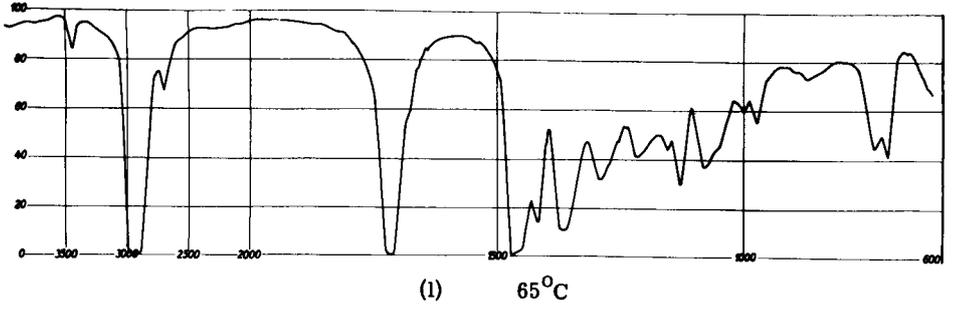


Fig. 14: Cyclopentadecanon
0,05 mm
NaCl-Prisma

3.2 Zuordnung

3.21 Grundlagen

Obgleich die Infrarot-Spektren der festen Cyclanone bei tiefen Temperaturen kompliziert sind, scheint eine teilweise Zuordnung möglich. In Analogie zu den offenen Ketten darf erwartet werden, dass bei einer Temperatur von -180°C die Moleküle nur in einer einzigen Konstellation vorliegen. Ferner machen wir die allgemeine Annahme, dass die Infrarotspektren der kristallisierten Cyclanone als Schwingungsspektren der isolierten Molekel betrachtet werden dürfen. Diese Annahmen sind trivial, wenn die Elementarzelle nur eine Molekel enthält. Befinden sich in der Elementarzelle mehrere gleichwertige Molekeln, so bedeutet die zweite Annahme eine willkürliche Festsetzung, während die erste noch zulässig ist. Sind endlich in der Elementarzelle nicht-äquivalente Molekeln enthalten, so braucht auch die erste Annahme nicht zulässig zu sein.

Wir basieren die Beschreibung der Spektren auf die theoretischen und experimentellen Ergebnisse über die Festkörperspektren offener CH_2 -Ketten. So benützen wir Gruppenschwingungen, welche sich bei deren Analyse als brauchbar erwiesen haben. Als Gruppenschwingung jeder Methylengruppe verwenden wir zwei C-H-stretching-, je eine CH_2 -bending-, CH_2 -wagging-, CH_2 -twisting- und CH_2 -rocking-Schwingung (resp. mit $\nu(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\gamma_w(\text{CH}_2)$, $\gamma_t(\text{CH}_2)$ und $\gamma_r(\text{CH}_2)$ bezeichnet)¹⁴). Die Schwingungen des Skeletts werden mit C-C-stretching-, C-C-C-bending- und C-C-C-torsion-Schwingungen approximiert (resp. als N (CC), Δ (CCC) und T (CCCC) bezeichnet).

Bei den offenen Ketten nimmt man (bei nicht allzu grosser Kettenlänge) im festen Zustand eine ebene (alltrans) Zickzack-Konstellation für das Kohlenstoffgerüst an. Alle Kohlenstoffatome befinden sich dann vom Standpunkt der Symmetriegruppe der Molekel aus auf einer Symmetrieebene, d.h. in spezieller Lage. Als Symmetriegruppe werden z. Zt. C_{2h} und C_{2v} (für gerade resp. ungerade Kohlenstoffatomzahl) angenommen. Bei den Ringen mit nicht höherer Symmetrie als C_{2h} oder C_{2v} ist dies nicht mehr der Fall, sodass jede Gruppenschwingung in jeder Spezies enthalten ist. Aus den Normalkoordinaten-Analyse für die geraden Ketten^{8,9,15}) kann deshalb gefolgert werden, dass bei den Ringen alle diese Gruppenschwingungen stark gekoppelt sein werden und demzufolge approximativ keine Normalschwingungen sind; da gegenwärtig keine besseren internen Koordinaten als die oben angegebenen bekannt sind, behalten wir diese bei.

Auf Grund dieser Ueberlegungen erwarten wir die Grundtöne, welche die Gruppenschwingungen mehr oder weniger gut approximieren, in den Frequenzbereichen nach

Tab. 3. Bei den Cyclanonen können nur die Symmetrien C_2 , C_s oder C_1 realisiert werden, somit sind alle Normalschwingungen infrarot-aktiv. Wir geben daher in Tab. 3 nur die Summe der Normalschwingungen, berechnet nach Herzberg¹⁴⁾ an, ohne die Aufteilung auf die Spezies auszuführen. Da hierbei Koinzidenzen von A- und B- resp. von A'- und A''- Grundtönen erlaubt sind, würde eine detaillierte Zuordnung die Zugehörigkeit der Grundtöne zu den genannten Spezies verlangen. Dieses Ziel liess sich nicht erreichen. (Zu einem gewissen Grade könnten hierzu Messungen des Dichroismus der beobachteten Banden herangezogen werden). Da aber angenommen werden darf, dass die Resonanzabstossung der Grundtöne aller in Frage kommenden Spezies zu den gleichen, in Tabelle 3 angegebenen Frequenzregionen führt, kann die Identifizierung der beobachteten Grundtöne mit approximativen Gruppenschwingungen ohne Rücksicht auf die Spezies vorgenommen werden.

Tabelle 3

Gruppen- schwingung	Frequenzbereich /cm	Spezies	berechnete Anzahl Normalschwingungen
δ (CH ₂)	1480...1390	A, B resp. A', A''	n-1
γ_w (CH ₂)	1390...1250	" "	n-1
γ_t (CH ₂)	1240...1140	" "	n-1
N (CC)	1130... 890	" "	n 16)
γ_r (CH ₂)	890... 680	" "	n-1

3.22 CH- und C=O-stretching Regionen

Das Auflösungsvermögen des verwendeten Spektrographen ist für eine Detailuntersuchung der ν (CH)-Schwingungen bei 3000/cm und der ν (C=O)-Schwingungen bei 1750...1700/cm zu gering. Ausserdem müsste die Schichtdicke noch beträchtlich reduziert werden können. Immerhin tritt bei den ν (C=O)-Banden eine auffällig komplizierte Enveloppe zutage.

3.23 CC-stretching-Region

Als Ausgangspunkt für eine versuchsweise Zuordnung im Fingerprintgebiet scheint sich am besten das für die N(CC)-Grundtöne zu erwartende Frequenzband zu eignen. In den Tieftemperaturspektren der Ketone mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen zeigt nämlich diese Region eine auffällige Abgrenzung in Form zweier Gebiete mit

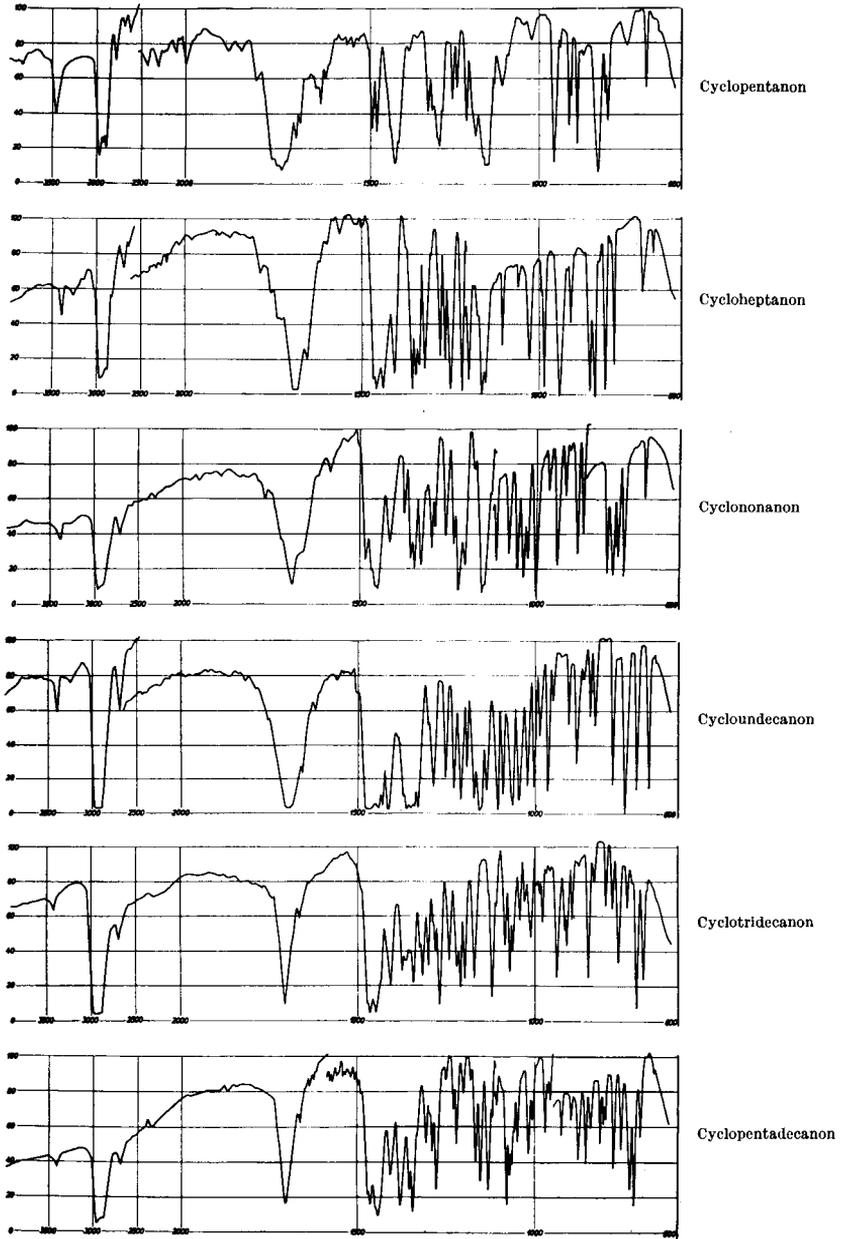


Fig. 15 ungeradzahlige Cyclanone
Tieftemperaturspektren (-180°C)
0,05 mm NaCl-Prisma

