

217. Infrarotspektren der Cyclane und Cyclanone.

II. Theoretische Übersicht über die Schwingungsspektren¹⁾

von E. Billeter, Th. Bürer und Hs. H. Günthard²⁾.

(13. IX. 57.)

1. Einleitung.

Die teilweise Aufklärung der Vibrationsspektren³⁻⁵⁾ offener Ketten von Methylengruppen legt nahe, eine Erweiterung der dabei gewonnenen Kenntnisse anhand der Schwingungsspektren geschlossener CH₂-Ketten zu versuchen. Im Vergleich mit offenen Ketten sollten die Cyclane beschränktere Mannigfaltigkeiten von Konstellationen zeigen und die Effekte der Endgruppen endlich langer Ketten fallen weg. In Analogie zu den Paraffinen darf erwartet werden, dass die Cycloparaffine im festen Zustand bei tiefen Temperaturen nur in einer Konstellation auftreten⁶⁾. Andererseits stösst die Analyse der Schwingungsspektren der Cyclane auf zwei Schwierigkeiten, die bei den offenen Ketten nicht auftraten. Bei den letzteren 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 zur Zeit C_{2v} und C_{2h} (für ungerade resp. gerade Anzahl Kohlenstoffatome) angenommen. Zieht man unter den Konstellationen der Cyclane mit gerader Kohlenstoffatomzahl *n* nur die klassisch spannungsfreien in Betracht, so sind unter diesen diejenigen mit Symmetrie D_{(n/2)d} die einzigen, bei denen alle CH₂-Gruppen in spezieller Lage (auf vertikalen Spiegelebenen) sind⁷⁾.

Aus Gründen, auf welche wir später zurückkommen, darf man annehmen, dass diese hochsymmetrischen Konstellationen im Fest-

¹⁾ Vgl. I, Th. Bürer & Hs. H. Günthard, Helv. **39**, 356 (1956).

²⁾ Enthält Teile der Dissertationen von E. Billeter und Th. Bürer, ETH., Zürich.

³⁾ D. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson, Disc. Faraday Soc. **9**, 261 (1950).

⁴⁾ N. Sheppard & D. M. Simpson, Quarterly Reviews (London) **7**, 19 (1953); J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson, Trans. Roy. Soc. (London), **A 247**, 35 (1954); R. N. Jones, A. F. McKay & R. G. Sinclair, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2575 (1952).

⁵⁾ H. Primas & Hs. H. Günthard, Helv. **36**, 1659, 1791 (1953).

⁶⁾ Vgl. Phase behavior of *n*-alkanes, A. A. Schaefer, G. G. Baylé & W. M. Mazee, Rec. trav. chim. Pays-Bas **75**, 513 (1956).

⁷⁾ Bei ungerader C-Atomzahl haben die Konstellationen mit Symmetriegruppe D_{nh} klassische Ringspannung. Ist *n* ein ungerades Vielfaches einer Primzahl *p*, so sind wahrscheinlich klassisch spannungsfreie Konstellationen mit cyclischen Symmetriegruppen z. B. C_{n/p} möglich, welche jedoch aus später zu erörternden empirischen Gründen kaum im festen Zustand realisierbar sind.

körper nicht realisiert sind, und dass in diesem Zustand höchstens C_{2v} - oder C_{2h} -Formen auftreten.

In der vorliegenden Arbeit geben wir eine Übersicht über die zu erwartenden Schwingungsspektren von geradzahigen Cyclanen mit den Symmetrien C_{2v} und C_{2h} . Zur Beschreibung der Erwartungsspektren benützen wir Gruppenschwingungen, welche sich bei der Analyse der Festkörperspektren offener CH_2 -Ketten als brauchbar erwiesen. Als Gruppenschwingungen jeder Methylengruppe verwenden wir zwei C-H-stretching-Schwingungen ($\nu(CH)$), eine CH_2 -bending-Schwingung ($\delta(CH_2)$) und je eine CH_2 -wagging-, CH_2 -twisting- und CH_2 -rocking-Schwingung (resp. mit $\gamma_w(CH_2)$, $\gamma_t(CH_2)$ und $\gamma_r(CH_2)$ bezeichnet)⁸⁾. Die Schwingungen des Skeletts werden mit C-C-stretching-, C-C-C-bending- und C-C-C-C-torsion-Schwingungen approximiert (resp. als N(CC), Δ (CCC) und T(CCCC) bezeichnet). Aus den Normalkoordinatenanalysen für gerade Ketten⁵⁾ folgt zwar, dass bei Ringen mit nicht höherer Symmetrie als C_{2h} und C_{2v} 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.

