

**Substituenteneffekte
in Wasserstoffbrückenbindungen
3,4-symmetrisch substituierter Pyrrolderivate mit Aceton
IR-, Gas- und Matrix-Isolations-Spektroskopie**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Manfred Müsse
aus Dinslaken

1988



Prom. 05.09.88

Tag der mündlichen Prüfung:

16. 06. 1988

Dekan:

Prof. Dr. D. Mecke

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. V. Hoffmann

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Oberhammer

Hommage
à
Pierre Fournari
Dijon

für Marie Luise

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. V. Hoffmann für das Thema dieser Arbeit, seine wissenschaftliche Hilfestellung und Anregungen bei übergeordneten Problemen.

Danken möchte ich der Werkstatt unseres Institutes und der Werkstatt des Institutes für Angewandte Physik der Universität, dazu der Firma Bachofer und der Metallschlauchfabrik Pforzheim für apparative Arbeiten und praktische Anregungen.

Den Herren Professoren P. Fournari (Dijon) und M. Hanack (Tübingen) danke ich für die Bereitstellung der Laboratorien, dazu den Herren Doktoren M. Farnier mit Kollegen (Dijon) und L. Subramanian (Tübingen) für die Hilfestellung bei den Synthesen. Herrn PD. Dr. W. Winter danke ich für die Röntgenstrukturanalyse des 3,4-Dichlorpyrrols.

Großen Dank schulde ich den Herren Professoren C. Wakselman und J. Leroy für die Entwicklung und Bereitstellung des 3,4-Bis-(trifluormethyl)-pyrrols.

Herrn Kollegen Dipl. Chem. Heinz Stauch gilt mein herzlicher Dank für seinen enormen Einsatz bei der Textverarbeitung.

Allen Kollegen des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie und des Fachbereiches danke ich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und Beiträge.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Apparativer Teil	6
2.1	IR-Spektrometer und Aufnahmetechnik - Gaszellen	6
2.2	FIR-Spektrometer und Aufnahmetechnik	6
2.3	Meßgeräte für die Matrix-Isolations-Methode und für den Dosierstand	6
2.4	Funktionsweise	7
3	Technischer Teil	8
3.1	Projektieren und Aufbau einer Apparatur für die Matrix-Isolations-Methode in der IR-, FIR- und RamanSpektroskopie	8
3.1.1	Probleme der Projektierung	8
3.1.2	Beschreibung des Aufbaus	9
	a) Hauptgeräte	9
	b) Hahnbrücken und Verbindungsstücke	9
	c) Edelstahlrohre und Metallschläuche	11
	d) Meßgeräte	11
	e) Gastrocknungs- und Reinigungssysteme	11
	f) Kühlfallensystem	13
	g) Zentrier- und Dichtungsringe, Kleinmaterial	13
	h) Ausführung der Arbeiten	13
3.2	Spezielle Aufsprühanordnungen	13
3.2.1	Vorbemerkungen	13
3.2.2	Gefäß mit Rührer (temperierbar)	14
3.2.3	Anordnung für stark sublimierende Komponenten	14
3.2.4	Dosierung hinreichend flüchtiger Komponenten	14
3.3	Matrix-Erzeugung	14
3.3.1	Das Sandwich-Verfahren	17
3.3.2	Mischgas-Verfahren	17

4	Chemischer Teil	19
4.1	Substanzen zur Trocknung	19
4.1.1	Molekularsieb	19
4.1.2	Oxisorb	19
4.1.3	Phosphorpentoxid	19
4.1.4	Caesiumfluorid	19
4.1.5	Bariumoxid	20
4.2	Inertgase	20
4.2.1	Stickstoff	20
4.2.2	Argon	20
4.3	Probanden für die Matrix-Isolation	20
4.3.1	Aceton	20
4.3.2	3.4-Dimethylpyrrol	20
4.3.3	Pyrrol	21
4.3.4	3.4-Dichlorpyrrol	21
4.3.5	3.4-Bistrifluormethylpyrrol	21
4.3.5	3.4-Dijodpyrrol	21
4.3.7	Stabilität	21
4.4	Synthesen und Literaturhinweise	21
4.4.1	3.4-Dimethylpyrrol	21
4.4.2	3.4-Dichlorpyrrol	22
4.4.3	3.4-Bistrifluormethylpyrrol	22
4.4.4	3.4-Dijodpyrrol	22
5	Theoretischer Teil	23
5.1	Normalkoordinatenanalyse	23
5.2	Verwendete Programme und Unterprogramme	26
5.2.1	REDPA	26
5.2.2	UMAT	27
5.2.3	GMAT	27
5.2.4	ZMAT	28
5.2.5	FPERT einschließlich TAUZET	28
5.3	Substituentenparameter und Hammett-Gleichungen - Grundlagen	30