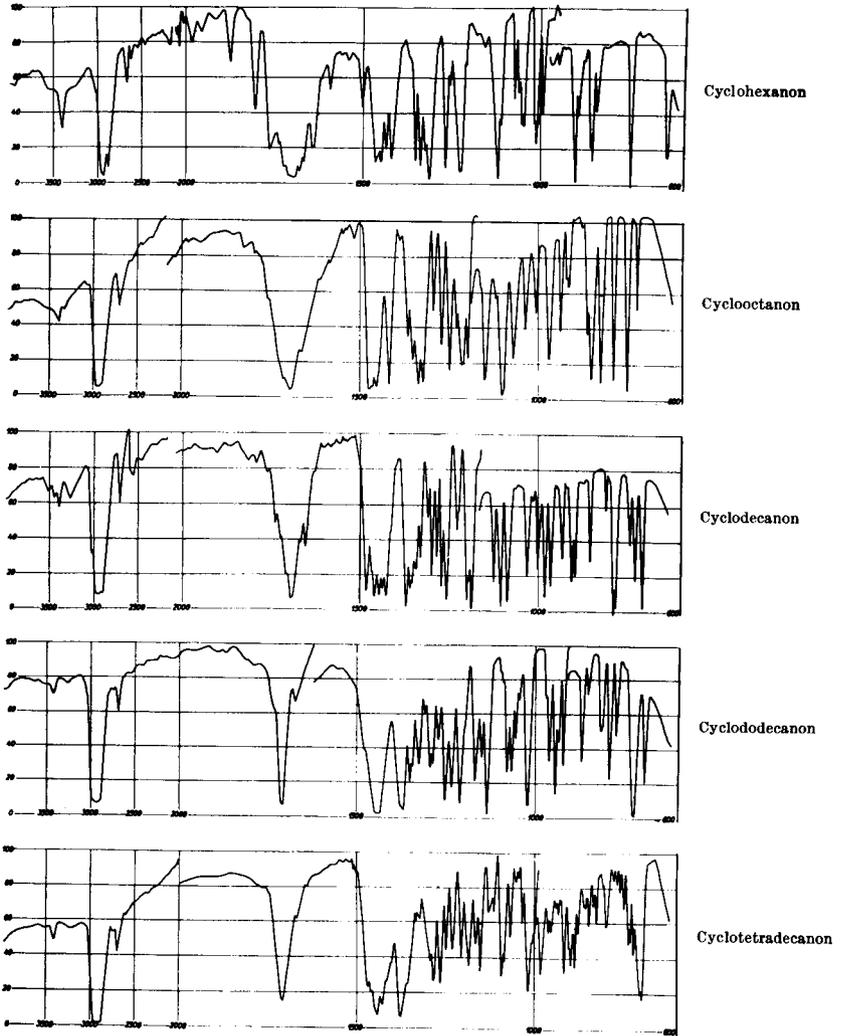


Fig. 16 geradzahlige Cyclanone
Tieftemperaturspektren (-180°C)
0,05 mm NaCl-Prisma

nur schwachen Banden bei 1130...1100 /cm bzw. bei 880...910 /cm. In dem dazwischen gelegenen Frequenzband treten in den Spektren der n-gliedrigen Ketone durchwegs genau n Banden mittlerer bis starker Intensität auf. Es liegt nahe, diese Bandengruppe als N(CC)-Grundtöne anzusprechen.

In den Spektren der geradzahligen Ketten¹⁷⁾ konnten in der N(CC)-region bisher nur wenige Banden zugeordnet werden. Die Mehrzahl der IR.-Absorptionen dieser Gruppenschwingungen in den Kohlenwasserstoffketten scheinen schwach zu sein. Man kann dies anhand eines Molekelmodells in der Terminologie der Bindungsmomente wie folgt interpretieren. Eine reine N(CC)-Gruppenschwingung ist infrarot-inaktiv, da mit der Streckung einer unpolarisierten CC-Bindung keine Änderung des Dipolmomentes verknüpft ist. In den Kohlenwasserstoffen kommt somit die Infrarot-Aktivität der N(CC)-Schwingungen infolge deren (mechanischen) Kopplung an die δ (CH₂), - γ_w (CH₂)- und ev. γ_r (CH₂)-Schwingungen zustande¹⁸⁾. Nimmt man nun an, dass die Existenz einer Ketongruppe in der Molekel influenzierte Dipolmomente in den CC-Bindungen des Ringes zur Folge hat, welche sich mit einer gewissen Fortpflanzungskonstanten fortpflanzen, so werden die N(CC)-Grundtöne auch ohne Wechselwirkung mit andern (aktiven) Grundtönen aktiv¹⁹⁾. Daraus ergibt sich eine zwangslose Erklärung für die relativ hohe Intensität der Banden der N(CC)-Region der Ringe mit n=7 bis 13. Bei den höheren Ringen tritt mit wachsender Zahl eine Annäherung des Verhaltens an die offenen langen Ketten ein; der exponentielle Abfall des influenzierten Dipolmomentes mit wachsendem Abstand von der polarisierenden Gruppe bewirkt, dass bei wachsendem n eine steigende Anzahl von CC-Bindungen praktisch unpolarisiert sind und der Anteil der polarisierten CC-Bindungen an den N(CC)-Normalschwingungen immer weniger in Erscheinung tritt. Die Wahl einer oberen Grenze von 1100 /cm im Mittel für die N(CC)-Region wird auch nahegelegt durch Beobachtungen an den IR.-Spektren der Cyclane²⁰⁾. In diesen fehlt die sehr starke Bandengruppe bei 1130...1160 /cm, die in den Spektren der Cyclanone bereits der γ_t (CH₂)-Region zugeordnet wird²¹⁾.

3.24 CH₂-wagging- und CH₂-twisting-Regionen

Gemäss Tabelle 3 bilden die CH₂twisting- und CH₂-wagging -Regionen den Anschluss an die N(CC)-Region auf der hochfrequenten Seite; es scheint daher angebracht diese Regionen anschliessend zu diskutieren. Die untere Grenze der twisting-Region ist bereits im vorhergehenden Abschnitt festgelegt worden bei ca. 1100 /cm und die obere Grenze der wagging-Region ist durchwegs durch eine markante Lücke in den Spektren bei 1390 /cm gegeben²²⁾. Zur Abgrenzung der wagging- von der twisting-Region kann wiederum das Bindungsmoment-Modell zuhulfe genommen werden. In einem n-gliedrigen Cyclan sind danach n wagging-Banden mit vergleichbarer Inten-

sität zu erwarten. Die Einführung der Ketogruppe dürfte neben der Polarisation der CC-Bindungen ebenfalls eine Polarisation der CH-Bindungen bewirken, die ebenfalls mit wachsendem Abstand von der CO-Gruppe exponentiell abfällt. Die Erhöhung der Bandenintensität durch den Einfluss der CO-Gruppe erfolgt somit sehr einseitig. Wir erwarten demnach in einem n-gliedrigen Cyclanon n-1 CH_2 -wagging-Banden verschiedener Intensität.

Zur Erklärung der Intensität der CH_2 -twisting-Banden müssen wir in unserem Bindungsmoment-Modell eine weitere Annahme machen. Damit überhaupt CH_2 -twisting-Schwingungen aktiv werden, muss (abgesehen von mechanischer Kopplung) eine Komponente des resultierenden Dipolmomentes der CH_2 -Gruppe senkrecht zur Twisting-Achse existieren, was nur durch eine unsymmetrische Polarisation der beiden CH-Bindungen der CH_2 -Gruppe möglich ist. Eine solche Senkrecht-Komponente wird in erster Näherung umso grösser sein, je näher die CH_2 -Gruppe bei der CO-Gruppe liegt und je stärker die Twisting-Achse von der Ebene C=C=O abweicht. Auf Grund dieser Vorstellung folgt eine noch ungleichmässiger Intensitätsverteilung auf die Twisting-Banden der α -ständigen und eventuell noch der β -ständigen CH_2 -Gruppen als bei den N(CC)- und den $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingungen, wobei die Geometrie der Umgebung der CO-Gruppe einen bestimmenden Einfluss besitzt. Obschon die berechnete Anzahl der Banden in der Twisting-Region eines n-gliedrigen Cyclanons n-1 beträgt, lässt sich kaum abschätzen, wieviel davon neben den $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und N(CC)-Banden im Spektrum tatsächlich erkennbar sind.

Beim Vergleich der Tieftemperaturspektren scheint es nun möglich, eine Abgrenzung zwischen CH_2 -wagging- und CH_2 -twisting-Region derart festzulegen, dass die wagging-Region ungefähr n-1 Banden enthält, während der twisting-Region nur noch einzelne oder gar nur eine einzige Bande zugeordnet wird. Die Unsicherheiten dieses empirischen Befundes können auf folgende Gründe zurückgeführt werden: das Bindungsmoment-Modell erlaubt keine quantitative Abschätzung des Einflusses der CO-Gruppe ohne Kenntnis der Geometrie der Molekel; im weiteren ist der Einfluss einer mechanischen Kopplung verschiedener Gruppenschwingungen untereinander ohne detaillierte Rechnung schwer abzuschätzen; schliesslich sind beim Vorliegen der Symmetrie C_s resp. C_2 Koinzidenzen von verschiedenen Gruppenschwingungen möglich.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass ein grosser Einfluss der Geometrie in der Umgebung der CO-Gruppe auf die Twisting-Region zu erwarten ist. Tatsächlich stellen wir beim Vergleich der Spektren fest, dass gerade in diesem Bereich die grössten Änderungen auftreten beim Uebergang von der flüssigen Phase zur Tieftemperaturphase. Ueberdies fällt auf, dass in mehreren Fällen (besonders ungeradzahlige Cyclanone) eine bedeutende Aehnlichkeit in der Struktur und der Intensität besteht zwi-

schen der C=O-stretching- und der CH₂-twisting-Region in den Tieftemperaturspektren.