In bezug auf die Konstellationen des Skeletts gelten folgende Aussagen auch für die Cyclanone: Es kann *a priori* kaum erwartet werden, dass Cyclane und Cyclanone im festen Zustand dieselben Konstellationen aufweisen. Für die Ausbildung bestimmter Konstellationen im Kristallgitter sind u. a. neben der nichtklassischen Ringspannung (*Pitzer-strain*) und den *Van der Waals*- und *Born*-Potentialen zwischen nicht gebundenen Atomen innerhalb einer Molekel intermolekulare Kräfte der letztgenannten beiden Typen und in den Gittern der Cyclanone auch Dipol-Dipol-Kräfte wirksam, die die Konstellation beeinflussen können. Aus später zu beschreibenden Beobachtungen an den Festkörpern in den homologen Reihen der Cyclane und Cyclanone folgt immerhin eine gewisse Ähnlichkeit des Verhaltens.

Die Beschränkung auf Konstellationen mit Symmetrie C_{2v} und C_{2h} bedeutet, dass in den unten abgeleiteten Erwartungsspektren für die freien Molekeln Aufspaltungen durch das Kristallfeld auftreten können. Zur Zeit sind für die in Frage kommenden Ringe mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen u. W. keine Kristallstrukturen bekannt. Die möglichen Aufspaltungen können daher nur summarisch angegeben werden⁹⁾.

⁸⁾ Die Bezeichnung richtet sich nach dem Vorschlag von *Brown, Sheppard & Simpson*³⁾.

⁹⁾ S. z. B. *G. B. M. Sutherland*, Discussion Faraday Soc. **9**, 274 (1950), für eine Diskussion der Aufspaltung der $\gamma_r(CH_2)$ -Bande bei 710 cm^{-1} in festen Paraffinen; *R. S. Stein*, J. chem. Physics **23**, 734 (1955), für eine Diskussion der Aufspaltung derselben Banden als Folge intermolekularer Kräfte im Gitter. Wir benützen im folgenden im wesentlichen die Resultate einer unveröffentlichten Arbeit von *H. Primas* und *Hs. H. Günthard* über die Aufspaltung der Gruppenschwingungen von offenen geradzahigen CH_2 -Ketten als Folge des Kristallfeldes.

2. Übersicht über die Konstellationen geradzahliger Cyclane.

21. Voraussetzungen und Bezeichnungen. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf klassisch spannungsfreie Ringe mit gerader Kohlenstoffatomzahl, deren Skelett durch eine feste Länge der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und einen Valenzwinkel $\tau = 109^{\circ} 28'$.. charakterisiert wird (τ -Ringe).

Aus den geometrisch möglichen Konstellationen sondern wir jene aus, die den folgenden Forderungen genügen:

- a) τ -Ringe mit $n = 4k$ ($k = 2, 3, 4, \dots$)
- b) τ -Ringe mit $n = 4k + 2$ ($k = 1, 2, 3, \dots$)
- a1) $4k$ τ -Ringe mit Symmetrie C_{2h}
- a2) $4k$ τ -Ringe mit Symmetrie C_{2v}
- b1) $4k + 2$ τ -Ringe mit Symmetrie C_{2h}
- b2) $4k + 2$ τ -Ringe mit Symmetrie C_{2v}

Aus geometrischen Überlegungen und Modellbetrachtungen (vgl. Fig. 1) ergibt sich die in Tab. I angegebene Aufzählung möglicher Konstellationstypen. Diese Typen sind zunächst möglich ohne Rücksicht auf Wechselwirkungen zwischen H-Atomen an benachbarten C-Atomen und zwischen H-Atomen, die nicht an benachbarte C-Atome gebunden sind.

