

23. Schwingungsspektrum von Cyclododecan und Cyclododecan-d₂ zwischen 4000 und 50 cm⁻¹

Normalkoordinatenanalyse von zwei Cyclododecanmodellen

von H. Fuhrer und Hs. H. Günthard

(7. XII. 64)

1. Einleitung. – Das Problem der Konformation der mittleren Cyclane ist in den letzten Jahren mit verschiedenen Methoden bearbeitet worden. Für Cyclododecan ist durch DUNITZ & SHEARER [1] eine Strukturbestimmung mittels RÖNTGEN-Strahlen durchgeführt worden. Die hierbei erhaltenen Alternativen für die Konformation der Molekel im Festkörper weisen alle einige bemerkenswerte Züge auf, vor allem bezüglich CC-Bindungslängen, CCC-Bindungswinkeln und CCCC-Torsionswinkeln. Als wahrscheinlichste Konformation wurde von diesen Autoren, anhand einer Betrachtung des PITZER-Potentials, eine Molekelstruktur mit approximativer Symmetrie D_2 bezeichnet, welche 4 CCC-Winkel von $116^\circ 51'$ und je zwei CC-Bindungslängen von 1,50 und 1,58 Å aufweist. Indessen liess die Messgenauigkeit keine Entscheidung zwischen dieser und 5 weiteren Konformationen zu, deren Symmetrie von D_2 bis D_4 reicht. Durch Untersuchung der Protonenresonanzspektren des Festkörpers versuchte ARNDT [2] eine Entscheidung zwischen diesen Alternativen zu fällen, wobei sich ergab, dass die oben erwähnte günstigste DUNITZ-SHEARER'sche Konformation dem beobachteten 2. Moment an besten entspricht. Die verschiedenen Konformationen unterscheiden sich indessen nur recht wenig in dieser Grösse, ferner zeigen die Festkörpersignale noch beträchtliche interne Mobilität der Molekel an. In einer Untersuchung über die Schwingungsspektren [3] ergab sich, dass die Infrarotspektren des Festkörpers und der Flüssigkeit nur wenig verschieden sind und dass die Symmetrie der wichtigsten Konformation wahrscheinlich C_{2h} oder höher ist.

In dieser Arbeit berichten wir über eine detaillierte Untersuchung der Schwingungsspektren (Infrarot und RAMAN) des Cyclododecans und des Cyclododecans-d₂ und über die Ergebnisse einer Normalkoordinatenanalyse dieser Spektren für zwei Konformationen der Symmetrie D_2 . Auf diese Weise schien uns eine unabhängige Prüfung des DUNITZ-SHEARER'schen Modells anhand des Schwingungsspektrums möglich. Wir fanden, dass einige Konsequenzen aus diesem Modell nicht bestätigt werden können und dass Konformationen ohne Abweichungen vom Tetraederwinkel alle bisherigen spektroskopischen Tatsachen ebensogut interpretieren.

2. Experimentelles. – 2.1. *Cyclododecan und Cyclododecan-d₂*. Technisches Cyclododecan wurde durch Hochvakuumsublimation und Zonenschmelzen gereinigt. Mittels Massenspektrum und Gas-Chromatogramm waren keine Verunreinigungen nachweisbar¹⁾.

Cyclododecan-d₂ wurde durch Reduktion des Cyclododecyl-d₁-tosylates mit LiAlD₄ hergestellt. Dabei wurde das Cyclododecyl-d₁-tosylat durch Reduktion des Cyclanons zu Cyclododecanol-d₁ (mit LiAlD₄) und anschliessender Tosylierung dargestellt²⁾. Das durch gleichzeitige

¹⁾ Wir danken den Herren Dr. T. GÄUMANN und Dr. J. SEIBL für die Ausführung dieser Analysen.

²⁾ Für Einzelheiten der präparativen Verfahren siehe [4].

Eliminationsreaktion entstehende Cyclan wurde durch Bromierung entfernt und das Cyclan schliesslich durch Zonenschmelzen gereinigt. Das Massenspektrum ergab 94% Cyclododecan- d_2 , 4% monodeuteriertes und 2% unverändertes Cyclan.

2.2. *Spektren.* – 2.21. Die Infrarotspektren im Gebiet von $4000 \dots 400 \text{ cm}^{-1}$ wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer Modell 125 (Gitteroptik) in Sandwichzellen (KBr-Platten, 50μ Schichtdicke) sowohl als Schmelze ($+70^\circ\text{C}$) als auch als Festkörper (20°C , -185°C) bestimmt. Die Spektren unter 400 cm^{-1} wurden auf einem PERKIN-ELMER-Ferninfrarot-Spektrophotometer 301 A aufgenommen. Die Genauigkeit der Frequenzmessung beträgt zwischen 3000 und $2800 \text{ ca. } \pm 1 \text{ cm}^{-1}$, zwischen 1600 und $400 \text{ cm}^{-1} \text{ ca. } \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ und im fernen Infrarot ($400 \dots 50 \text{ cm}^{-1}$) $\text{ca. } \pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$. In der Ferninfrarot-Region wurden Schichtdicken von 1 mm bis zu 3 mm benötigt.

2.22. Das RAMAN-Spektrum wurde auf einem Dreiprismen-Spektrographen (lineare Dispersion $\text{ca. } 40 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ bei 4358 \AA) photographisch (HPS «ILFORD»-Platten) ermittelt; dabei wurden sowohl die e - als auch die k -erregten Spektren aufgenommen. Die Photoplatten wurden photometrisch auf einem modifizierten ZEISS-Schnellphotometer und auf einem direkt registrierenden JOYCE-Mikrodensitometer ausgemessen. Die Polarisation der RAMAN-Linien konnte nicht mit genügender Genauigkeit gemessen werden. Die absoluten Fehler der Frequenzmessung betragen in den RAMAN-Spektren $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ für die meisten der relativ schwachen RAMAN-Linien.

3. **Resultate.** – 3.1. Die Infrarotspektren von flüssigem und festem Cyclododecan sind in Fig. 1 dargestellt.

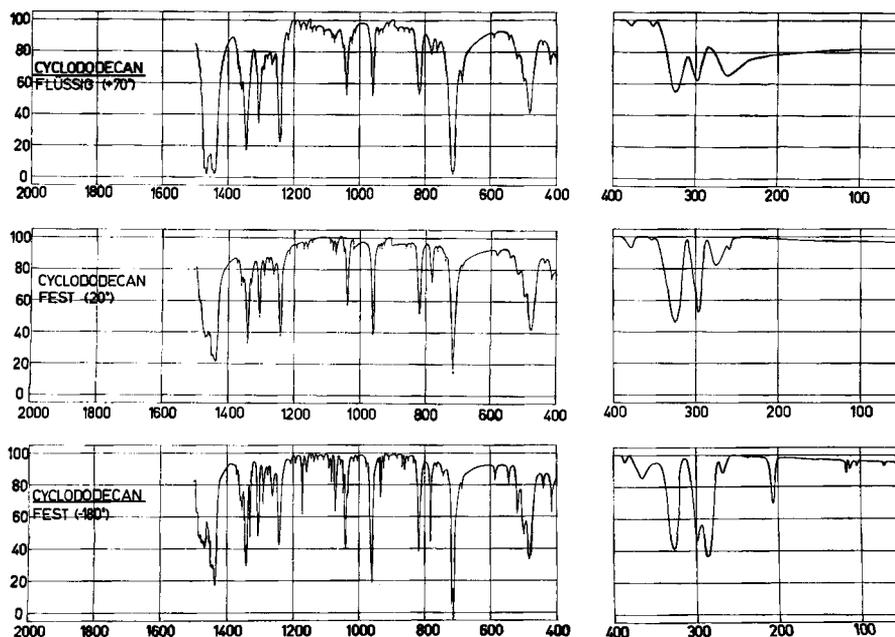


Fig. 1. Infrarotspektren von flüssigem und festem Cyclododecan

3.2. In Fig. 2 geben wir die Infrarotspektren von $1,1-d_2$ -Cyclododecan wieder. Da bei dieser isotopen Spezies die CD-«stretching»-Region besonders wichtig ist, sind die mit hoher Auflösung gemessenen $\nu(\text{CD})$ -Banden gesondert wiedergegeben.