Die CH₂-wagging-Region der Tieftemperaturspektren ist charakterisiert durch 2 Bandengruppen, die bei den Ringen mit n=6...11 deutlich getrennt sind, während bei den grösseren Ringen diese Aufteilung allmählich verschwindet. Bei den geradzahligen und beim 11-Ring besteht die obere Bandengruppe aus einem geschlossenen Block mit wenig beobachtbaren Aufspaltungen und grösserer Intensität als die zweite Bandengruppe. Bei den übrigen Ringen ist die Intensität ungefähr gleich auf die beiden Bandengruppen verteilt. In allen Fällen sind in diesem Bereich ungefähr n-1 Banden festzustellen, wobei je etwa die Hälfte auf die beiden Bandengruppen entfällt.

3.25 CH₂-bending-Region

Wir ordnen den Frequenzbereich 1480...1390 / cm der CH₂-bending-Region zu²³⁾. Die berechnete Anzahl Banden in diesem Bereich beträgt n-1 für ein n-gliedriges Cyclanon. Die Spektren zeigen für die flüssige Phase (und für Lösungen) im allgemeinen nur etwa drei Banden, erst bei tiefen Temperaturen tritt in den meisten Fällen eine Aufspaltung auf, wobei die berechnete Anzahl Banden in keinem Fall erreicht wird.

Aus Vergleichen mit einzelnen partiell deuterierten Ring-Ketonen wurde der Schluss gezogen, dass jeweils die letzte starke Bande auf der tieferfrequenten Seite den α -ständigen CH₂-Gruppen zuzuordnen ist^{24, 25)}. In den Spektren der Cyclanone mit 6, 7, 8, 9, 11, 13 und 15 Ringgliedern existiert eine solche Bande zwischen 1402 und 1414 / cm, die deutlich von der ganzen Bandengruppe abgetrennt ist, während in den übrigen Fällen alle CH₂-bending-Banden zu einem geschlossenen Block gehören. In der Fig. 17 ist die Frequenzlage dieser speziellen α (CH₂)-Bande als Funktion der Ringgliederzahl aufgetragen. Beim 10-, 12- und 14-Ring liess sich eine den α -CH₂-Gruppen entsprechende Bande nicht mit Sicherheit zuordnen.

3.26 CH₂-rocking-Region

Die CH₂-rocking-Region bildet den Abschluss des Spektrums im Kochsalzgebiet. Die obere Frequenzgrenze bei 890 / cm wurde bei der Diskussion der N(CC)-Region festgelegt; die untere Frequenzgrenze scheint bei 680 / cm zu liegen. Mit Ausnahme des 6-Ringes wurden unterhalb dieser Frequenz im Kochsalzgebiet keine weiteren Banden mehr festgestellt.

In der CH_2 -rocking-Region bestehen gewisse Aehnlichkeiten unter den mittleren Ringen (7, 8, 9, 10, 11-Ring) mit einer mehr oder weniger markanten Vierergruppe als Abschluss auf der tieferfrequenten Seite; bei den grösseren Ringen tritt mit wachsender Zahl n eine Annäherung des Verhaltens an die offenen langen Ketten¹⁷⁾ ein, in dem sich der Schwerpunkt der Bandengruppe bezüglich Intensität bei 700...720 /cm immer stärker ausprägt.

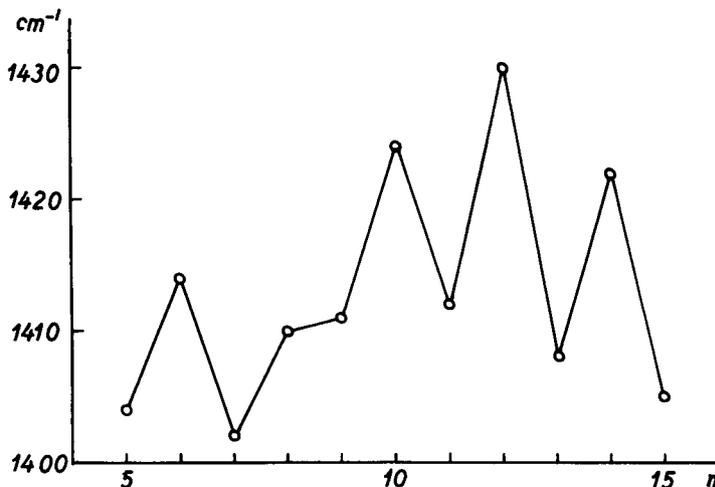


Fig. 17 Bending-Frequenz der CH_2 -Gruppen in α -Stellung zur C=O-Gruppe

3. 27 Uebersicht über die getroffene Zuordnung

In der Tabelle 4 ist die Abgrenzung der Frequenzbereiche der Gruppenschwingungen für die einzelnen Cyclanone im Detail dargestellt und in der Tabelle 5 sind die genauen Frequenzen der bedeutenden Banden in den Tieftemperaturspektren für den Bereich von 1500...650 /cm aufgeführt und den entsprechenden Gruppenschwingungen zugeordnet. Da das Cyclopentanon auf Grund seiner Geometrie einen ganz speziellen Fall in dieser homologen Reihe darstellt, wurde vorläufig von einer analogen Zuordnung der Banden abgesehen.

Tabelle 4

Einteilung in Regionen der Gruppenschwingungen

n	$\delta(\text{CH}_2)$	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	$\gamma_t(\text{CH}_2)$	N(CC).....	$\gamma_r(\text{CH}_2)$...
5					
6	..1375.....1200.....1085.....920.....630 /cm
7	1385	1180	1110	880	670
8	1390	1175	1125	890	705
9	1385	1185	1090	900	680
10	1390	1210	1150	880	685
11	1395	1190	1125	925	665
12	1400	1185	1105	900	680
13	1390	1185	1100	860	680
14	1390	1215	1105	870	670
15	1390	1195	1100	870	680
Mittel	1390....1190....1100.....890.....680

3.3 Allgemeiner Vergleich der Tieftemperaturspektren

Die Cyclanone unterscheiden sich von den Cyclanen²⁰⁾ dadurch, dass sie in den Tieftemperaturspektren im Bereich von 1500...650 /cm durchwegs viele und starke Banden aufweisen, wobei die Bandenzahl mit zunehmender Ringgrösse nicht wesentlich ansteigt. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu erfassen, wurde eine Zählung der Banden vorgenommen im Bereich von 1390...630 /cm, welcher nach unserer Zuordnung die folgenden Gruppenschwingungen enthält: $\gamma_w(\text{CH}_2)$, $\gamma_t(\text{CH}_2)$, N(CC) und $\gamma_r(\text{CH}_2)$. Als Kriterium für die Erkennbarkeit einer Bande wurde festgelegt, dass sie mindestens die Höhe des p-t-p noise level²⁶⁾ erreichen muss. Als Vergleichsmass für die Bandenzahl wurde die Anzahl Normalschwingungen für diese Schwingungsformen berechnet. Wir bemerken dazu, dass für die möglichen Symmetrieklassen C_1 , C_s oder C_2 alle Spezies IR-aktiv sind. Die derart berechnete Bandenzahl ist in Fig. 18 als Funktion der Ringgliederzahl dargestellt und führt in dem gewählten Koordinatensystem zu einer Geraden mit der Steigung 4 Banden/Ringglied. Die Mittelwerte der Bandenzahlen aus mehreren Zählungen sind in der Fig. 18 als Kreise dargestellt, deren Radius ein Mass für die Streuung darstellt (mittlerer Fehler der Einzelmessung bei Zählung durch 3 unabhängige Experimentatoren.) Wie die

Tabelle 5 Genaue Frequenzen der wichtigen Banden der Tieftemperaturspektren
1500...650 /cm

<u>n</u>	<u>15</u>	<u>14</u>	<u>13</u>	<u>12</u>	<u>11</u>	<u>10</u>	<u>9</u>	<u>8</u>	<u>7</u>	<u>6</u>	
$\delta(\text{CH}_2)$	1469s	1462vs	1462vs	1430vs	1466vs	1477s	1478s	1468vs	1459s	1495s	
	1460vs	1455s	1444vs		1440vs	1456s	1450vs	1446vs	1452vs	1459s	
	1440vs	1436vs	1431sh		1428vs	1444s	1411m	1410s	1433vs	1453s	
	1405s	1422s	1408s		1412s	1434s			1402s	1443s	
		1410sh				1424s				1430s	
	1397sh									1414s	
$\gamma_w(\text{CH}_2)$	1379vs	1372vs	1372m	1364vs	1373sh	1368s	1371m	1359s	1352s	1349s	
	1354s	1332vw	1360m	1346vs	1362vs	1359s	1354s	1344s	1342s	1334s	
	1344s	1320vw	1339s	1339sh	1341s	1353sh	1343s	1330s	1332s	1322w	
	1307m	1290m	1323sh	1321m	1331s	1343m	1323s	1315s	1317s	1309s	
	1290m	1282s	1314s	1305w	1304sh	1331m	1294s	1288m	1273s	1264s	
	1277s	1261s	1298s	1290m	1288s	1310m	1284m	1266s	1260s	1252sh	
	1250w	1245s	1278m	1282m	1254m	1299s	1254s	1243s	1244s	1221s	
	1228w	1227s	1266s	1268w	1229m	1285m	1230s	1224m	1212s		
	1220m		1239s	1247s	1211s	1271s	1216s	1208s	1193s		
	1202w		1219s	1230s	1194m	1255s	1201s	1193s			
			1208s	1207s		1230m					
			1196s			1223sh					
	$\gamma_t(\text{CH}_2)$	1182w	1205s	1171s	1166s	1175s	1200s	1174vw	1147s	1157s	1155vw
		1167s	1183s	1121s	1148m	1159vs	1194sh	1153vs		1147s	1118s
1154s		1164m	1110sh	1131s	1140m	1186s	1147sh			1109w	
1133s		1152s					1138sh				
1122w		1128m					1113s				
1109w		1114m									
N(CC)	1081s	1092s	1085m	1077s	1109s	1125s	1077s	1116sh	1100m	1073m	
	1071s	1084s	1070s	1064s	1093m	1106s	1055s	1096vs	1056w	1060w	
	1065w	1069m	1062m	1053m	1066s	1086s	1037s	1067s	1022s	1053s	
	1060w	1040w	1043w	1043w	1048s	1032s	1023m	1033m	990sh	1047s	
	1050m	1034m	1028w	1019s	1024m	1003s	1001s	1009m	983s	1018sh	
	1017m	1018s	1011m	968sh	1004s	981s	963m	966s	938s	1012s	
	1008w	1001w	987w	958s	989m	966s	941s	934m	908m	994s	
	971m	983s	979m	943s	967s	934m	918m	917m		949vw	
	963w	962w	938s	933m	952m	908s		912m			
	956w	954w	917m	919s		897s					
	926w	933w	911m								
	899w	917m	896m								
	880m	900m	875vw								
		887m									
		878w									
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	858m	856vw	852s	868s	910m	856m	885s	861s	856s	902s	
	846w	849w	835w	851w	888m	813w	870m	849s	842s	894m	
	819m	836w	804m	815m	869w	792s	804s	824s	814s	861m	
	810w	828w	786m	810sh	851m	786s	788s	790s	789s	854s	
	804w	800m	769s	792s	837m	744m	773s	752s	708m	844sh	
	782s	779w	744m	744m	789s	730s	757s	723m	680w	840m	
	760m	770w	719s	725vs	751s	709s	697m			748s	
	737s	762w	700s	695s	720s					646s	
	724s	751w			685s						
	707m	738m									
		733m									
		723m									
		707s									
		700s									