Tabelle I.

Symmetrie	Bezeichnung des Typs ¹⁰⁾	Zahl der Ringglieder n	Zahl der Sätze in Lage ¹¹⁾	Zahl der Torsions-Freiheitsgrade
C_{2h}	$\tau_{m_2 m_h}$		$m \quad m_2 \quad m_h \quad m_0$	f_t
	τ_{11}	$4k$	$k-1 \quad 1 \quad 1 \quad 0$	$k-2$
	τ_{00}	$4k$	$k \quad 0 \quad 0 \quad 0$	$k-2$
	τ_{10}	$4k+2$	$k \quad 1 \quad 0 \quad 0$	$k-2$
	τ_{01}	$4k+2$	$k \quad 0 \quad 1 \quad 0$	$k-1$
C_{2v}	$\tau_{m_{xz} m_{yz}}$		$m \quad m_{xz} \quad m_{yz} \quad m_0$	f_t
	τ_{11}	$4k$	$k-1 \quad 1 \quad 1 \quad 0$	$k-1$
	τ_{00}	$4k$	$k \quad 0 \quad 0 \quad 0$	$k-2$
	τ_{10} ¹²⁾	$4k+2$	$k \quad 1 \quad 0 \quad 0$	$k-1$

¹⁰⁾ In der Symbolik zur Bezeichnung des Typs bedeutet τ ein Modell mit festen C-C-Bindungslängen und festen C-C-C-Bindungswinkeln; Bedeutung der Indices s. Tabellenkopf.

¹¹⁾ Die Bezeichnung richtet sich nach *G. Herzberg*, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, van Nostrand, New York 1945, p. 134. Zahl der Sätze: m in allgemeiner Lage, m_2 auf der zweizähligen Achse, m_h auf der horizontalen Spiegelebene, m_{xy} resp. m_{yz} auf der Spiegelebene xz resp. yz und m_0 auf allen Symmetrie-Elementen.

¹²⁾ Die Modelle τ_{10} und τ_{01} bei C_{2v} unterscheiden sich nur in der Aufstellung bezüglich des Koordinatensystems.

22. Freiheitsgrade der Konstellationstypen. Stellt man die Frage, ob die Konstellationstypen der Tab. I Mannigfaltigkeiten von Formen umfassen (mindestens ein Freiheitsgrad) oder ob sie starre, auf eine bestimmte Geometrie beschränkte Formen sind (Zahl der Freiheitsgrade Null), so lässt sich die letzte Kolonne der Tab. I aufstellen. Dabei muss betont werden, dass die Angaben in dieser Kolonne sich auf Deformationen beziehen, denen gegenüber der Konstellationstyp