3.3. In Tabelle 1 sind die beobachteten RAMAN-Linien und Infrarot-Banden (exklusive Region $2800 \dots 1600 \text{ cm}^{-1}$) aufgeführt. Die Intensitätsangaben für die

IR.- und RAMAN-Linien sind in die folgenden Stufen eingeteilt: (*vw*) sehr schwach; (*w*) schwach; (*m*) mittel; (*s*) stark; (*vs*) sehr stark; ferner bedeuten *sh* = Schulter, *b* = breit.

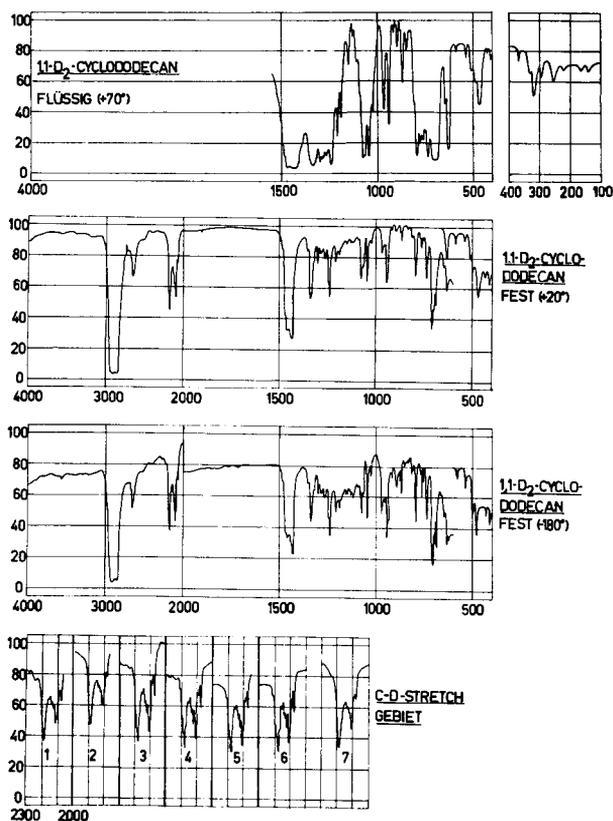


Fig. 2. Infrarotspektren von 1,1- d_2 -Cyclododecan, flüssig und fest

3.4. *Infrarot-Spektrum des Cyclododecans-(1,1)- d_2* . Da das «Fingerprint»-Gebiet und das $\nu(\text{CH})$ -Gebiet dieses Spektrums aussergewöhnlich kompliziert, bzw. vorläufig nicht interpretierbar erscheint, verzichten wir auf eine tabellarische Wiedergabe der bisher beobachteten Banden und beschränken uns auf die Zusammenstellung der Absorptionsbanden der $\nu(\text{CD})$ -Region und des Ringdeformationsgebietes. Für die Messung des RAMAN-Spektrums reichte die uns zugängliche Substanzmenge nicht aus.

4. **Normalkoordinatenanalyse.** – 4.1. *Allgemeines.* Das Vibrationsproblem wurde mit internen Valenzkoordinaten nach der WILSON'schen [5] *FG*-Methode behandelt. Zur Aufstellung der *F*-Matrix benutzten wir die Kraftkonstanten von SCHACHTSCHNEIDER & SNYDER [6]. Diese beiden Autoren haben durch einen iterativen Prozess ein Valenz-Kraftfeld berechnet, welches eine Berechnung der Schwingungsspektren von *n*-Paraffinen mit einem mittleren Fehler von 0,25% erlaubt. Das 35-parametrische Potential dieser Autoren wurde für Cyclododecan unverändert übernommen. SCHACHTSCHNEIDER & SNYDER zeigten, dass die Schwingungsspektren von

Tabelle 1. Zusammenstellung der beobachteten Infrarot- und RAMAN-Frequenzen von Cyclododecan zwischen 4000 und 50 cm^{-1} (exklusive Region 2800 ... 1600 cm^{-1})

RAMAN (l) $\Delta\nu$ (cm^{-1})	Infrarot (l) ν (cm^{-1})	Infrarot (s) ν (cm^{-1})	Ober- und Kombinations- Töne	RAMAN (l) $\Delta\nu$ (cm^{-1})	Infrarot (l) ν (cm^{-1})	Infrarot (s) ν (cm^{-1})	Ober- und Kombinations- Töne
2925 (vs)	2930 (vs)	2930 (vs)		1007 (s)	—	1005 (vw)	
2863 (s)	2863 (s)	2863 (s)		985 (w)	—	980 (w)	
—	2850 (s)	2850 (s)		972 (w)	—	973 (w) ?	
1522 (sh) ?	—	—		965 (w)	965 (s)	963 (s)	
1508 (m)	1510 (w) ?	1510 (w)		945 (m)	—	940 (m)	
1495 (m)	1495 (sh) ?	1495 (sh) ?		936 (m)	—	935 (m)	
1465 (s)	1468 (s)	1465 (s)		925 (m)	930 (vw)	925 (m)	
1445 (s)	1444 (s)	1438 (s)		915 (m)	912 (w)	910 (w)	
1418 (m)	—	1417 (w)		899 (w)	—	900 (vw)	$\nu_{24}(\text{A}) + \nu_{74}(\text{B}_2)$
1385 (w)	1390 (w)	1385 (w)		886 (w)	—	885 (w)	
1375 (w)	—	1376 (vw)	$2\nu_{22}(\text{A})$	870 (vs)	—	865 (w)	
1370 (vw)	1370 (w)	1370 (w)	$\nu_{99}(\text{B}_3) + \nu_{46}(\text{B}_1)$	845 (w)	—	850 (vw)	$\nu_{23}(\text{A}) + \nu_{75}(\text{B}_2)$
1362 (w)	1357 (m)	1358 (m)		835 (w)	—	835 (vw)	
1345 (m)	1345 (s)	1345 (s)		817 (vs)	819 (s)	817 (s)	
1335 (s)	—	1332 (s)		795 (w)	—	799 (w)	
1325 (w)	—	1325 (vw)	$\nu_{23}(\text{A}) + \nu_{98}(\text{B}_3)$	787 (m)	—	786 (m)	
1308 (vs)	1309 (s)	1308 (s)		781 (m)	781 (m)	783 (m)	
1292 (m)	1295 (w)	1293 (m)		766 (m)	762 (w)	—	$\nu_{23}(\text{A}) + \nu_{101}(\text{B}_3)$
—	—	1290 (m)		718 (w)	715	718 (vs)	
1283 (m)	—	1285 (w)		713 (w)		713 (vs)	
1278 (w)	1280 (vw)	1278 (w)		690 (w)	685 (w) ?	690 (vw)	
1270 (vw) ?	—	1268 (m)sh		586 (vw)	589 (vw)	582 (w)	$2\nu_{49}(\text{B}_1)$
1265 (w)	1266 (m)b	1265 (m)		550 (vw)	546 (vw)	546 (w)	$\nu_{76}(\text{B}_2) + \nu_{100}(\text{B}_3)$
—	—	1261 (m)		520 (s)	520 (m)	520 (m)	
1243 (m)	1244 (s)	1244 (s)		500 (w)	495 (m)	500 (m)	
1234 (s)	1236 (m) ?	1235 (m) ?sh		485 (w)	481 (s)	483 (s)	
1225 (w) }	1218 (w)	1210 (w)		440 (w)	442 (w)	436 (w)	$\nu_{50}(\text{B}_1) + \nu_{76}(\text{B}_2)$
1220 (m) }				415 (w)	416 (w)	415 (w)	
1195 (s)	—	1193 (w)		395 (w)	389 (w)	385 (w)	
1180 (w)	1180 (w)	1175 (m)		365 (m)	365 (m)	368 (m)	
1158 (s)	1165 (w) ?	1160 (w)		325 (w)	320 (s)	325 (s)	
1147 (w)	—	—	$\nu_{47}(\text{B}_1) + \nu_{75}(\text{B}_2)$	298 (s)	298 (m)	298 (m)	
1137 (w)	1134 (w)	1137 (vw)		271 (w)	276 (w)	286 (m)	
1126 (m)	—	1126 (vw)		262 (w)	262 (m)	264 (w)	
1092 (m)	—	1092 (w)		233 (m)	233 (w)	228 (w)	
1073 (s)	1075 (w)	1075 (m)		—	206 (w)	206 (m)	
1057 (s)	—	1057 (w)		141 (s)	—	—	$2\nu_{26}(\text{A})$
1050 (w)	1052 (w)	1050 (w)		—	—	117 (w)	
—	1042 (s)	1042 (s)		—	—	114 (w)	
1034 (s)	—	1035 (m)		—	—	104 (w)	
1019 (w)	1026 (m)	1020 (w)		—	—	72 (w)	