(vs= sehr stark, s= stark, m= mittelstark,
w= schwach, vw= sehr schwach, sh= Schulter)

Fig. 18 zeigt, entsprechen die Zählresultate für die Ringe mit $n=8 \dots 11$ den Erwartungen, während die kleineren Ringe zuviel und die grösseren Ringe zu wenig Banden aufweisen. Es muss berücksichtigt werden, dass bei den grösseren Ringen das Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht mehr genügt, um alle Grundtöne aufzulösen. Andererseits wird bei den kleineren Ringen eine grosse Zahl von Summen-, Differenz- und Obertönen im Spektrum beobachtbar. Wenn wir nämlich annehmen, dass die Dichte bei -180°C für alle Cyclanone ungefähr gleich ist (bei 20° betragen sie durchwegs ca. $0,95 \text{ gr/cm}^3$), so ändert sich unter unseren Versuchsbedingungen (konstante Schichtdicke) die molare Schichtdicke der Präparate umgekehrt proportional zu den Molekulargewichten, d. h. ca. um den Faktor 3 zwischen den Ringen mit $n=5 \dots 15$.

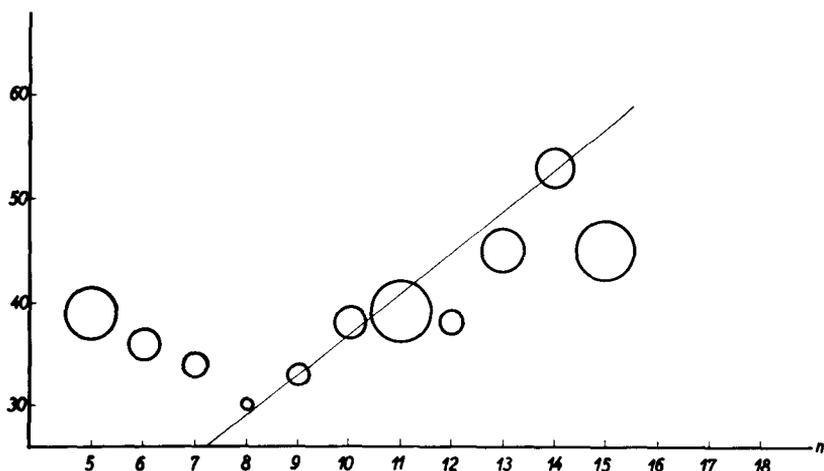


Fig. 18: Anzahl der Infrarot-Banden im Bereich von $1390 \dots 650 \text{ /cm}$

Abschliessend sei noch erwähnt, dass bei den tiefen überhaupt möglichen Symmetrien auf Grund der Bandenzahlen natürlich kein Entscheid über die vorliegende Symmetrie (C_5 oder C_2) gefällt werden kann. Andererseits aber sind aus den Spektren der Tieftemperaturphasen doch einige Hinweise zu entnehmen, die die aus Modellbetrachtungen stammende Vermutung stützen, dass für die ungeradzahigen Ringe die Symmetrie C_2 und für die geradzahigen Ringe C_5 wahrscheinlicher ist. Da aber neben einigen Regelmässigkeiten in der homologen Reihe ganz ausgeprägte Individualitäten anzutreffen sind, genügen die heute bekannten Daten nicht für eine Beurteilung des geometrischen Aufbaus der Cyclanone in fester Phase. Für die wahrscheinlich aus mehreren Konstellationen bestehende flüssige Phase trifft dies erst recht zu.

4. DETAILAUFNAHMEN IN TETRACHLORKOHLLENSTOFF-LÖSUNGEN

Es wurde bereits darauf hingewiesen (Abschnitt 3.22), dass die C=O- und CH-stretching-Banden in den erhaltenen Flüssigkeits- und Festkörper-Spektren aus technischen Gründen für eine Diskussion ungeeignet sind. Die Untersuchung dieser Region an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff sind jedoch nicht als Ersatz dafür gedacht, sondern sollen einen Vergleich mit bekannten Daten der Infrarot-Spektroskopie (Frequenz, Intensität, Bandenveloppe) ermöglichen. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und sind daher eher als die Tieftemperatur-Spektren zu einer Diskussion im Zusammenhang mit den verschiedenen Studien über Reaktionskinetik usw. geeignet.

4.1 Frequenzen der CH-stretching-Region

Als Diskussionsbasis wählen wir auch hier die Spektren der langen Kohlenwasserstoff-Ketten²³⁾. In diesen werden einer CH₂-Gruppe zwei stretching-Banden zugeordnet: eine symmetrische bei 2853 /cm $\nu_s(\text{CH}_2)$ und eine asymmetrische bei 2926 /cm $\nu_a(\text{CH}_2)$. Bei der Einführung einer Carbonylgruppe wird diese Zuordnung allerdings in Frage gestellt²⁷⁾, indem z.B. beim Diäthylketon nur eine Bande der CH₂-Gruppe zugordnet werden kann. Ähnliche Schwierigkeiten treten auch auf in Bezug auf die Bandenintensitäten, indem die Einführung einer Carbonylgruppe die Verhältnisse unübersichtlich macht²⁴⁾.

Im Falle der Cyclanone (vergleiche Figur 19 und Tabelle 6) stellen wir besonders bei den mittleren Ringen eine komplizierte Enveloppe der CH-stretching-Bande fest. Immerhin ist eindeutig ein Zweig mit grosser Intensität zu erkennen, dessen Frequenz von 2969 /cm (5-Ring) über 2941 (6-Ring) auf 2933 (7-Ring) abfällt und dann im wesentlichen konstant bleibt. Dieser Zweig entspricht am ehesten der Bande, die bei den Kohlenwasserstoff-Ketten als $\nu_a(\text{CH}_2)$ angesprochen wird, jedoch weisen die Schultern und die ausgesprochen grosse Halbwertsbreite auf eine komplizierte Struktur hin. Ein zweiter Zweig, der ungefähr der $\nu_s(\text{CH}_2)$ der Kohlenwasserstoff-Ketten entspricht, besteht im wesentlichen aus zwei mehr oder weniger deutlich getrennten Banden, die einen ähnlichen Frequenzverlauf als Funktion der Ringgliederzahl aufweisen: starker Abfall von 2885, 2875 /cm (5-Ring), über 2868, 2858 (6-Ring) auf 2862, 2855 (7-Ring) und dann geringe Schwankungen bis zum 14-Ring: 2863, 2855 und 15-Ring: 2860, 2857 /cm. Die höher-frequente Bande besitzt dabei grössere

Intensität. Die im Bereich der mittleren Ringe auftretenden Unregelmässigkeiten können am ehesten charakterisiert werden durch eine Vergrösserung des Frequenzabstandes der beiden Banden, wobei beim 8, 9 und 10-Ring noch eine dritte Bande bei ca. 2878 /cm neu hinzutritt.

Da eine Intensitäts-Messung der einzelnen Banden dieser Region unter diesen Umständen nicht durchführbar ist, kann sich eine Interpretation der Resultate nur auf die Frequenzmessung stützen. Während sich der starke Frequenzabfall vom 5-Ring zum 7-Ring weitgehend durch die Aufhebung der klassischen Ringspannung erklären lässt²³⁾, muss für die Diskussion der grösseren Ringe eine Mehrzahl von Effekten in Betracht gezogen werden, z. B. Konstellationseffekte (Pitzer-strain), Sonderstellung der CH₂-Gruppen in α -Stellung zur CO-Gruppe, Obertöne der bending-Region und Kopplung der Schwingungen. Aus Messungen an einzelnen partiell deuterierten Ketonen scheint hervorzugehen, dass die α -ständigen CH₂-Gruppen wesentlich zu der komplizierten Struktur beitragen, sie jedoch nicht vollständig erklären lassen. Die Grösse des Einflusses der übrigen Faktoren kann vorderhand nicht abgeschätzt werden.