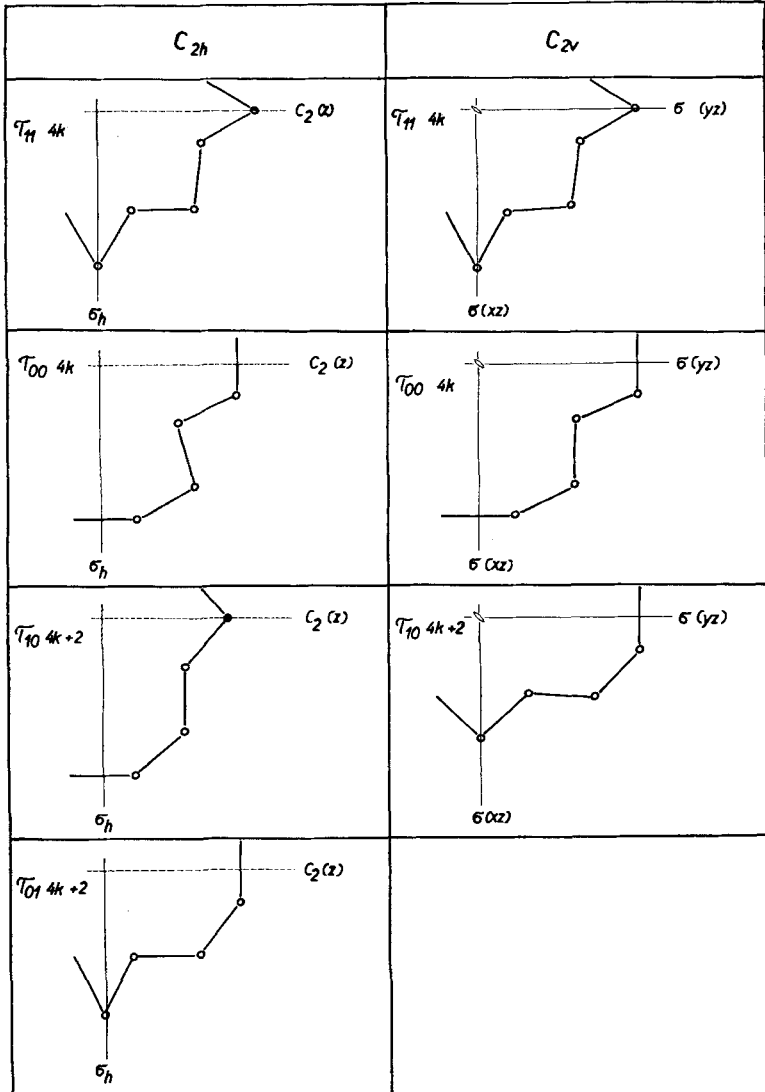


Fig. 1.

Mögliche Konstellationstypen für τ -Modelle in den Symmetrieklassen C_{2h} und C_{2v} .

Tabelle II.

II-1

	C _{2n} τ ₁₁ 4k			
	A _g	A _u	B _g	B _u
ν (CH)	2k+1	2k-1	2k-1	2k+1
δ (CH ₂)	k+1	k	k-1	k
γ _w (CH ₂)	k-1	k	k+1	k
γ _t (CH ₂)	k	k+1	k	k-1
N(OO)	k	k	k	k
γ _r (CH ₂)	k	k-1	k	k+1
Δ(OCC)	k+1	k	k-1	k
T(OCCC)	k	k	k	k
intern	9k+2	9k-1	9k-2	9k+1
kartes.	9k	9k-3	9k-3	9k
				36k
				36k-6

II-2

	C _{2n} τ ₀₀ 4k			
	A _g	A _u	B _g	B _u
ν (CH)	2k	2k	2k	2k
δ (CH ₂)	k	k	k	k
γ _w (CH ₂)	k	k	k	k
γ _t (CH ₂)	k	k	k	k
N(OO)	k+1	k	k-1	k
γ _r (CH ₂)	k	k	k	k
Δ(OCC)	k	k	k	k
T(OCCC)	k	k+1	k	k-1
intern	9k+1	9k+1	9k-1	9k-1
kartes.	9k-1	9k-1	9k-2	9k-2
				36k
				36k-6

II-3

	C _{2n} τ ₁₀ 4k+2			
	A _g	A _u	B _g	B _u
ν (CH)	2k+1	2k+1	2k+1	2k+1
δ (CH ₂)	k+1	k+1	k	k
γ _w (CH ₂)	k	k	k+1	k+1
γ _t (CH ₂)	k+1	k+1	k	k
N(OO)	k+1	k	k	k+1
γ _r (CH ₂)	k	k	k+1	k+1
Δ(OCC)	k+1	k+1	k	k
T(OCCC)	k	k+1	k+1	k
intern	9k+5	9k+5	9k+4	9k+4
kartes.	9k+2	9k+2	9k+4	9k+4
				36k+18
				36k+12

II-4

	C _{2n} τ ₀₁ 4k+2			
	A _g	A _u	B _g	B _u
ν (CH)	2k+2	2k	2k	2k+2
δ (CH ₂)	k+1	k	k	k+1
γ _w (CH ₂)	k	k+1	k+1	k
γ _t (CH ₂)	k	k+1	k+1	k
N(OO)	k+1	k+1	k	k
γ _r (CH ₂)	k+1	k	k	k+1
Δ(OCC)	k+1	k	k	k+1
T(OCCC)	k+1	k+1	k	k
intern	9k+7	9k+4	9k+2	9k+5
kartes.	9k+5	9k+2	9k+1	9k+4
				36k+18
				36k+12

Tabelle II (Schluss).