Cyclohexan und Methylcyclohexan mit diesem Valenzkraft-Modell in guter Übereinstimmung mit dem Experiment berechnet werden können. Für unsere Berechnungen wurden nur 3 Typen von internen Koordinaten, nämlich, «stretching»-, «bending»- und Torsions-Koordinaten verwendet. Für die numerische Normalkoordinatenana-

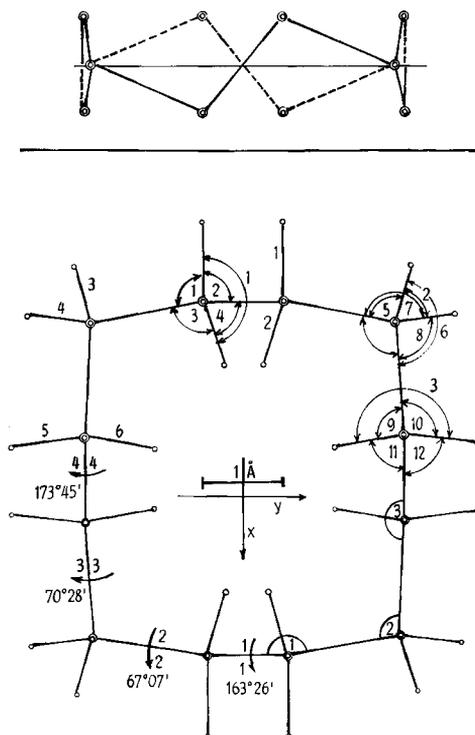


Fig. 3. Molekülmodell b) für Cyclododecan

Tabelle 2. (CD)-«Stretching»-Banden und Skelettschwingungen von Cyclododecan-(1,1)-d₂

Infrarot (l) ν (cm ⁻¹)	Infrarot (s) ν (cm ⁻¹)	Infrarot (l) ν (cm ⁻¹)	Infrarot (s) ν (cm ⁻¹)
2210 (w)	2210 (w)	580 (w)	580 (w)
	2200 (m)	540 (w)	540 (w)
	2192 (s)	510 (m)	508 (m)
2200 (m)	2185 (s)	490 (m)	493 (m)
	2180 (s)	470 (vs)	469 (vs)
2187 (s)	2175 (m)	430 (w)	427 (w)
	2155 (vw)	408 (w)	410 (w)
2138 (w)	2140 (w)	365 (vw)	367 (m)
	2135 (w)	319 (s)	318 (s)
2122 (m)	2126 (m)	295 (m)	294 (m)
	2121 (m)	258 (m)	258 (m)
2112 (s)	2112 (s)	226 (w)	227 (w)
	2103 (s)	—	—

lyse wurde für die Rechenmaschine des ETH-Rechenzentrums (CDC 1604A) ein Algol-Programm geschrieben, welches, ähnlich dem SCHACHTSCHNEIDER-SNYDER-Programm die direkte numerische Berechnung der G -Matrix aus den Bindungs-Einheitsvektoren und den Atommassen erlaubt.

Anschliessend wurden die Normalfrequenzen und die dazugehörigen Eigenvektoren berechnet.

4.2. *Normalkoordinatenanalyse*. – 4.21. *Wahl von Molekelmodellen*. Die Normalkoordinatenanalyse (NKA) wurde für zwei Molekelmodelle durchgeführt, nämlich für ein Modell a) nach DUNITZ-SHEARER und für ein Modell b) gemäss Fig. 3, gekennzeichnet durch durchwegs gleiche Bindungslängen und gleiche Geometrie der CH_2 -Gruppen mit Tetraederwinkel. Die Geometrie dieses Modells ist fixiert durch die in Tabelle 3 angegebenen Atomkoordinaten.

Die beiden Modelle a) und b) unterscheiden sich vornehmlich in folgenden Eigenschaften (Bezeichnung siehe Fig. 3):

1. Sie repräsentieren zwei Punkte aus einer Mannigfaltigkeit von Konformationen mit Symmetrie D_2 mit 2 bzw. mehr als 2 kontinuierlichen Parametern in bezug auf das Gerüst, nicht jedoch hinsichtlich der Geometrie der CH_2 -Gruppen.

Tabelle 3. *Molekelmodelle für Cyclododecan*

	Modell a) nach DUNITZ & SHEARER [1]	Modell b) (siehe Fig. 3)
Symmetrie	D_2	D_2
$r(\text{CC})$	$r(1, 2) = 1,54 \text{ \AA}$ $r(2, 3) = 1,54 \text{ \AA}$ $r(3, 4) = 1,58 \text{ \AA}$ $r(4, 5) = 1,50 \text{ \AA}$	$r(i, i+1) = 1,54 \text{ \AA}$
$r(\text{CH})$	$r(i, h) = 1,108 \text{ \AA}$	$r(i, h) = 1,108 \text{ \AA}$
$\sphericalangle(\text{CCC})$	$\alpha_1 = 109^\circ 38'$ $\alpha_2 = 116^\circ 59'$ $\alpha_3 = 110^\circ 0'$	$\alpha_i = 109^\circ 28'$
$\sphericalangle(\text{HCH})$	$\alpha_{11} = 109^\circ 28'$ $\alpha_{22} = 107^\circ$ $\alpha_{33} = 109^\circ 28'$	$\alpha_{ii} = 109^\circ 28'$
$\tau(\text{CCCC})$	$\tau_1 = 156^\circ 46'$ $\tau_2 = 66^\circ 58'$ $\tau_3 = 68^\circ 39'$ $\tau_4 = 165^\circ 10'$	$\tau_1 = 163^\circ 26'$ $\tau_2 = 67^\circ 07'$ $\tau_3 = 70^\circ 28'$ $\tau_4 = 173^\circ 45'$
PITZER-Potential ^{a)}	3,55 kcal/Mol	2,34 kcal/Mol
$\sphericalangle(\text{CCC})$ -Deformations- energie ^{a)}	4,84 kcal/Mol	0
Atomkoordinaten	$C_2 (-2,265, -0,497, -0,561)$ $C_3 (-1,954, +1,912, 0,00)$ $C_4 (-0,500, +2,128, +0,567)$	$C_2 (-2,150, +0,513, -0,574)$ $C_3 (-1,935, +1,925, 0,00)$ $C_4 (-0,511, +2,027, +0,576)$

^{a)} Berechnet mittels $E_i = K_i \sum [1 + \cos 3 \tau i]$, $K_i = 1,4 \text{ kcal/Mol}$, und $E_\theta = K_\theta \sum (\beta_i - \alpha_i)^2$, $K_\theta \sim 71 \text{ kcal/Molrad}$. Die Wechselwirkungen nicht gebundener Atome wurden nicht berücksichtigt.

2. Das Modell b) ist nicht durch ein Minimum an PITZER-Energie gekennzeichnet, hat jedoch niedrigere PITZER-Energie als a) (Modelle mit Symmetrie D_4 und D_{6d} fallen u. E. wegen hoher PITZER- oder klassischer Deformations-Energie ausser Betracht).

4.22. *Symmetriekoordinaten*. Die Verwendung der oben beschriebenen Koordinaten nach Symmetrisierung unter D_2 ergibt die Übersicht in Tabelle 4.