5.3.1	Die Hammett-Taftschen Substituentenparameter σ_1 , σ_m und σ_p	30
5.3.2	Substituentenparameter und Resonanz, σ_R	32
5.3.3	Chinoide Strukturen, "through resonance und σ_p^{O} "	32
5.3.4	Chinoide Strukturen und fulvenoide Strukturen in H-Brückenbindungen	33
5.3.5	Substituenten und Assoziationsverhalten	34
6	Zielsetzung und Teilziele	36
6.1	Die Erfassung der spektralen Bereiche	37
6.2	Die Festlegung der Molekülschwingungen pro Rasse	38
6.2.1	Aceton	38
6.2.2	Pyrrrol	38
6.2.3	Pyrrrol-Derivate	38
6.2.4	Aceton-Pyrrrol	39
6.3	Normalkoordinatenanalyse	40
6.3.1	Strukturelle Grundlagen und Literaturhinweise	40
6.3.2	Vorgehensweise	40
6.3.3	Spezielle Fragenstellungen	42
7	Spektroskopischer Teil	43
7.1	3.4-Dimethylpyrrrol	43
7.1.1	Bereich der freien NH-Valenzschwingungen	43
7.1.1.1	Gasaufnahmen	43
7.1.1.1.1	Die Monomerenbanden	43
7.1.1.1.2	Die Dimerenbanden	43
7.1.1.1.3	Weitere Absorptionen - die hot band	43
7.1.1.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	44
7.1.1.2.1	Die Monomerenbande	44
7.1.1.2.2	Die Dimerenbande	44
7.1.1.2.3	Weitere Assoziat	45
7.1.1.3	Tempverhalten der aufgespaltenen ν_{NH}^{mon} -Banden	45
7.1.2	Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen	45
7.1.2.1	Cyclische Assoziat	45
7.1.2.1.1	Gasaufnahmen	45
7.1.2.1.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	46

7.1.2.2	Offene Assoziat (NH \cdots π)	47
7.1.2.2.1	Gasaufnahmen	47
7.1.2.2.1.1	Dimere	47
7.1.2.2	Matrixisolationsspektren (N ₂)	48
7.1.2.2.2.1	Dimere	48
7.1.2.2.2.2	Weitere Assoziat	48
7.1.3	Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen (N ₂)	49
7.1.3.1	NH in Heteroassoziaten mit Aceton	49
7.1.3.1.1	Matrixisolationsspektren (N ₂)	49
7.1.3.1.1.1	Überblick	49
7.1.3.1.1.2	Verschiebung der ν_{NH} durch die CO-Bindung	50
7.1.3.1.1.2.1	ν_{CO} und $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$	50
7.1.3.1.1.2.2	Heteroassoziat I	50
7.1.3.1.1.2.3	Heteroassoziat II	53
7.2	Pyrrol	56
7.2.1	Bereich der freien NH-Valenzschwingungen	56
7.2.1.1	Gasaufnahmen	56
7.2.1.1.1	Monomerenbande	56
7.2.1.1.2	Die Dimerenbande	56
7.2.1.1.3	Weitere Absorptionen - die hot band	57
7.2.1.2	Lösungsspektren	58
7.2.1.3	Matrixisolationsspektren (N ₂)	58
7.2.1.3.1	Die Monomerenbande	58
7.2.1.3.2	Die Dimerenbande	59
7.2.1.3.3	Weitere Assoziat	59
7.2.1.4	Matrixisolationsspektren (Argon)	60
7.2.1.4.1	Die Monomerenbande	60
7.2.1.4.2	Die Dimerenbande	60
7.2.1.4.3	Höhere Assoziat	60
7.2.2	Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen	
	Vorbemerkungen zur Untersuchung der Selbstassoziat im Gasspektrum	60
7.2.2.1	Cyclische Assoziat	61
7.2.2.1.1	Gasaufnahmen	61
7.2.2.1.2	Matrixisolationsspektren (N ₂)	61
7.2.2.1.3	Matrixisolationsspektren (Argon)	62

7.2.2.2	Offene Assoziat	62
7.2.2.2.1	Gasaufnahmen	62
7.2.2.2.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	63
7.2.2.2.3	Matrixisolationsspektren (Argon)	64
7.2.3	Bereich der heterogebundene NH-Valenzschwingungen	64
7.2.3.1	Phänomene der Gasmischphase Pyrrol-Aceton	64
7.2.3.1.1	Bereich der $NH\cdots O$ relativ zur Lage der ν_{CO} -Oberschwingung	65
7.2.3.1.2	Bereich der andersartigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen	68
7.2.3.1.3	Zusammenfassung	69
7.2.3.2	Lösungsspektren	70
7.2.3.2.1	Zur Frage der substituentenabhängigen Verschiebungen der ν_{NH} durch Carbonylfunktionen in Lösungen	70
7.2.3.3	Matrixspektren (N_2)	71
7.2.3.3.1	Weitere Bemerkungen zur Versuchsdurchführung und zu den relevanten Bereichen im IR-Spektrum	71
7.2.3.3.1.1	Pyrrol-Aceton im Bereich der ν_{CO} und heterogebundener ν_{NH} -Schwingungen	72
7.2.3.3.1.1.1	ν_{CO} und ν_{CO}^{cd} .	72
7.2.3.3.1.1.2a	Heteroassoziate I und II im Gefüge der Selbstassoziate und der ν_{CO} -Oberschwingung - Sandwichspektren	72
7.2.3.3.1.1.2b	Heteroassoziate I und II im Gefüge der Selbstassoziate und der ν_{CO} -Oberschwingung - Gemischspektren	75
7.2.3.4	Matrixspektren (Argon)	78
7.2.3.4.1	Vorbemerkung zur Versuchsdurchführung	78
7.2.3.4.1.1	Pyrrol-Aceton im Bereich der ν_{CO} und heterogebundener ν_{NH} -Schwingungen	78
7.2.3.4.1.1.1	ν_{CO} und ν_{CO}^{cd} .	78
7.2.3.4.1.1.2	Heteroassoziate I und II im Gefüge der Selbstassoziate und der ν_{CO} -Oberschwingungn - Gemischspektren	78
7.2.3.5	Zusammenfassung	81
7.3	3.4-Dichlorpyrrol	85
7.3.1	Bereich der freien NH-Valenzschwingungen	85
7.3.1.1	Gasaufnahmen	85
7.3.1.1.1	Die Monomerenbande	85
7.3.1.1.2	Die Dimerenbande	85