II-5

	C _{2v} τ ₁₁ 4k			
	A _g	A ₂	B ₁	B ₂
ν (CH)	2k+2	2k-2	2k	2k
δ (CH ₂)	k+1	k-1	k	k
γ _w (CH ₂)	k-1	k+1	k	k
γ _t (CH)	k-1	k+1	k	k
N(CC)	k	k	k	k
γ _r (CH ₂)	k+1	k-1	k	k
Δ(CCC)	k+1	k-1	k	k
T(CCCC)	k	k	k	k
intern	9k+3	9k-3	9k	9k
kartes.	9k+2	9k-4	9k-2	9k-2
				36k-6
				36k-6

II-6

	C _{2v} τ ₀₀ 4k			
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
ν (CH)	2k	2k	2k	2k
δ (CH ₂)	k	k	k	k
γ _w (CH ₂)	k	k	k	k
γ _t (CH ₂)	k	k	k	k
N(CC)	k+1	k-1	k	k
γ _r (CH ₂)	k	k	k	k
Δ(CCC)	k	k	k	k
T(CCCC)	k-1	k+1	k	k
intern	9k	9k	9k	9k
kartes.	9k-1	9k-1	9k-2	9k-2
				36k-6
				36k-6

II-7

	C _{2v} τ ₁₀ 4k+2			
	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
ν (CH)	2k+2	2k	2k+2	2k
δ (CH ₂)	k+1	k	k+1	k
γ _w (CH ₂)	k	k+1	k	k+1
γ _t (CH ₂)	k	k+1	k	k+1
N(CC)	k+1	k	k	k+1
γ _r (CH ₂)	k+1	k	k+1	k
Δ(CCC)	k+1	k	k+1	k
T(CCCC)	k	k+1	k+1	k
intern	9k+6	9k+3	9k+6	9k+3
kartes.	9k+5	9k+2	9k+4	9k+1
				36k+18
				36k+12

(d. h. die Symmetriegruppe) invariant ist. Sie sagen also nichts aus über die Freiheitsgrade von Deformationen, welche verschiedene Konstellationstypen ineinander überführen¹³). Die Zahl der Freiheitsgrade ist die Anzahl geometrischer Bestimmungsstücke, welche ausser dem Valenzwinkel und der C-C-Bindungslänge angegeben werden müssen, damit eine Konstellation geometrisch bestimmt ist.

3. Abzählung der Gruppenschwingungen der Konstellationstypen.

31. Freie Molekeln. Zählt man in der üblichen Weise¹⁴) die zu den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe gehörigen Normal-Schwingungen bzw. Symmetriekoordinaten für die in Tab. I aufgeführten Konstellationstypen ab, so erhält man die Tab. II-1 ... II-7. Bei den internen Koordinaten erfolgte die Abzählung ohne Berücksichtigung der durch den Ringschluss bedingten 6 Nebenbedingungen für die Kohlenstoffgerüstschwingungen. Für das Total der Schwingungen in den einzelnen Spezies ergibt somit die direkte Abzählung nach *Herzberg* (kartesische Koordinaten) eine kleinere Zahl als die Summe der entsprechenden Spezies-Kolonnen unserer Tabelle. Die Differenzen ergeben die Zugehörigkeit der Nebenbedingungen zu den Spezies.

32. Kristallgitterspektren. Besitzt das Kristallfeld als Symmetrie der Molekellagen die Symmetrien C_2 , $C_s \in C_{2h}$, bzw. C_2 , $C_s \in C_{2v}$, so bewirkt das Kristallfeld bei genügender Grösse Durchbrechungen der in den vorigen Tabellen enthaltenen Auswahlregeln. Die dadurch hervorgerufenen Spektren folgen aus dem Zusammenhang der irreduziblen Darstellungen von C_{2h} resp. C_{2v} mit jenen von C_2 resp. C_s (vgl. Tab. III).