Tabelle 4. *Symmetriekoordinaten für Cyclododecan- d_0*

Koordinatentyp	Satznummern (siehe Fig. 3)	Anzahl Symmetriekoordinaten pro Spezies				total
		A	B ₁	B ₂	B ₃	
CH-Stretching	1 ... 6	6	6	6	6	24
CH ₂ -Bending	1 ... 3	3	3	3	3	12
CC-Stretching	1 ... 4	4	2	3	3	12
CCH-Bending	1 ... 12	12	12	12	12	48
CCC-Bending	1 ... 3	3	3	3	3	12
CCCC-Torsion	1 ... 4	4	2	3	3	12
total		32	28	30	30	120
«redundancies»		5	3	5	5	18
total Normalschwingungen		27	25	25	25	102

Das Eigenwertproblem $[FG - \lambda E] = 0$ reduziert sich damit auf Blöcke mit den Dimensionen 32, 28, 30 und 30, welche durch den Rechenautomaten direkt diagonalisiert werden konnten; die «redundancies» gehören zum Eigenwert null und wurden lediglich als Kontrolle verwendet. Das Rechenprogramm liefert gleichzeitig die Matrix L^{-1} , welche durch die Hauptachsentransformation $S = LQ$ bestimmt ist.

4.3. *Resultate der Normalkoordinatenanalyse*. In den Tabellen 5 bis 8 geben wir die durch die NKA der beiden Modelle erhaltenen Normalfrequenzen wieder. Ferner wird eine Zuordnung der beobachteten Schwingungsübergänge auf Grund der Eigenfrequenzen und Eigenvektoren vorgeschlagen.

4.31. *Bemerkung zu Tabellen 5 bis 8*. Wie schon oben erwähnt, liefert die Rechnung gleichzeitig die Matrix L^{-1} (siehe Abschnitt 4.22). Diese Matrix stellt die Verknüpfung der Symmetriekoordinaten mit den Normalkoordinaten gemäss der folgenden Matrix-Gleichung $Q = L^{-1}S$ dar. Da die Symmetriekoordinaten wenig anschauliche Grössen sind, kann mit der Matrix L^{-1} kein direktes Bild der Schwingungsform erhalten werden. Dennoch kann anhand der Kolonnenvektoren von L^{-1} eine Zuordnung zu den konventionellen Gruppenschwingungen bzw. Mischungen solcher vorgenommen werden. Zudem sind die Bedingungen (total 18) zwischen den internen Koordinaten in diesen Eigenvektoren noch enthalten, die eine detaillierte Gewichtsverteilung erschweren.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass eine Verdopplung der Torsions-Kraftkonstanten ($0,048 \cdot 10^4$ dyn/cm statt $0,024 \cdot 10^5$ dyn/cm) die 6 niedrigsten Normalfrequenzen um den Faktor $\sqrt{2}$ erhöht, während die übrigen Normalfrequenzen praktisch unverändert bleiben. Wir schliessen daraus, dass diese niedrigsten Normaltöne im wesentlichen durch die Torsionskraftkonstante bestimmt sind und betrachten sie naturgemäss als Torsionsschwingungen des Gerüsts.

Weiter zeigt die Normalkoordinatenanalyse (NKA) für die Fingerprint-Region, dass an den Normalschwingungen fast sämtliche Gruppenschwingungen, nämlich $\delta(\text{CH}_2)$, $\gamma_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\gamma_{\text{s}}(\text{CH}_2)$, $N(\text{CC})$, $\gamma_{\text{r}}(\text{CH}_2)$ und $A(\text{CCC})$, beteiligt sind, wenngleich in stark schwankendem Ausmass. Speziell sind die sog. typischen Ringschwingungen $N(\text{CC})$ und $A(\text{CCC})$ weitgehend vermischt. Die konventionelle Zuordnung der typischen Gruppenschwingungsgebiete der n -Alkane ist der Vollständigkeit halber nachstehend wiedergegeben (S. 247).

Tabelle 5. Normalkoordinatenanalyse von Cyclododecan. Spezies A

Normalfrequenz Modell a)	Modell b)	Zuordnung	RAMAN (l) $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Infrarot (l) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Infrarot (s) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Gruppenschwingungen
2963		ν_1 (CH)	2925 (vs)	2930 (vs)	2930 (vs)	ν (CH) asym.
2935	2925	ν_2 (CH)	2925 (vs)	2930 (vs)	2930 (vs)	ν (CH) asym.
2928	2922	ν_3 (CH)	2925 (vs)	2930 (vs)	2930 (vs)	ν (CH) asym.
2869	2863	ν_4 (CH)	2865 (s)	2862 (s)	2862 (s)	ν (CH) sym.
2865	2860	ν_5 (CH)	2865 (s)	2862 (s)	2862 (s)	ν (CH) sym.
2860	2860	ν_6 (CH)	2865 (s)	2862 (s)	2862 (s)	ν (CH) sym.
1534	1517	ν_7 Ring + δ (CH ₂)	1522 (w) sh	n. beob.	1521 (w) sh	N(CC); δ (CH ₂)
1505	1500	ν_8 Ring + δ (CH ₂)	1495 (m)	1495 (sh) ?	1495 (sh) ?	N(CC); δ (CH ₂)
1460	1460	ν_9 δ (CH ₂)	1465 (s)	1468 (s)	1468 (s)	δ (CH ₂); Δ (CCH)
1456	1456	ν_{10} δ (CH ₂)	1465 (s)	1468 (s)	1468 (s)	δ (CH ₂); Δ (CCH)
1433	1421	ν_{11} δ (CH ₂) + γ_w (CH ₂)	1418 (m)	n. beob.	1417 (w)	δ (CH ₂); Δ (CCH); N(CC)
1352	1340	ν_{12} γ_w (CH ₂)	1335 (s)	n. beob.	1332 (s)	Δ (CCH); N(CC); δ (CH ₂)
1290	1266	ν_{13} γ_w (CH ₂)	1265 (w)	1265 (b)	1268 (w)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1176	1174	ν_{14} γ_t (CH ₂)	1195 (s)	n. beob.	1193 (w)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1166	1156	ν_{15} γ_t (CH ₂)	1158 (s)	n. beob.	1160 (w)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1091	1072	ν_{16} γ_t (CH ₂)	1073 (s)	1075 (w) ?	1073 (m)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1035	1026	ν_{17} N(CC), Ring	1034 (s)	n. beob.	1035 (m)	N(CC); Δ (CCH)
983	983	ν_{18} N(CC), Ring	1007 (s)	n. beob.	1005 (w)	N(CC); Δ (CCH)
921	927	ν_{19} Ring + γ_r (CH ₂)	936 (m)	n. beob.	935 (m)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
787	802	ν_{20} Ring + γ_r (CH ₂)	787 (m)	n. beob.	786 (m)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
743	751	ν_{21} γ_r (CH ₂)	752 (m)	n. beob.	746 (w)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
673	681	ν_{22} γ_r (CH ₂)	690 (w)	685 ?	690 (vw)	Δ (CCH); N(CC)
505	504	ν_{23} Ring, Δ (CCC)	520 (s)	520 (m)	520 (m)	N(CC); Δ (CCC); Δ (CCH)
414	411	ν_{24} Ring, Δ (CCC)	415 (w)	418 (w)	416 (w)	N(CC); Δ (CCC); Δ (CCH)
263	254	ν_{25} Ring, Δ (CCC)	271 (w)	276 (w)	286 (m)	N(CC); Δ (CCC); Δ (CCH)
56 ^{a)}	55 ^{a)}	ν_{26} Ring, τ (CCCC)	n. beob.	n. beob.	72 (w)	τ (CCCC); N(CC); Δ (CCC)
32 ^{a)}	73 ^{b)}	ν_{27} Ring, τ (CCCC)	n. beob.	n. beob.	n. beob.	τ (CCCC); N(CC); Δ (CCC)
	30 ^{a)}					
	43 ^{b)}					

a) Torsionskraftkonstante 0,024 · 10⁵ dyn/cm.

b) Torsionskraftkonstante 0,048 · 10⁵ dyn/cm.