Tabelle 6

ν (CH)-Frequenzen der Cyclanone in CCl₄-Lösung

n	Frequenzen /cm			
5	2969 (2947)		2885	(2875)
6	2941		2868	2858
7	2933		(2862)	2855
8	(2950) 2933	2878	2860	
9	(2962) 2931	2878	2864	2854
10	2931	2876		2851
11	2933		2866	2853
12	2934		2868	2853
13	2935		2865	2855
14	2834		2863	(2855)
15	2932		2860	(2857)

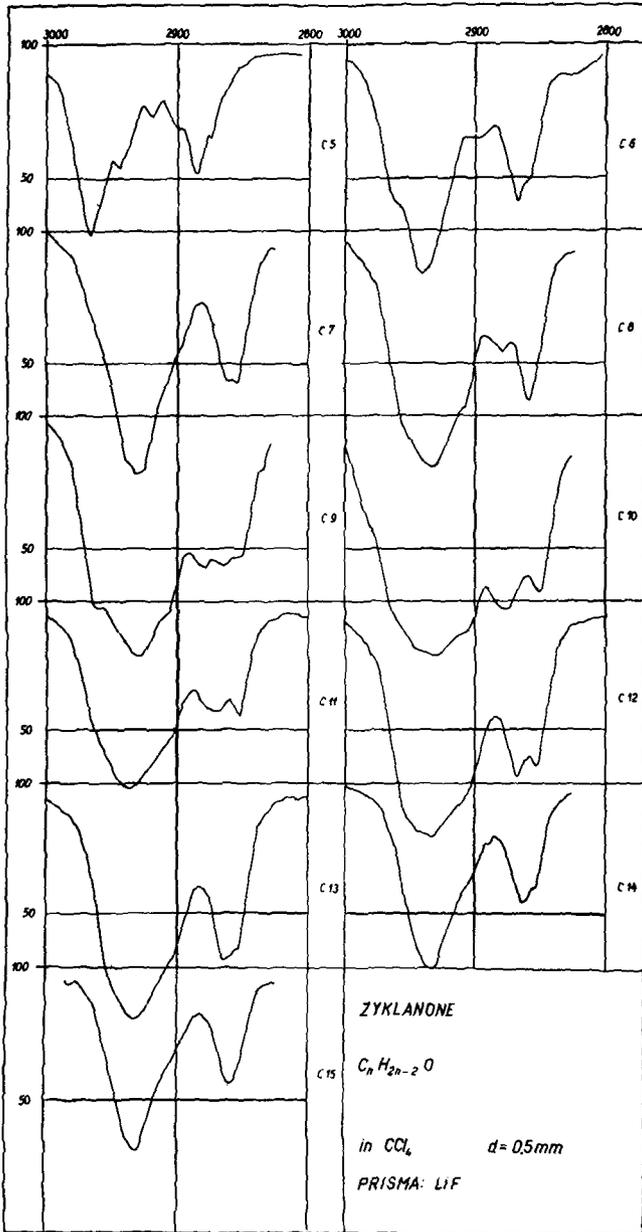


Fig. 19: CH-stretching-Banden

4.2 Intensität und Frequenz der C=O-stretching-Bande

Messungen des elektrischen Dipolmomentes von Cyclanonen von Günthard und Gäumann⁴⁾ ergaben eine deutliche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Danach durchläuft das Dipolmoment dieser Molekeln in benzolischer Lösung beim Cyclohexanon ein Maximum von 3,08 D, beträgt fast gleichviel für Cycloheptanon und fällt dann ab, um beim Cyclodecanon den im wesentlichen konstanten Wert von ca. 2,75 D (entsprechend den aliphatischen gesättigten Ketonen) zu erreichen. Dieser Verlauf schien sich bisher nicht durch eine einfache elektrostatische Theorie der Influenz durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung erklären zu lassen²⁸⁾. Da das Dipolmoment der Cyclanone der ganzen Molekel zuzuordnen ist, diese aber besonders bei den grösseren Ringen viele Konstellationen zeigen können, wäre es von Interesse, das elektrische Dipolmoment der CO-Gruppe selber zu kennen. Eine Möglichkeit hiezu bietet, wenn auch in beschränktem Masse, die Messung der Intensität der Absorption im Infrarot bei $6\ \mu$ und ihrer Obertöne. Allerdings lässt sich hieraus nur die absolute Grösse der Ableitung der Funktion $\mu = \mu(r)$, das heisst der Abhängigkeit des Moments der CO-Gruppe vom Kernabstand bestimmen²⁹⁾.

Unsere Messungen beschränken sich vorläufig auf den Grundton der ν (CO)-Schwingung. Nach der Methode mit praktischer Extrapolation der Bandenfläche (vgl. experimenteller Teil) wurden die in Fig. 20 und Tab. 7 aufgeführten Werte für den integrierten Absorptionskoeffizienten A erhalten. Dessen Abhängigkeit von der Zahl der Ringglieder besteht in einem nahezu linearen Abfall vom 5-Ring bis zum 11-Ring; nach einem leichten Anstieg bis zum 13-Ring scheint A ungefähr konstant zu bleiben. Da A mit dem schwingenden elektrischen Dipolmoment \bar{p} direkt zusammenhängt:

$$A = (\pi N/3c) \left| \frac{d\bar{p}}{dQ} \right|^2$$

darf man aus der Abhängigkeit des statischen und schwingenden Dipolmoments von der Ringgliederzahl auf eine bemerkenswerte Abhängigkeit der ganzen Kurve $\bar{p} = \bar{p}(r)$ von der Ringgrösse schliessen.

In Uebereinstimmung mit zahlreichen anderen Messungen fällt die Frequenz der ν (C=O)-Bande von 1751 /cm beim 5-Ring rasch auf 1706 /cm beim 7-Ring, durchläuft beim 8- und 10-Ring ein flaches Minimum und scheint dann wieder auf den bei aliphatischen Ketonen gefundenen Wert zu steigen. Dieser Frequenzverlauf lässt sich auf Grund der heutigen Kenntnisse nicht einwandfrei erklären. Während die hohe Frequenz des 5-Rings sicher mit der klassischen Ringspannung zusammenhängt³²⁾, wurden verschiedene Vorschläge^{7, 33)} gemacht zur Erklärung der relativ niedrigen Frequenzen zwischen 7- und 11-Ring (endocyclische Ketogruppe, Wasser-

stoffbrücken, Pitzerstrain etc.). Auf Grund einer theoretischen Untersuchung von Halford³⁴⁾ neigen wir zur Ansicht, dass die durch den Pitzerstrain erzwungene Geometrie der Umgebung der Ketogruppe die Frequenz stark beeinflusst.

Tabelle 7

Cyclanone: Dipolmoment μ in Benzol-Lösung;

Frequenz ν_o , Halbwertsbreite h und integrierter Absorptionskoeffizient

A der C=O-stretching-Bande.

n	$\mu(D)$	$\nu_o(/cm)$	$h (/cm)$	A ($\frac{lt}{mMol\ cm^2}$)
4	2,76	1775		
5	2,86	1751	14,7	28,9
6	3,08	1718	17,9	25,4
7	3,04	1706	12,6	21,8
8	2,93	1704	17,3	20,9
9	2,82	1703	14,2	17,4
10	2,72	1705	16,0	16,6
11		1711	12,5	14,7
12	2,72	1713	9,1	16,5
13	2,73	1713	10,3	17,1
14	2,71	1714	13,7	16,5
15		1715	14,6	16,7

Sehr auffällig ist, dass die Halbwertsbreite der Ketonbande in Abhängigkeit von der Ringgröße bis und mit dem 10-Ring ein oszillierendes Verhalten zeigt und für ungeradzahlige Ringe erheblich kleiner ist als für die darauffolgenden geradzahligen. Die Bandenveloppe weicht für $n < 12$ bei den geradzahligen wesentlich stärker von der Lorentzform ab als bei den ungeradzahligen. Beim 12-Ring-keton fällt dann die Halbwertsbreite plötzlich auf den kleinsten in der Cyclanonreihe bisher beobachteten Wert ab, um sodann für höhere Glieder in raschem Anstieg schliesslich wieder ähnliche Werte wie bei den kleineren Ringen zu erreichen.

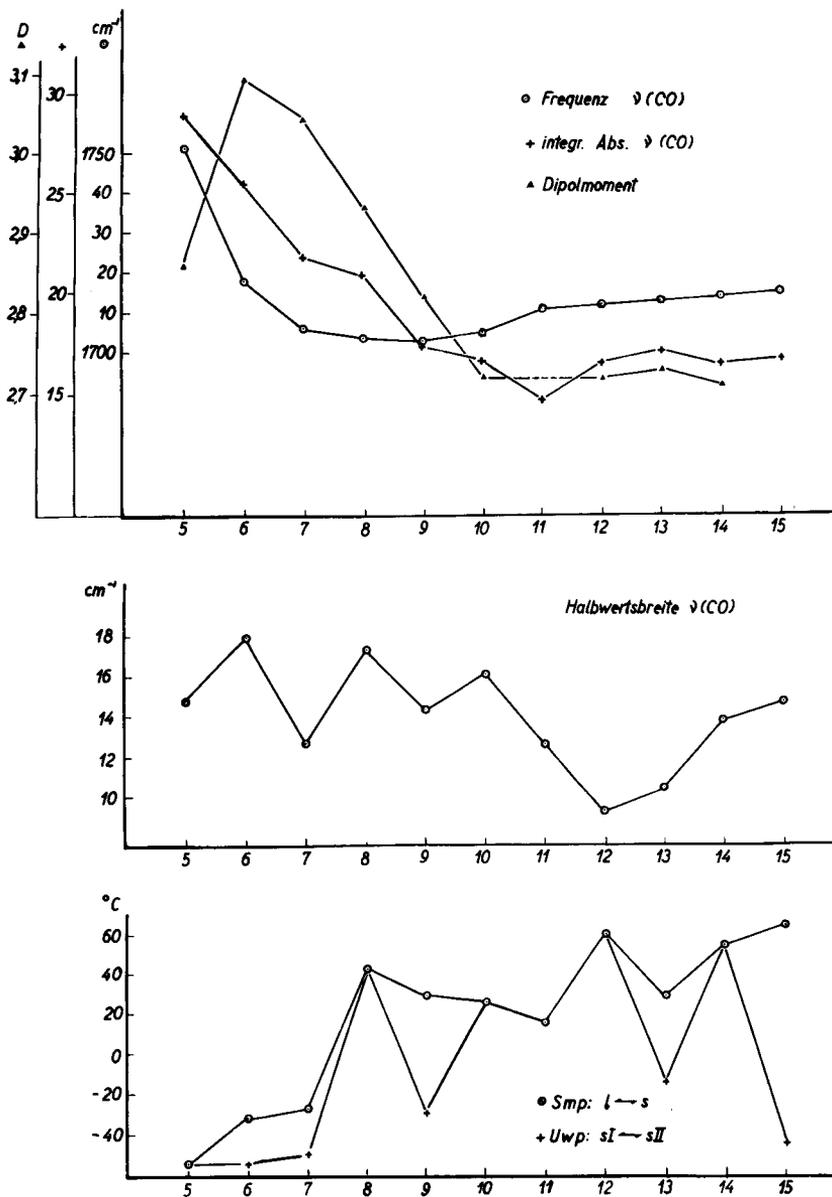


Fig. 20: Dipolmoment der Cyclanone, integrierter Absorptionskoeffizient, Frequenz und Halbwertsbreite der ν (C=O)-Bande und Schmelz- und Umwandlungspunkte der Cyclanone.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Substanzen