Tabelle III.

	$C_{2h}^{15)}$				C_{2v}			
	A_g	A_u	B_g	B_u	A_1	A_2	B_1	B_2
C_2	A	A	B	B	A	A	B	B
C_s	A'	A''	A''	A'	A'	A''	A'	A''

Ist die Kristallfeldsymmetrie nur noch C_1 , so ändert sich bezüglich der Infrarotaktivität nichts mehr gegenüber C_2 und C_s abgesehen von der Polarisation. Die Tab. III enthält eine gedrängte Übersicht über die bei Kristallfeldstörungen des Typs C_2 oder C_s zu erwartenden Effekte in den Schwingungsspektren der Konstellationstypen.

¹³⁾ Auf analytische Formulierung für die erste Art von Deformation kommen wir später zurück.

¹⁴⁾ *G. Herzberg*, loc. cit.¹¹⁾ für kartesische Koordinaten; für die internen Koordinaten (Gruppenschwingungen und Symmetriekoordinaten: *E. Br. Wilson, J. C. Decius & P. C. Cross*, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, London 1955, p. 109.

¹⁵⁾ Bei Feldsymmetrie C_1 bleibt die Anzahl der IR.-aktiven Normalschwingungen unverändert gegenüber C_{2h} .

4. Vergleich der Erwartungsspektren mit den Spektren offener Ketten.

41. Gerade CH_2 -Ketten der Symmetrie C_{2h} (gerade Kohlenstoffatomzahl): Aus den oben erwähnten Untersuchungen³⁻⁵ der Kristallspektren ging die Vorstellung hervor, dass die Gruppenschwingungen $\delta(\text{CH}_2)$, $\gamma_w(\text{CH}_2)$, $\gamma_t(\text{CH}_2)$, $N(\text{CC})$, $\gamma_r(\text{CH}_2)$ in dieser Reihenfolge auf das Frequenzband 1600 ... 650/cm verteilt seien. Ferner sollte es danach nur Wechselwirkung zwischen $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\gamma_w(\text{CH}_2)$ - und $N(\text{CC})$ -der Spezies B_u einerseits und zwischen $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Schwingungen der Spezies A_u andererseits geben.

42. Geradzahlige Cyclane. – 421. Bei den Konstellationstypen der Symmetrie C_{2h} liegt die grösste Ähnlichkeit mit den offenen CH_2 -Ketten vor. Als wichtigsten Unterschied erkennt man, dass bei den Cyclanen $\delta(\text{CH}_2)$ -, $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -, $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -, $N(\text{CC})$ -, $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -, $A(\text{CCC})$ - und $T(\text{CCCC})$ -Schwingungen in beiden Spezies A_u und B_u auftreten. Dies bedeutet, dass im Frequenzband 1600...00 cm^{-1} alle diese Typen von Gruppenschwingungen miteinander in Wechselwirkung treten müssen. Da die Konstellationstypen noch geometrische Freiheitsgrade besitzen, hängen die Normalfrequenzen noch von der im Kristall realisierten Konstellation ab. Dieser Umstand erschwert die Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse und bringt ein weiteres Element der Unsicherheit in die empirische Zuordnung der beobachteten Spektren.

422. Cyclane der Symmetrie C_{2v} mit den Konstellationstypen gemäss Tab. II-4 bis -7 sollten Schwingungsspektren zeigen, welche denen der offenen Ketten mit ungerader Kohlenstoffatomzahl zu einem gewissen Grade analog sind. Da zur Zeit eingehendere Analysen derselben fast vollständig fehlen, verzichten wir auf einen eingehenderen Vergleich.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekte Nr. 201 und 721).

SUMMARY.

The theoretical vibration spectra of cyclanes and cyclanones are discussed in terms of approximate group vibrations and in relation to several conformations of symmetry groups C_{2v} , C_{2h} and the subgroups thereof. The theoretical spectra for these ring molecules are compared with those of linear chain alkanes. The results of this investigation will be applied in subsequent papers with the observed spectra.

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