Tabelle 6. Normalkoordinatenanalyse von Cyclododecan. Spezies B_1

Normalfrequenz Modell a)	Modell b)	Zuordnung	$\Delta \nu(\text{cm}^{-1})$ RAMAN (l)	Infrarot (l) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Infrarot (s) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Gruppenschwingungen
2962	2935	$\nu_{28}(\text{CH})b_1$	2925 (us)	2930 (us)	2930 (us)	$\nu(\text{CH})$ asym.
2944	2934	$\nu_{29}(\text{CH})b_1$	2925 (us)	2930 (us)	2930 (us)	$\nu(\text{CH})$ asym.
2937	2930	$\nu_{30}(\text{CH})$	2925 (us)	2930 (us)	2930 (us)	$\nu(\text{CH})$ asym.
2863	2863	$\nu_{31}(\text{CH})$	2865 (s)	2862 (s)	2862 (s)	$\nu(\text{CH})$ sym.
2859	2853	$\nu_{32}(\text{CH})$	n. beob.	2850 (s)	2851 (s)	$\nu(\text{CH})$ sym.
2857	2852	$\nu_{33}(\text{CH})$	n. beob.	2850 (s)	2851 (s)	$\nu(\text{CH})$ sym.
1493	1465	$\nu_{34} \delta(\text{CH}_2)$	1465 (s)	1468 (s)	1468 (s)	} $\delta(\text{CH}_2)$; $\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
1463	1463	$\nu_{35} \delta(\text{CH}_2)$	1465 (s)	1468 (s)	1468 (s)	
1438	1431	$\nu_{36} \delta(\text{CH}_2)$	1445 (s)	1444 (s)	1438 (s)	$\delta(\text{CH}_2)$; $\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
1409	1397	$\nu_{37} \gamma_w(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$	1385 (s)	1390 (w)	1387 (w)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$; $\delta(\text{CH}_2)$
1309	1285	$\nu_{38} \gamma_w(\text{CH}_2)$	1308 (s)	1308 (s)	1307 (s)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
1287	1281	$\nu_{39} \gamma_w(\text{CH}_2)$	1295 (w)	1295 (m)	1294 (m)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
1267	1267	$\nu_{40} \gamma_w(\text{CH}_2)$	1265 (w)	1265 (w, b)	1264 (m)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
1222	1222	$\nu_{41} \gamma_t(\text{CH}_2)$	1225 (w)	1218 (w)	1208 (vw)	$\Delta(\text{CCH})$; $\Delta(\text{CCC})$; $N(\text{CC})$
1176	1181	$\nu_{42} \gamma_t(\text{CH}_2)$	1180 (w)	1181 (w)	1175 (m)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
1073	1057	$\nu_{43} \gamma_t(\text{CH}_2)$	1057 (s)	1052 (sh) ?	1057 (w)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
1046	1020	$\nu_{44} N(\text{CC})$, Ring	1019 (m)	1025 (vw)	1018 (vw)	$N(\text{CC})$; $\Delta(\text{CC})$
980	980	$\nu_{45} \gamma_r + \text{Ring}$	985 (w)	n. beob.	978 (sh, w)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
861	874	$\nu_{46} \text{Ring} + \gamma_r$	870 (us)	n. beob.	862 (w)	$N(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$
818	818	$\nu_{47} \gamma_s(\text{CH}_2)$	817 (s)	818 (s)	817 (s)	$\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CCC})$
805	403	$\nu_{48} \Delta(\text{CCC})$, Ring	395 (w)	389 (w)	385 (w)	$\Delta(\text{CCC})$; $\Delta(\text{CCH})$; $N(\text{CC})$
327	330	$\nu_{49} \Delta(\text{CCC})$, Ring	298 (s)	298 (m)	298 (m)	$\Delta(\text{CCC})$; $\Delta(\text{CCH})$
183	190	$\nu_{50} \Delta(\text{CCC})$, Ring	—	206 (w) ?	206 (m)	$\Delta(\text{CCC})$; $\Delta(\text{CCH})$
89 ^{a)}	82 ^{a)}	$\nu_{51} \tau(\text{CCCC})$, Ring	n. beob.	n. beob.	117 (w)	$\tau(\text{CCC})$; $\Delta(\text{CCC})$; $\Delta(\text{CCH})$
39 ^{b)}	39 ^{a)}	$\nu_{52} \tau(\text{CCCC})$, Ring	n. beob.	n. beob.	n. beob.	$\tau(\text{CCCC})$; $\Delta(\text{CCC})$; $N(\text{CC})$
	54 ^{b)}					

a) Torsionskraftkonstante $0,024 \cdot 10^5$ dyn/cm.b) Torsionskraftkonstante $0,048 \cdot 10^5$ dyn/cm.

Tabelle 7. Normalkoordinatenanalyse von Cyclododecan. Spezies B_2

Normalfrequenz Modell a)	Modell b)	Zuordnung	RAMAN		Infrarot		Gruppenschwingungen
			(l)	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	(l)	(s)	
2962	2935	ν_{53} (CH)					ν (CH) asym.
2938	2932	ν_{54} (CH)			2930 (vs)	2930 (vs)	ν (CH) asym.
2934	2931	ν_{55} (CH)					ν (CH) asym.
2869	2863	ν_{56} (CH)			2863 (s)	2863 (s)	ν (CH) sym.
2860	2860	ν_{57} (CH)					ν (CH) sym.
2856	2853	ν_{58} (CH)			2850 (s)	2850 (s)	ν (CH) sym.
1525	1509	ν_{59} Ring + δ (CH ₂)	n. beob.		1505 (m)	1505 (sh. m)	N(CC) + δ (CH ₂)
1461	1464	ν_{60} δ (CH ₂)	1465 (s)		1468 (s)	1468 (s)	δ (CH ₂); Δ (CCH)
1457	1457	ν_{61} δ (CH ₂)					δ (CH ₂); Δ (CCH)
1434	1428	ν_{62} δ (CH ₂)	1445 (s)		1444 (s)	1438 (s)	δ (CH ₂); Δ (CCH); N(CC)
1392	1369	ν_{63} γ_w (CH ₂)	1345 (m)		1345 (s)	1345 (s)	Δ (CCH); N(CC); δ (CH ₂)
1294	1278	ν_{64} γ_w (CH ₂)	1291 (w)?		1295 (sh)	1290 (m)	Δ (CCH); N(CC); δ (CH ₂)
1281	1263	ν_{65} γ_w (CH ₂)	1265 (vw)		1265 (m. b)	1261 (m)	Δ (CCH); N(CC); δ (CH ₂)
1225	1225	ν_{66} γ_t (CH ₂)	1234 (s)		n. beob.	1235 (sh) ?	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1149	1137	ν_{67} γ_t (CH ₂)	1137 (w)		1134 (vw)	1139 (vw)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1082	1082	ν_{68} γ_t (CH ₂)			1082 (w. sh)	1084 (m)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
1048	1027	ν_{69} N(CC), Ring	1045 (m)?		1042 (s)	1042 (s)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
967	971	ν_{70} γ_r (CH ₂)	965 (w)		965 (s)	964 (s)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
908	919	ν_{71} N(CC) + γ_r (CH ₂)	925 (m)		n. beob.	926 (w)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
770	792	ν_{72} γ_r (CH ₂) + Ring	781 (m)		781 (m)	784 (s)	N(CC); Δ (CCH); Δ (CCC)
698	708	ν_{73} γ_r (CH ₂)	718 (w)		715 (vs)	718 (vs)	Δ (CCH); N(CC); Δ (CCC)
492	483	ν_{74} Δ (CCC), Ring	485 (w)		481 (s)	483 (s)	Δ (CCC); N(CC); Δ (CCH)
347	341	ν_{75} Δ (CCC), Ring	365 (m)		365 (m)	368 (m)	Δ (CCC); N(CC); Δ (CCH)
235	231	ν_{76} Δ (CCC), Ring	233 (m)		233 (w)	228 (w)	Δ (CCC); N(CC); Δ (CCH)
82 ^{a)}	77 ^{a)}	ν_{77} τ (CCCC), Ring	n. beob.		n. beob.	114 (w)	τ (CCCC); Δ (CCC); N(CC)
	108 ^{b)}						

^{a)} Torsionskraftkonstante 0,024 dyn/cm.

^{b)} Torsionskraftkonstante 0,048 dyn/cm.