Die untersuchten Ringketone $(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CO}$ sind in der Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

n	Cyclanon	M	Smp. °C	Bemerkungen
5	Cyclopentanon	84,11	-54,5	35)
6	Cyclohexanon	98,14	-32	35)
7	Cycloheptanon	112,17	-21	35)
8	Cyclooctanon	126,19	+42	36)
9	Cyclononanon	140,22	27	35)
10	Cyclodecanon	154,24	25	37)
11	Cycloundecanon	168,27	15	36)
12	Cyclododecanon	182,30	59	36)
13	Cyclotridecanon	196,32	27	36)
14	Cyclotetradecanon	210,35	53	36)
15	Cyclopentadecanon	224,37	63	38)

5.2 Präparations- und Aufnahmetechnik für Flüssigkeits- und Festkörper-Spektren

5.21 Spektrograph

Alle Aufnahmen erfolgten auf einem Perkin-Elmer double beam IR.-Spektrographen Modell 21 mit NaCl-Prisma und linearer Wellenzahl-Einteilung. Es wurden folgende Einstellungen gewählt.

Spaltprogramm 927: spektrale Halbwertsbreite:

20 /cm bei 4000 /cm

8 2000

3 1000

Response: 1

Source: 0,35...0,4 Amp.

Suppression: 1

Gain: 6,5...7 Skt.

Aufnahmegeschwindigkeit: 10...80 /cm /Min

Die Eichung der Frequenzskala erfolgte mit Ammoniakgas und atmosphärischem Wasserdampf.

5.22 Zelle für den Temperaturbereich +100...-180° C

Die verwendete Einrichtung wurde konstruiert⁴³⁾ für Messungen bei tiefen Temperaturen (vgl. Fig. 21). Sie besteht aus einer speziellen Flüssigkeitszelle (Z), die über einen Kupferbolzen (B) von 15 mm Durchmesser an einem metallischen Dewargefäß (D) befestigt ist. Die untere Hälfte dieses Dewargefäßes mit der Zelle ist in einen evakuierbaren Topf (T) eingeschlossen, der auf der Höhe der Flüssigkeitszelle zwei Kochsalzfenster (F) besitzt. Die eigentliche Substanzzelle besteht aus den folgenden Teilen. Der Hohlzylinder (Z) aus Kupfer (55 mm Innendurchmesser, 8 mm Wandstärke, 30 mm Höhe) ist auf der einen Seite (Monochromatorseite) durch einen Boden bis auf ein Fenster von 15/30 mm abgeschlossen. Dieser Zylinder (Z) enthält die beiden Kochsalzplatten mit dazwischenliegender Trennfolie (Spacer), die den Plattenabstand fixiert. Das ganze Plattenpaket (P) wird durch ein ringförmiges Einsatzstück (E) (ebenfalls aus Kupfer) im Zylinder (Z) festgehalten. Das Einsatzstück ist in den Zylinder eingepasst und ermöglicht eine Pressung des Plattenpaketes mit Hilfe von 4 Schrauben. Der Innenraum der Zelle ist durch drei O-Ringe (O) (Edwards Vacuum-O-Rings) vakuumdicht abgeschlossen (je ein O-Ring Plattenpaket/Zylinder, Plattenpaket/Einsatzstück, Einsatzstück/Zylinder). Zur Einfüllung der Substanz in flüssigem Zustand sind in den Boden des Zylinders (Z) zwei Stahlkapillaren (1 mm Innendurchmesser) eingelötet, die durch den durchbohrten O-Ring (O') führen. Sie münden in die beiden Bohrungen der monochromatorseitigen Kochsalzplatte. Diese beiden Stahlkapillaren können auf der Aussenseite der Zelle vakuumdicht entweder abgeschlossen oder mit Verlängerungen (K) gekuppelt werden, die durch den Deckel des Vakuumtopfes (T) führen. Das Dewargefäß (D) besteht aus einem doppelwandigen Rohr; das innere ist unten abgeschlossen durch einen Kupferboden, das äussere ist in halber Höhe mit dem Deckel des Vakuumtopfes verschweisst. Dieser Deckel besitzt Durchführungen (H) für die Einfüllröhrchen, Heiz- und Thermoelement-Leitungen. Der Vakuumtopf ist über eine Vakuumkupplung (V), Metallschlauch, Ausfriergefäß und Manometer mit einer Hochvakuumpumpe verbunden (Betriebsvakuum der Anlage ca. 0,005 mm Hg).

5.23 Heizung, Kühlung und Temperaturmessung

Die Heizung der Zelle erfolgt im offenen oder abgeschlossenen System elektrisch mit Hilfe von Heizwicklungen auf dem Verbindungsbolzen (B) zwischen Dewargefäß und Zelle. Bei Temperaturen über 20° C ist es natürlich zweckmässig, die Zelle ohne Vakuumtopf zu verwenden.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels Thermoelementen und Kompensator (Vergleichslötstelle 0°C). Es wurde je ein Thermoelement in eine feine Bohrung des Kupferblocks (Z) und des Einsatzstückes (E) gesteckt. Die derart gemessenen Temperaturen gelten daher für den Kupferblock und nur dann auch für die Substanz der Zelle, wenn die Temperatur über eine längere Zeit konstant gehalten wird oder sehr langsam und stetig variiert wird. Die erreichbare Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt $\pm 3^{\circ}\text{C}$ bei Temperaturgradienten von max. $1^{\circ}\text{C}/\text{Min}$.

5.24 Herstellung von Tieftemperaturpräparaten

Tieftemperaturpräparate müssen einerseits homogen temperiert (keine unterkühlten Bezirke etc.) und andererseits möglichst transparent und von gleichmässiger Schichtdicke (ohne Löcher oder Risse) sein. Die erste Forderung lässt sich erfüllen durch langsame Abkühlung. Es wurde festgestellt, dass durch die grosse Wärmekapazität des Kupferblockes und durch den langsamen Wärmeübergang Kupfer/Kochsalz diese Forderung weitgehend von selbst erfüllt ist. Immerhin konnten Unterkühlungen beim Schmelzpunkt und beim Umwandlungspunkt festgestellt werden. Die Herstellung von möglichst transparenten Präparaten ohne Risse war dagegen besonders bei Substanzen mit zwei festen Phasen (sI, sII) äusserst schwierig und es konnte keine allgemein gültige Regel zur Erreichung dieses Zieles gefunden werden. Es wurde nur festgestellt, dass nach mehrmaliger Abkühlung des gleichen Präparates aus der flüssigen Phase bis unter -100°C die Transparenz des Tieftemperaturpräparates meistens wesentlich anstieg. Im Gegensatz dazu ergab das Tempern von Tieftemperaturphasen immer Präparate mit zu geringer Transparenz für spektroskopische Zwecke.

Die Herstellung der Tieftemperaturpräparate erfolgte, ausgehend von Zimmertemperatur, durch direkte Abkühlung mit flüssiger Luft. Wenn der Kupferblock -180°C erreicht hatte, wurde vor der Aufnahme des Spektrums mindestens noch eine halbe Stunde abgewartet. Einzelne Präparate wurden etappenweise abgekühlt (Kühlthermostat, Kohlensäureschnee, flüssige Luft), ohne dass Unterschiede in den Spektren bei -180°C festzustellen waren.

5.25 Normaltemperaturaufnahmen

Die Aufnahme der Spektren bei $+20^{\circ}\text{C}$ und höher erfolgte unter den üblichen Bedingungen mit der Tieftemperaturzelle ohne Vakuumtopf. Aufnahmegeschwindig-

keit: 50...60 /cm /Min (je nach Transmission des Präparates).

5.26 Tieftemperaturaufnahmen

Da die Tieftemperaturpräparate immer grosse Reflexions- und Streulicht-Verluste ergaben, musste der Vergleichsstrahl mit Hilfe von Filtern aus Broncedrahtnetzen ($T = 30 \dots 90 \%$) ebenfalls geschwächt werden. Da die Streulichtverluste von der Lichtwellenlänge abhängen (grosse Verluste auf der kurzwelligen Seite), mussten diese Filter während der Aufnahme mehrmals gewechselt werden. (In den Figuren sind die Spektren an diesen Stellen jeweils unterbrochen). Für die Aufnahme der Spektren bei tiefen Temperaturen wurden Verstärkung, Spaltprogramm, Response und Suppression wie für die Normaltemperaturaufnahmen beibehalten, es war somit notwendig, die Aufnahmegeschwindigkeit wesentlich herabzusetzen; diese betrug jeweils ca. 10...20 /cm /Min (ca. 2 Stunden Aufnahmedauer für das ganze Spektrum). Die Eichung der Frequenzskala erfolgte wie bei den Normaltemperaturaufnahmen. Die Kompensation der Absorption durch Luftfeuchtigkeit und Kohlendioxyd wurde durch die kurze Strecke im evakuierten Topf nicht gestört.