Tabelle 8. Normalkoordinatenanalyse von Cyclododecan. Spezies B₃

Normalfrequenz Modell a)	Modell b)	Zuordnung	RAMAN (l) $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$	Infrarot (l) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Infrarot (s) $\nu(\text{cm}^{-1})$	Gruppenschwingungen
2962	2935	ν_{78} (CH)				$\nu(\text{CH})$ asym.
2944	2932	ν_{79} (CH)	2925 (vs)	2930 (vs)	2930 (vs)	$\nu(\text{CH})$ asym.
2928	2923	ν_{80} (CH)				$\nu(\text{CH})$ asym.
2864	2863	ν_{81} (CH)	2865 (s)	2863 (s)		$\nu(\text{CH})$ asym.
2863	2860	ν_{82} (CH)				$\nu(\text{CH})$ asym.
2859	2852	ν_{83} (CH)	n. beob.	2850 (s)	2850 (s)	$\nu(\text{CH})$ asym.
1520	1508	ν_{84} Ring + $\delta(\text{CH}_2)$	1510 (m)	1505 (m)	1505 (sh, m)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1487	1463	ν_{85} $\delta(\text{CH}_2)$	1465 (s)	1468 (s)	1468 (s)	$\delta(\text{CH}_2)$; $\Delta(\text{CCH})$
1458	1458	ν_{86} $\delta(\text{CH}_2)$				$\delta(\text{CH}_2)$; $\Delta(\text{CCH})$
1439	1429	ν_{87} $\delta(\text{CH}_2)$	1445 (s)	1444 (s)	1438 (s)	$\delta(\text{CH}_2)$; $\Delta(\text{CCH})$
1377	1371	ν_{88} $\gamma_w(\text{CH}_2) + \delta(\text{CH}_2)$	1360 (w)	1357 (m)	1355 (m)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1289	1276	ν_{89} $\gamma_w(\text{CH}_2)$	1283 (m)	1280 (w)	1278 (w)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1267	1262	ν_{90} $\gamma_w(\text{CH}_2)$	1244 (m)	1244 (s)	1244 (s)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_2)$
1221	1221	ν_{91} $\gamma_r(\text{CH}_2)$	1220 (m)	1218 (m)	1210 (w)?	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
1136	1126	ν_{92} $\gamma_r(\text{CH}_2)$	1126 (m)	n. beob.	1126 (vw)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
1092	1087	ν_{93} $\gamma_r(\text{CH}_2)$	1092 (m)	n. beob.	1093 (w)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
1049	1029	ν_{94} $\nu(\text{CC})$, Ring	1050 (sh)?	1052 (sh)	1050 (m)	$\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$; $\Delta(\text{CCC})$
988	980	ν_{95} $\nu_r(\text{CH}_2) + \nu(\text{CC})$	972 (vw)	n. beob.	972 (sh?)	$\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$; $\Delta(\text{CCC})$
919	917	ν_{96} $\nu_r(\text{CH}_2) + \text{Ring}$	915 (m)	910 (vw)	n. beob.	$\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$; $\Delta(\text{CCC})$
778	803	ν_{97} $\gamma_r(\text{CH}_2) + \text{Ring}$	n. beob.	n. beob.	799 (vw)?	$\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$; $\Delta(\text{CCC})$
704	705	ν_{98} $\gamma_r(\text{CH}_2)$	713 (w)	n. beob.	713 (vs)	$\Delta(\text{CCH})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCC})$
488	484	ν_{99} $\Delta(\text{CCC})$, Ring	500 (w)	495 (m)	500 (m)	$\Delta(\text{CCC})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$
339	333	ν_{100} $\Delta(\text{CCC})$, Ring	325 (w)	320 (s)	325 (s)	$\Delta(\text{CCC})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$
241	244	ν_{101} $\Delta(\text{CCC})$, Ring	262 (w)	262 (w)	264 (w)	$\Delta(\text{CCC})$; $\nu(\text{CC})$; $\Delta(\text{CCH})$
80 ^{a)}	75 ^{a)} 105 ^{b)}	ν_{102} $\tau(\text{CCCC})$, Ring	n. beob.	n. beob.	104 (w)	$\tau(\text{CCCC})$; $\Delta(\text{CCC})$; $\nu(\text{CC})$

^{a)} Torsionskraftkonstante 0,024 dyn/cm.

^{b)} Torsionskraftkonstante 0,048 dyn/cm.

Gruppenschwingungen	Frequenzgebiet	Gruppenschwingungen	Frequenzgebiet
$\nu(\text{CH})$	2940 ... 2850 cm^{-1}	$N(\text{CC})$	1050 ... 900 cm^{-1}
$\delta(\text{CH}_2)$	1500 ... 1400 cm^{-1}	$\gamma_r(\text{CH}_2)$	900 ... 700 cm^{-1}
$\gamma_w(\text{CH}_2)$	1400 ... 1240 cm^{-1}	$\Delta(\text{CCC})$	550 ... 200 cm^{-1}
$\gamma_t(\text{CH}_2)$	1240 ... 1050 cm^{-1}	$\tau(\text{CCCC})$	200 ...

Die Cyclanspektren unterscheiden sich nicht nur in dieser Hinsicht von den Spektren fester Alkane. Bei diesen bewirkt schon allein die Symmetrie (C_{2v} oder C_{2h}), dass gewisse Gruppenschwingungen nicht gekoppelt sind, ferner befinden sich die Kohlenstoffatome durchwegs in spezieller Lage. Im Cyclododecanspektrum hingegen verteilen sich die Gruppenschwingungen auf alle 4 Spezies der (mit C_{2v} oder C_{2h} isomorphen) Gruppe D_2 .

Die Verwendung des SCHACHTSCHNEIDER-Potentials für Alkane erlaubt die *ad hoc* Berechnung des Cyclododecanspektrums mit einer mittleren Abweichung von ca. 2%. Die Normalfrequenzen von Modell b) stimmen wesentlich besser mit der Erfahrung überein als die von Modell a).

5. Diskussion. – 5.1. Diskussion des Schwingungsspektrums von Cyclododecan.

5.11. *CH-Streckschwingungen* $\nu(\text{CH})$, 2940 ... 2850 cm^{-1} . In der flüssigen und festen Phase zeigt die $\nu(\text{CH})$ -Bande die nach Berechnung für Modell b) zu erwartende Struktur mit Absorptionsmaxima bei 2930 ... 2935 cm^{-1} (asym. $\nu(\text{CH})$) und 2860 bzw. 2850 cm^{-1} (sym. $\nu(\text{CH})$). Für Modell a) liefert die NKA eine Frequenz bei 2965 cm^{-1} , welche im wesentlichen durch die Abweichungen von der Tetraedergeometrie bedingt ist, jedoch bisher in keinem Schwingungsspektrum beobachtet worden ist³⁾. Das für die Messungen im 3000- cm^{-1} -Gebiet verwendete Auflösungsvermögen wäre hierfür ausreichend gewesen.

5.12. *Das Kombinationstongebiet* 2800 ... 1600 cm^{-1} ist naturgemäss sehr kompliziert, und wir verzichten auf eine Wiedergabe der Zuordnung hier beobachteter Banden.

5.13. *Methylen-«bending»-Schwingungen* $\delta(\text{CH}_2)$, 1500 ... 1400 cm^{-1} . Sowohl in den Infrarot- wie auch in den RAMAN-Spektren sind zwei sehr starke Banden beobachtet (1468 bzw. 1444 cm^{-1}), die mit Normalfrequenzen übereinstimmen und mehrere Grundtöne (12) umfassen. In den Festkörperspektren ist der obere Ast dieser Bandengruppe wesentlich schwächer als im Flüssigkeitsspektrum. Die Zuordnung wird durch die NKA gut bestätigt, obgleich der tiefere Ast auf 1430 cm^{-1} (beob. 1445 cm^{-1}) zu liegen kommt.

5.14. $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingungen, 1400 ... 1240 cm^{-1} (*Methylen wagging*). Die meisten Schwingungsübergänge des flüssigen Cyclans in dieser Region zeigen Koinzidenz zwischen Infrarot-Banden und RAMAN-Linien, wobei intensiven Infrarot-Banden fast immer schwache RAMAN-Linien entsprechen und umgekehrt. Das ganze Schwingungsspektrum zeigt dieses Merkmal einer Pseudoausschliessung in auffälliger Weise. – Im festen Zustand zeigen die Bandengruppen bei 1345, 1295 und 1265 deutliche Aufspaltungen verglichen mit dem Flüssigkeitsspektrum. Einige der Komponenten der aufgespaltenen Festkörperbanden sind auch im RAMAN-Spektrum der flüssigen Phase beobachtbar. Durch Vergleich mit den Resultaten der NKA wurden zwei davon als A-Grundtöne zugeordnet, welche im Infrarotspektrum (der freien Molekel)

³⁾ Es ist nicht auszuschliessen, dass mit den Abweichungen vom Tetraederwinkel eine Änderung der Kraftkonstanten einhergeht. Jedoch wäre eine Kompensation des G-Effekts (kinetische Matrix) durch einen F-Effekt (Potentialmatrix) wenig wahrscheinlich.

verboten sind. Hingegen sind sie im Festkörper zufolge Kristallfeldaufspaltung erlaubt, da die Lagen-Symmetrie bestenfalls C_2 beträgt. Alle Grundtöne dieser Region sind merklich aus $\delta(\text{CH}_2)$, $\gamma_w(\text{CH}_2)$ und $N(\text{CC})$ zusammengesetzt.