5.27 Aufnahmen zur Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungspunkt

Bei der Abkühlung der Substanzen konnte jeweils die ungefähre Lage von Schmelz- und Umwandlungspunkt festgestellt werden. Zur genaueren Ermittlung wurden die Präparate nach Verbrauch oder Entfernung des Kühlmittels ohne Heizung langsam erwärmt ($1/4 \dots 1^\circ /\text{Min}$) und in einem ausgewählten Bereich des Spektrums kontinuierlich spektroskopiert (cycling-program). Die Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde für jede Substanz mindestens zweimal durchgeführt und ergab gute Uebereinstimmung der Resultate. Die spektroskopischen Versuchsbedingungen entsprachen denjenigen für die Tieftemperaturaufnahmen.

5.3 Frequenzmessung im CH-stretching-Bereich

5.31 Spektrograph

Die Aufnahmen erfolgten auf einem Perkin-Elmer single beam IR.-Spektrographen Modell 12C mit LiF-Prisma bei einer Spaltbreite von 0,040 mm, was einer spektralen Halbwertsbreite von ca. 3 /cm entspricht.

Aufnahmebereich:	2800...3000 /cm
Aufnahmegeschwindigkeit:	ca. 15 /cm /Min
Eichung:	mit HCl-Gas

5.32 Aufnahmetechnik

Lösungsmittel: CCl_4 , Baker chemical reagent cp grade, $K_p = 76,1...76,5^\circ$,
Dichte: 1,589 g/ccm (25°).

Jede Substanz wurde in 2 verschiedenen Konzentrationen mit einer Schichtdicke von 0,05 cm aufgenommen.

5.4 Intensitätsmessung an der ν (C=O)-Bande

5.41 Messgeräte und Arbeitsbedingungen

Spektrograph: Die Bestimmung der integrierten Absorptionskoeffizienten wurde auf einem Perkin-Elmer Doppelstrahl-Infrarotspektrographen (Modell 21) mit Kochsalz-Optik unter folgenden Arbeitsbedingungen durchgeführt:

Lichtquelle (Nernst)	: 0,35...0,40 Amp. Betriebsstrom
Spaltprogramm	: PE - Einstellung 906 ³⁹⁾
Verstärkung	: ca. 6,5 Skt.
Response : 1/1	Rauschpegel: ca. 1 % (Transmissionsskala)
Aufnahmegeschwindigkeit:	: 15...20 /cm /Min
Suppression	: 2
Abszisse	: lineare Frequenzskala 1 /cm /mm
Ordinate	: Transmission, 100 % = ca. 200 mm

Die Schichtdicke l wurde auf demselben Spektrographen mittels Interferenzstreifen gemessen ($l = 0,0519$ cm).

Versuchsschema für die Messungen: Lösungsmittel: vgl. 5.32. Für jede Substanz wurden zwei dreistufige Konzentrationsreihen aus zwei Stammlösungen von 10...40 mg Substanz auf 5 ccm Lösung hergestellt. Die Konzentrationen der beiden Reihen wurden so festgelegt, dass das Transmissionsminimum der CO-Bande zwischen 25 und 70 % zu liegen kam; es waren dazu Konzentrationen zwischen 7 und 38 mMol/l erforderlich. Zum Studium der statistischen Fehler beim Herstellen der Lösungen, Einfüllen in die Zelle etc. wurde jede Lösung jeder Konzentrationsreihe zweimal eingefüllt und spektroskopiert. Zu jeder zweiten Aufnahme wurde die 100 % Tr.-Linie (base line) mit reinem Lösungsmittel aufgenommen, ausserdem wurde zwischen den Messungen die Frequenzskala mittels der atmosphärischen Wasserbanden geeicht.

5.42 Auswerteverfahren

Diese stützen sich auf eine Arbeit von D. A. Ramsay⁴⁰⁾; es wurden dabei folgende Methoden ausgewählt:

5.421 Messung der Absorptionsbandenfläche mit praktischer Extrapolation (Method of absorption areas). Das Prinzip wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$A = \int_0^{\infty} \alpha d\tilde{\nu} = \lim_{cl \rightarrow 0} A'/cl \quad \text{wobei} \quad A' = \int_0^{\infty} (1-T') d\tilde{\nu}$$

A : integrierter Absorptionskoeffizient

α : Absorptionskoeffizient

A' : Bandenfläche

c : Konzentration (Mol/l)

l : Schichtdicke (cm)

T : wahre Transmission, T' : scheinbare Transmission

Die effektive Bandenfläche A' wurde mittels eines geeichten Planimeters direkt auf dem Registrierpapier mehrmals ausgemessen und zwar in einem Frequenzbereich von 3...4 Halbwertsbreiten zu jeder Seite des Transmissionsminimums der CO-Bande. Die Ermittlung der Bandenflügelkorrektur erfolge auf Grund der von Ramsay gegebenen Tabelle VII⁴⁰⁾, nachdem zuerst die wahre Halbwertsbreite (h) und die wahre minimale Transmission (T_{ν_0}) mittels der Tabellen I und II errechnet worden waren. Die Extrapolation von A'/cl auf $cl \rightarrow 0$ erfolgte linear mit Hilfe einer quadra-

tischen Ausgleichsrechnung, welche gleichzeitig eine Einsicht in die Güte der linearen Extrapolation und in die statistischen Fehler von A lieferte. Zu Vergleichszwecken wurden noch zwei weitere Auswerteverfahren angewendet.

5.422 Messung der Absorptionsbandenfläche mit theoretischer Extrapolation (Extension of the method of absorption areas). Anstelle der Extrapolation von A'/cl wurden nach der von Ramsay gegebenen Tabelle VI⁴⁰⁾ die Richtungskoeffizienten der Extrapolationsgeraden für jeden Messwert A'/cl bestimmt. Die Berechnung von A erfolgt dann nach:

$$A = \varphi \cdot A'/cl \quad \text{wobei } \varphi = \varphi(-\ln T_{\nu_0})$$

(Die so erhaltenen 12 Werte für A wurden gemittelt.)

5.423 Direkte Integration (Method of direct integration). Der integrierte Absorptionskoeffizient wurde ferner nach dieser Methode für jeden der 12 Messwerte berechnet vermittels

$$A = K \cdot h' \cdot (-\ln T'(\nu_0))$$

wobei die Werte der Funktion $K = K(s/h', \ln T'(\nu_0))$ der Tabelle III von Ramsay entnommen wurden. Die weiter unten angegebenen Werte für A nach dieser Methode sind wieder die Mittelwerte A der 12 Messungen pro Substanz.

5.424 Vergleich der verschiedenen Auswertungsverfahren⁴¹⁾. Die von uns nach den verschiedenen Methoden (5.421, 5.422, 5.423) errechneten Werte sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Integrierter Absorptionskoeffizient A ν (C=O).

n	A (lt mMol ⁻¹ cm ⁻²)		
	Methode 421	Methode 422	Methode 423
5	28,9	28,0	26,0
6	25,4	25,0	27,5
7	21,8	22,3	22,1
8	20,9	20,5	22,4
9	17,4	17,3	18,0
10	16,6	16,2	17,7
11	14,7	15,0	16,2
12	16,5	16,5	16,2
13	17,1	17,1	16,4
14	16,5	16,0	16,6
15	16,7	16,6	17,3

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass wir nach der Methode der direkten Integration 423 umso grössere Abweichungen erhalten, je mehr die vorliegende Bande von der Lorentzform abweicht; dieses Verfahren beruht ja gänzlich auf der Annahme einer Lorentzbandenform. Die Anwendung dieser Methode bedarf daher unbedingt der Vorsicht.

5.43 Fehlertheorie

5.431 Systematische Fehler. Mit Ausnahme des Cyclopentanons zeigen die untersuchten Ringketone in der 6μ -Region keine andern, die CO-Bande überlappenden Banden. Wir betrachten daher diese Banden als isoliert. Diejenige des Cyclopentanons zeigt dagegen eine starke Schulter auf der langwelligen Seite, deren Ursprung unseres Wissens bisher nicht abgeklärt ist.

Für die Bandenflügelkorrektur (wing correction) wurde durch Benützung der Ramsay-Tabellen eine Lorentzbandenform für die Bandenflügel zugrunde gelegt; der dadurch verursachte relative Fehler von A dürfte unter 2 % liegen.

Fehler der Extrapolation: Die Grösse

$$A'/cl = 1/cl \int_0^{\infty} (1-T^i) d\tilde{\nu} = \sum_{k=1}^{\infty} (1/k!) (-cl)^{k-1} \int_0^{\infty} \alpha^k d\tilde{\nu}$$

ist nur in der Nähe von $cl \rightarrow 0$ angenähert eine lineare Funktion von cl . Um die Berechtigung der linearen Extrapolation zu prüfen, wurde die "Varianz innerhalb der Konzentration" ⁴²⁾ und die "Varianz resultierend aus der Abweichung von der Regression" verglichen. In den meisten Fällen war die letztere signifikant grösser, was bedeutet, dass man im allgemeinen durch die lineare Extrapolation einen systematischen Fehler begeht. Da andererseits die Korrelationskoeffizienten mit Ausnahme desjenigen bei Cyclonanon alle zwischen $-0,98 \dots -1,00$ lagen und da die statistischen Fehler ziemlich gross waren, verzichteten wir auf eine quadratische Extrapolation.

Die unvollständige Kenntnis der Spaltfunktion des Spektrographen stellt eine weitere Fehlerquelle dar, auf die wir nicht weiter eingehen möchten. Immerhin sei erwähnt, dass z.B. ein relativer Fehler in s von +40 % in unserem Falle einen relativen Fehler in A von maximal -1,5 % verursacht.