5.15. $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Schwingungen, 1240 ... 1050 cm^{-1} (*Methylen twisting*). In Analogie zu den Spektren der *n*-Alkane sind die Infrarot-Banden der «twisting»-Region schwach. Im RAMAN-Spektrum der flüssigen Phase und im Infrarotspektrum des Festkörpers (90° K) wurden gewisse «twisting»-Übergänge mit mittlerer Intensität gefunden. – Die A-Grundtöne wurden wiederum anhand der NKA zugeordnet (1192 bzw. 1156 cm^{-1}); experimentell wurden beide im RAMAN-Spektrum der Flüssigkeit bzw. im Infrarotspektrum des Festkörpers beobachtet. – An sämtlichen «twisting»-Übergängen sind $\gamma_t(\text{CH}_2)$, $N(\text{CC})$ und $A(\text{CCC})$ beteiligt, so dass von Gruppenschwingungen kaum die Rede sein kann.

5.16. $N(\text{CC})$ -Region, 1050 ... 900 cm^{-1} (*C-C-stretching*). Aus der NKA geht merkwürdigerweise hervor, dass an gewissen Normalschwingungen bei 1530 ... 1500 cm^{-1} neben $\delta(\text{CH}_2)$ die Gruppenschwingungen $N(\text{CC})$ stark beteiligt sind. Im RAMAN-Spektrum wurden tatsächlich Linien mittlerer Intensität in dieser Region beobachtet, jedoch fehlen in den Infrarotspektren entsprechende Absorptionsbanden. $N(\text{CC})$ ist wiederum sehr stark beteiligt an Normalschwingungen zwischen 1050 und 850 cm^{-1} . Diese können Grundtönen zugeordnet werden, welchen starke RAMAN-Linien, jedoch nur schwache Infrarot-Banden zukommen, wie dies für $N(\text{CC})$ -Schwingungen schon oft gefunden wurde. Insbesondere ist die stärkste RAMAN-Linie des Spektrums (870 cm^{-1}) nach NKA hauptsächlich als $N(\text{CC})$ -Ringschwingung zu interpretieren. – Im Festkörperspektrum sind wiederum die meisten $N(\text{CC})$ -Gerüstschwingungen deutlich erkennbar.

5.17. $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Region, 900 ... 700 cm^{-1} (*CH₂ rocking*). Der in den Infrarotspektren auffallenden Bandengruppe bei 720 ... 690 cm^{-1} entsprechen durchwegs RAMAN-Linien meistens geringer Intensität. Andererseits ist der RAMAN-Übergang bei 820 cm^{-1} besonders stark. Ferner sind in dieser Region die Unterschiede zwischen Festkörper- und Flüssigkeits-Spektren in bezug auf die Bandenintensitäten weitaus am grössten. Die charakteristische «rocking»-Bande bei 720 cm^{-1} spaltet sich beim Übergang zum Festkörper in zwei Komponenten auf. Gemäss NKA geht die Aufspaltung nicht auf einen durch das Kristallfeld aktivierten A-Übergang zurück, sondern auf die Aufhebung einer zufälligen Koinzidenz zwischen je einem B_2 - und B_3 -Grundton⁴).

5.18. $A(\text{CCC})$ -Region, 550 ... 200 cm^{-1} (*Ring bending*). In dieser im allgemeinen noch wenig verstandenen Region treten sowohl im Infrarot- als im RAMAN-Spektrum starke Bandengruppen auf. Bei der Phasenumwandlung (l) \rightarrow (s) erfahren einige Infrarotbanden merkliche Frequenzverschiebungen, z. B. von 286 auf 278 cm^{-1} , welche wahrscheinlich auf Kristallfeldeffekte zurückgehen. Nach Vergleich mit der NKA sind ferner die sehr schwachen Infrarotbanden bei 586, 550 und 440 cm^{-1} als Kombinationstöne zuzuordnen.

5.19. $\tau(\text{CCC})$ -Region, 200 ... 40 cm^{-1} (*Ring torsion*). *A priori* sind in dieser ausgesprochenen Ferninfrarot-Region die Torsionsschwingungen langer Ketten zu erwar-

⁴) Bei den Paraffin-Festkörperspektren erfährt bekanntlich die 720 cm^{-1} «rocking»-Bande eine Kristallfeldaufspaltung zufolge intermolekularer Wechselwirkung zwischen den CH_2 -Gruppen.

ten. Dem Kohlenstoffskelett des Cyclododecans kommen 30 Grundtöne zu, die aus geometrischen Gründen im wesentlichen aus stark gemischten Gruppenschwingungen $N(CC)$, $\Delta(CCC)$ und $\tau(CCCC)$ bestehen sollten. Wie aus der NKA hervorgeht, sind an den meisten Normalschwingungen auch Ringschwingungen beteiligt. Daher liegt die Frage nahe, ob wenigstens die im fernen Infrarot liegenden Torsionsschwingungen den Charakter von Gruppenschwingungen besitzen. Da zudem Kraftkonstanten für Torsionskoordinaten kaum bekannt sind, führten wir (wie oben *sub* 4.31 bemerkt) die NKA für zwei verschiedene Werte der Torsionskonstanten aus. In der Tat erwiesen sich die 6 tiefsten Normalschwingungen als Gruppenschwingungen in dem Sinne, als ihre Frequenzen praktisch nur von der Torsionskonstante abhängen. Im fernen Infrarot waren 4 der zu erwartenden Torsions-Grundtöne beobachtbar, z. T. als schwache Banden. Die nach NKA bei 50 bzw. 40 cm^{-1} vorausgesagten Grundtöne waren mit unseren Spektrographen nicht nachweisbar.

5.2. *Vergleich der Normalkoordinatenanalyse für die beiden Modelle mit den gemessenen Spektren.* – 5.21. Mit Hilfe der NKA liessen sich von den 112 Grundtönen alle bis auf 2 mit beträchtlicher Sicherheit zuordnen. Mit Ausnahme der im fernen Infrarot liegenden Torsions- und der $\nu(\text{CH})$ -Schwingung sind fast alle Grundtöne aus mehreren Gruppenschwingungen zusammengesetzt.

5.22. In der νCH -Region stimmen die nach Modell b) berechneten asymmetrischen bzw. symmetrischen $\nu(\text{CH})$ -Grundtöne gut mit den experimentell bestimmten überein. Das DUNITZ-SHEARER-Modell a) ergab durchwegs zu hohe $\nu(\text{CH})$ -Frequenzen. Offensichtlich haben diese Frequenzunterschiede geometrisch-kinematische Ursachen, da für beide Modelle dasselbe Valenz-Potential verwendet wurde. Auch im Festkörper-Spektrum konnten keine Banden um 2960 cm^{-1} beobachtet werden.

5.23. $\delta(\text{CH}_2)$ -Region: Die berechneten Normalfrequenzen der $\delta(\text{CH}_2)$ -Gruppenschwingungen des Modells a) sind durchwegs höher als diejenigen des Modells b). Die experimentell festgestellten Grundtöne (IR. und RAMAN) stimmen mit den berechneten des Modells b) besser überein als mit jenen des Modells a). Offensichtlich ist der Unterschied der Normalfrequenzen und der Grundtöne (1430 statt 1444 cm^{-1}) auf FERMI-Resonanz mit Obertönen von $\gamma_r(\text{CH}_2)$ (720 cm^{-1}) zurückzuführen. Da in dieser Region 12 Grundtöne zu erwarten sind, ist eine saubere Aufspaltung im Festkörper-Infrarot-Spektrum nicht zu erwarten und auch nicht beobachtet worden.