5.432 Zufällige Fehler:

Wägefehler: $\pm 0,5 \%$

Fehler der Schichtdicke: $\pm 0,5 \%$

Einfluss der Einfülloperation: erwies sich als unmessbar klein

Transmissionsmessung: $\pm 1 \%$

100 % Tr. Linie: $\pm 0,5 \%$

Frequenzfehler: (Planimetrierbereich): $\pm 1 \%$

Planimetriefehler: unter $\pm 0,5 \%$

5.433 Gesamtfehler: Die Summierung der Effekte sämtlicher Fehlerquellen ergibt

für A einen relativen Fehler der Einzelmessung von ca. $\pm 15 \%$. Für den relativen statistischen Fehler von A (konstanter Koeffizient der Extrapolationsgeraden) erhielten wir hingegen bei einer Stichprobe aus 12 Einzelmessungen durchwegs Werte für den Fehler von A unter $\pm 4 \%$ (confidence limits mit significance level 0,05).

Somit dürfte der relative Fehler unserer Werte für A unter $\pm 5 \%$ liegen.

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, 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.

ANMERKUNGEN

- 1) V. Prelog, Bedeutung der vielgliedrigen Ringverbindungen; in A. Todd, Perspectives in Organic Chemistry, Interscience Publishers Ltd., London & New York (1956), pg. 96...133.
- 2) H. C. Brown & K. Ichikawa, Tetrahedron 1, 221 (1957).
- 3) S. L. Friess & P. E. Frankenburg, J. Amer. chem. Soc. 71, 2571 (1949),
ibidem 74, 2679 (1952).
C. G. Overberger, H. Bilech, A. B. Finestone, J. Lilker &
J. Herbert, J. Amer. chem. Soc. 75, 2078 (1953).
- 4) Hs. H. Günthard & T. Gäumann, Helv. chim. Acta 34, 39 (1951).
- 5) Für die Bezeichnung der Ringgrösse folgen wir hier dem Vorschlag von V. Prelog (Anmerkung 1):

kleine Ringe:	3, 4 Ringglieder
gewöhnliche Ringe:	5, 6, 7 Ringglieder
mittlere Ringe:	8, 9, 10, 11, 12 Ringglieder
grosse Ringe:	mehr als 12 Ringglieder
- 6) K. S. Pitzer, Nature 101, 672 (1945).
- 7) V. Prelog, J. chem. Soc. 1950, 420.
- 8) H. Primas & Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta 36, 1659 (1953).
- 9) H. Primas & Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta 38, 1254 (1955).
- 10) A. A. Schaerer, G. G. Baylé, W. M. Mazee, Rec. trav. chim. Pays-Bas 75, 513 und 529 (1956).
- 11) E. B. Wilson, J. C. Decius & P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill London (1955), pg. 54 ff.
- 12) H. Kuhn, J. chem. Physics 15, 843 (1947).
- 13) Diese Werte stimmen überein mit denjenigen aus dielektrischen Messungen, vgl. T. Gäumann, U. Gugerli, C. Béguin & Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta 39, 132 (1956).
- 14) G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, New York (1945), pg. 134 ff.
- 15) I. R. Nielsen & A. H. Woollett, J. chem. Physics 26, 1391 (1957).
- 16) Die Anzahl der N(CC)-Normalschwingungen berechnet sich zu n, wobei zu berücksichtigen ist, dass an die N(CC)-, Δ (CCC)- und T(CCCC)-Normalschwingungen zusammen 6 Nebenbedingungen gestellt sind.
- 17) J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson, Disc. Faraday Soc. 9, 261 (1950); idem, Quart. Reviews 7, 19 (1953); idem, Phil. Trans. Roy. Soc. A 247, 35 (1954); idem, Proc. Roy. Soc. A 231, 555 (1955).
- 18) Für gewisse Fälle wurde dies für das Bindungsmoment gezeigt bei H. Primas & Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta 36, 1791 (1953); ibidem 38, 1254 (1955).
- 19) Für den Fall der offenen Ketten wurde dieser Effekt theoretisch nachgewiesen: H. Primas & Hs. H. Günthard, unveröffentlicht.
- 20) Vgl. eine demnächst erscheinende Untersuchung der IR.-Spektren der Cyclane von E. Billeter & Hs. H. Günthard, Helv. chim. Acta (1957).

- 21) Für die geradzahligen n-Alkane wird als obere Frequenzgrenze für die N(CC)-Schwingungen ca. 1150/cm angenommen, vgl. Anmerkung 17. In diesen fehlt jedoch aus Gründen der Symmetrie die starke Resonanzabstossung zwischen den CH₂-twisting- und CC-stretching-Schwingungen, die bei den Cyclanonen berücksichtigt werden muss.
- 22) Aehnliche Werte für die obere Grenze der CH₂-wagging-Schwingungen in festen n-Alkanen nehmen auch Brown, Sheppard & Simpson an (vgl. Anmerkung 17).
- 23) Vgl. z.B. Uebersicht über die Zuordnung an n-Alkanen von R. N. Jones & C. Sandorfy, *Technique of Organic Chemistry* (A. Weissberger) Vol. IX, pg. 338...351.
- 24) S. A. Francis, *J. chem. Physics* 18, 861 (1950); *ibidem* 19, 942 (1951).
- 25) R. N. Jones & A. R. H. Cole, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5648 (1952);
R. N. Jones, A. R. H. Cole & B. Nolin, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 5662 (1952).
- 26) Ständen N Spektren mit gleicher noise-Varianz σ^2 für den Nachweis einer Bande zur Verfügung, so galt eine Bande als vorhanden, wenn ihre Transmission
$$Tr \geq \sigma^2 / \sqrt{N-1} .$$
Siehe hierzu Lawson & Uhlenbeck, *Threshold Signals*, MIT Radiation Laboratory Series, Vol. 24, pg. 163, McGraw-Hill, New York (1950).
- 27) B. Nolin & R. N. Jones, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 5626 (1953).
- 28) Zur Zeit scheint es, dass die Beeinflussung des atomaren Dipols des Sauerstoff-Atoms infolge einer Abhängigkeit des Hybridisierungszustandes von der Konstellation der zur Ketogruppe benachbarten CH₂-Gruppen ein qualitatives Verständnis erlaubt.
- 29) R. Mecke, *Z. phys. Chem.* (B)33, 156 (1936); *idem* *Z. Physik* 107, 595 (1937).
- 30) K. W. F. Kohlrausch, *Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik*, Band IV, Teil 2.
- 31) J. Lecomte, *Bull. soc. chim. France* 1955, 717 und 1026.
- 32) C. D. Gutsche, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 786 (1951).
- 33) V. Prelog, M. M. Wirth & L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* 29, 1425 (1946).
- 34) J. O. Halford, *J. chem. Physics* 24, 830 (1956).
- 35) Die Substanzen wurden über das Semicarbazon gereinigt, durch azeotrope Destillation mit Benzol vom Wasser befreit und hernach durch Destillation in einer Podbielniak-Kolonnen gereinigt (ca. 80 theor. Böden, Rücklaufverh. 1:40, Durchsatz ca. 2 ccm/h, gewöhnlicher oder leicht reduzierter Druck). Für Cyclonanon vgl. M. Gut, Diplomarbeit ETH Zürich, SS 1956. Wir danken Herrn Dr. F. Mathys für seine Mithilfe bei der Synthese.
- 36) Reinigung über das Semicarbazon und mehrmalige Sublimation im Hochvakuum. Wir danken Herrn Prof. Prelog für die Ueberlassung der Substanzen.
- 37) Reinigung über das Semicarbazon, Filtration über die 30-fache Menge Aluminiumoxyd mit Aktivität II in Pentan, anschliessend mehrmalige Sublimation im Hochvakuum. Für Einzelheiten siehe A. Mörkoffer, Diplomarbeit ETH, Zürich, WS 1954/55. Die Synthese erfolgte unter Anleitung von Fräulein Speck und Dr. E. Kovats, für deren Hilfe wir auch an dieser Stelle bestens danken.

- 38) Exalton puriss. der Firma Firmenich & Cie., Genf, vermittelt durch Herrn Dr. Seidel. Wir danken den Genannten für die zur Verfügung gestellte Substanz.
- 39) Dieses Programm liefert zwischen 1800...1600/cm eine spektrale Halbwertsbreite $s = 5, 7, \dots, 5, 0$ /cm. Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der Formel:

$$S = \frac{\tilde{\nu}^2 (1 - n^2 \sin^2 \alpha / 2)^{1/2}}{4 \sin \alpha / 2 (dn/d\lambda)} \frac{d}{f} + F(s) \frac{\tilde{\nu}}{2b (dn/d\lambda)}$$

wobei für $F(s)$ der Wert 0,5 gesetzt wurde. Auf Grund neuerer Arbeiten, insbesondere von R. N. Jones (vgl. Anmerkung 23) scheint es hier zweckmässiger zu sein, $F(s) = 1,0$ zu setzen, doch bringt dies keine wesentliche Aenderung der nachstehenden Resultate.

- 40) D. A. Ramsay, J. Amer. chem. Soc. 74, 72 (1952). Die Bezeichnungen in dieser Arbeit folgen den von Ramsay gegebenen nicht durchwegs, siehe weiter unten.
- 41) Siehe auch die Uebersicht von R. N. Jones, D. A. Ramsay, D. S. Keir & K. Dobriner, J. Amer. chem. Soc. 74, 84 (1952).
- 42) Siehe z.B.: K. A. Brownlee, Industrial Experimentation, London (1949).
- 43) Neue Ideen und praktische Erfahrungen von Herrn Prof. Günthard und Herrn E. Billeter bildeten die Grundlage für diese Konstruktion; die Ausführung verdanken wir Herrn P. Weiss von der Werkstätte des organisch-chemischen Institutes der ETH.

Lebenslauf

Am 13. September 1929 wurde ich in meiner Heimatgemeinde Walenstadt (SG) geboren. Nach dem Besuch der Primarschule in Davos (GR) und Speicher (AR) trat ich 1942 in die Kantonsschule Trogen ein, wo ich im Herbst 1948 die Maturitätsprüfung (Typus A) ablegte. 1949 immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, wo ich im Frühjahr 1954 die Diplomprüfung als Chemiker bestand. Im gleichen Jahr begann ich am organisch-chemischen Laboratorium der ETH mit der vorliegenden Arbeit und war daneben während 1½ Jahren als Assistent für Infrarot-Spektroskopie tätig.

Zürich, im Oktober 1957

Theo Bürer