5.24. In der $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Region liefern die beiden Modelle Normalfrequenzen, welche bis zu 30 cm^{-1} differieren. Wiederum stimmen die Eigenfrequenzen des Modells b) besser mit den beobachteten Spektren überein als diejenigen des Modells a). Diese Unterschiede sind offensichtlich analog zu den $\nu(\text{CH})$ und $\delta(\text{CH}_2)$ geometrisch-kinematischen Ursprungs. Als interessantes Ergebnis der NKA ist zu erwähnen, dass das langwellige Ende des $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Gruppenschwingungsgebietes bei 1240 cm^{-1} liegt. Bei der RAMAN-Linie 1234 cm^{-1} handelt es sich vornehmlich um eine $\gamma_t(\text{CH}_2)$ -Frequenz und kaum mehr um eine $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingung. Die Frage der Begrenzung dieser Gruppenschwingungsgebiete gegeneinander ist schon oft diskutiert worden und ist beim Cyclododecan aus den *sub* 4.31 erwähnten Tatsachen besonders aktuell.

5.25. In der Methylene-«twisting»-Region sind keine merklichen Abweichungen der Normalfrequenzen der Modelle a) und b) mehr festzustellen. Die Abweichung von den Grundtönen überschreitet durchschnittlich $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ nicht.

5.26. *N(CC)-Region*: Auf das merkwürdige Auftreten von Normalfrequenzen mit sehr starkem *N(CC)*-Anteil (neben $\delta(\text{CH}_2)$) bei 1500 cm^{-1} wurde schon oben hingewiesen; wahrscheinlich ist diese Erscheinung kinematischer Natur. – In der unteren *N(CC)*-Region ($1050 \dots 860\text{ cm}^{-1}$) stimmen die Normalfrequenzen recht gut mit den gemessenen Frequenzen überein. Die berechneten Frequenzen des Modells a) sind zum Teil höher und zum Teil tiefer als diejenigen des Modells b).

5.27. $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Region: Die Frequenzen von Modell a) sind merklich tiefer als diejenigen des Modells b). Die Gegenüberstellung mit den Grundtönen ergibt, dass Modell b) besser mit der Wirklichkeit übereinstimmt als Modell a).

5.28. Im Gebiet der $\Delta(\text{CCC})$ -Ringschwingungen kann zwischen den beiden Modellen kein deutlicher Unterschied mehr festgestellt werden. Die grösste Abweichung zwischen den hierher gehörenden Normaltönen beträgt nur 8 cm^{-1} . Dagegen ist die Übereinstimmung mit den gemessenen Frequenzen hier nicht so gut wie in den höheren Regionen. Offensichtlich ist das Paraffin-Potential in diesem Gebiet nicht genügend genau. Die Ursache hierfür ist wohl, dass die Wechselwirkungskonstanten vom Torsionswinkel abhängen. In den Paraffinen beträgt dieser durchwegs 180° (*trans*-Konformation). Im Cyclododecan liegen die Torsionswinkel bei 70° bzw. 160° , für welche die Wechselwirkungskonstanten ($\Delta(\text{CCC}) - \Delta(\text{CCC})$, $\Delta(\text{CCC}) - \Delta(\text{CCH})$) nicht bekannt sind. Andererseits genügt das bisherige experimentelle Material für eine Bestimmung dieser Konstanten noch nicht.

5.29. Bei den *Ringtorsionsschwingungen* ist die Übereinstimmung der Normalfrequenzen beider Modelle mit den schwachen Grundtönen (Tiefemperatur-Festkörperspektrum) im fernen IR. als gut zu bezeichnen, wenn die Torsions-Kraftkonstante zu $0,048 \cdot 10^5\text{ dyn/cm}$ (Diagonalelement) gewählt wird. Die FIR.-Absorptionsbanden sind auffällig schwach; bei 3 mm Schichtdicke sind sie gerade noch sicher nachweisbar. Die mit diesen Schwingungen verknüpfte Dipolmomentänderung $|\partial\mu/\partial Q|$ ist auch anschaulich als klein zu erwarten.

6. Infrarotspektrum von Cyclododecan-(1,1)- d_2 . – 6.1. $\nu(\text{CH})$ -Region: Unter der Annahme, dass die Cyclododecan-Molekel der Punktsymmetriegruppe D_2 angehört, sollten in der Flüssigkeit und im Festkörper 3 spektroskopisch unterscheidbare Konformere dieser isotopen Modifikationen auftreten, welche sich in der Lage der CH_2 -Gruppe unterscheiden. In der $\nu(\text{CD})$ -Region des Flüssigkeitsspektrums treten tatsächlich 3 Bandenpaare (siehe Tabelle 4 und Fig. 2) auf: Im Festkörper sind 6 Doublets feststellbar, welche offensichtlich auf einen Kristallfeldeinfluss zurückzuführen sind.

6.2. Das «Fingerprint»-Gebiet ist aussergewöhnlich kompliziert, einerseits wegen der niedrigeren Symmetrie der isotopen Modifikation, andererseits hauptsächlich wegen der Superposition der Spektren der 3 Konformeren. Einstweilen ist eine Diskussion dieser Region nicht sinnvoll, da hierzu die NKA benötigt wird. Andererseits wäre eine solche aufschlussreich, und sie würde wohl die Frage der Konformation wesentlich zu verschärfen gestatten.

6.3. Das Gebiet der $\Delta(\text{CCC})$ -Ring-Schwingungen zeigt keine merklichen Isotopeneffekte. Die Bandenbreite scheint etwas erhöht gegenüber der leichten Modifikation, jedoch gelang bisher eine Aufspaltung auch bei tiefen Temperaturen nicht.

6.4. *Normalkoordinationsanalyse*. Die Symmetriegruppe der isotopen Modifikation ist C_1 , so dass das Eigenwertproblem die Dimension mindestens 120 hat. Dieses Problem liess sich bisher mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln nicht lösen⁵⁾.

Verdankungen. – Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuche Nr. 1948, 2629) für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiter danken wir den Herren Prof. K. ZIEGLER und Prof. J. D. DUNITZ für die freundliche Überlassung von Cyclodecan bzw. die Erlaubnis zur Benützung des Mikrophotometers, sowie den Behörden der ETH (RZETH) für die grosszügige Unterstützung bei der Ausführung der umfangreichen numerischen Rechenarbeiten. Im weiteren möchten wir den Herren BRÜESCH und KELLER für die Ausarbeitung und freundliche Überlassung des Algol-Rechenprogramms danken. Ferner sind wir Herrn GRABER zu Dank verpflichtet, der uns die meisten IR.-Spektren des Cyclododecans bestimmte.

SUMMARY

The infrared, far infrared and RAMAN spectra of cyclododecane and the infrared and far infrared spectra of cyclododecane-(1,1)- d_2 with D_2 symmetry have been measured. For the light isotopic modification a numerical normal coordinate analysis has been carried out, using the 35-constants potential for paraffins given by SCHACHTSCHNEIDER, and an automatic computer program for the calculation of the G -matrix, the normal frequencies and the normal vectors.

The normal frequencies agree within 2% with the observed vibrational spectra and allow the suggestion of an assignment of all fundamentals except two, which occur below 50 cm^{-1} . Most of the normal vibrations consist of several group vibrations. It is shown that the spectra support the assumption of a conformation with tetrahedral angles and equal (CC)-bond lengths throughout.

Laboratorium für Physikalische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. D. DUNITZ & H. M. M. SHEARER, *Proc. chem. Soc.* 1958, 340; *ibid.* 1959, 268; *Helv.* 43, 18 (1960).
- [2] R. ARNDT, Diss. Nr. 3158, ETH Zürich 1962.
- [3] E. BILLETER, *Helv.* 41, 348 (1958).
- [4] H. FUHRER, Diss. Nr. 3541, ETH Zürich 1964.
- [5] E. B. WILSON, J. C. DECIUS & P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Comp., New York 1955.
- [6] J. H. SCHACHTSCHNEIDER & R. G. SNYDER, *Spectrochim. Acta* 19, 117 (1963).

⁵⁾ Wir hoffen, dieses Problem mit Hilfe eines in Programmierung begriffenen neuen Rechenverfahrens in absehbarer Zukunft lösen zu können.