7.3.1.1.3	Weitere Absorptionen - die hot band	85
7.3.1.2	Lösungsspektren	87
7.3.1.3	Matrixisolationsspektren (N_2)	87
7.3.1.3.1	Die Monomerenbande	87
7.3.1.3.2a	Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{\pi,d.}$	88
7.3.1.3.2b	Die Dimerenbande ν_{NH} von $Cl \cdots NH$ -Assoziaten	88
7.3.1.3.2 b1	Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{2Cl,d.}$	89
7.3.1.3.2 b2	Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{1Cl,d.}$	89
7.3.1.3.3	Weitere Assoziante	89
7.3.2	Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen	90
7.3.2.1	Cyclische Assoziante	90
7.3.2.1.1	Gasaufnahmen	90
7.3.2.1.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	90
7.3.2.2	Offene Assoziante	91
7.3.2.2.1	Gasaufnahmen	91
7.3.2.2.1a	Dimere ($NH \cdots \pi$)	91
7.3.2.2.1b	Dimere ($NH \cdots Cl_x$)	91
7.3.2.2.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	91
7.3.2.2.2.1	Die gebundene ν_{NH} von $NH \cdots Cl$ -Assoziaten	91
7.3.2.2.2.1a	Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{d.1Cl}$	91
7.3.2.2.2.1b	Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{d.2Cl}$	92
7.3.2.2.2.1c	Weitere Assoziante	92
7.3.2.2.2.2	Dimere mit $NH \cdots \pi$ -Wechselwirkung	92
7.3.2.2.2.3	Weitere Assoziante	93
7.3.3	Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen	93
7.3.3.1	NH in Heteroassoziaten mit Aceton	93
7.3.3.1.1	Matrixisolationsspektren (N_2)	93
7.3.3.1.1.1	allgemeine Bemerkungen	93
7.3.3.1.1.2	Spektren aus Direktaufgaben - Heteroassoziate I	94
7.3.3.1.1.3	Heteroassoziate II	95
7.3.3.1.1.4	Komplexere Heteroassoziate	95
7.3.3.1.1.5	Zusammenfassende Übersicht zur Heteroassoziation in N_2	97
7.3.4	3.4-Dichlorpyrrol: Kristall und Kristallspektrum	98
7.3.4.1	Präparation eines Einkristalls von 3.4-Dichlorpyrrol	98
7.3.4.2	Röntgenstrukturanalyse von 3.4-Dichlorpyrrol (Dr. W. Winter)	99

7.3.4.3	ν_{NH} im Dichlorpyrrol-Kristallspektrum	99
7.3.4.4	ν_{NH} im KJ-Preßling	103
7.3.4.5	Transmissionsspektrum der Dichlorpyrrol-KJ-Tablette und Christianseneffekt	104
7.4	3,4-Bistrifluormethylpyrrol	107
7.4.1	Bereich der freien NH-Valenzschwingungen	107
7.4.1.1	Gasaufnahmen	107
7.4.1.1.1	Monomerenbande	107
7.4.1.1.2	Die Dimerenbande	107
7.4.1.1.3	Weitere Absorptionen - die hot band	108
7.4.1.1.4	Die freie ν_{NH} in $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Dimeren	108
7.4.1.2	Lösungsspektren	109
7.4.1.3	Matrixisolationsspektren (N_2)	109
7.4.1.3.1	Die Monomerenbande	109
7.4.1.3.2a	Die Dimerenbande	111
7.4.1.3.2b	Die Dimerenbande von $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Assoziaten	111
7.4.1.3.3	Höhere Assoziate	113
7.4.1.4	Matrixisolationsspektren (Argon)	113
7.4.1.4.1	Die Monomerenbande	113
7.4.1.4.2	Die Dimerenbande	114
7.4.1.4.3	Die Dimerenbande von $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Assoziaten	114
7.4.2	Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen	114
7.4.2.1	Cyclische Assoziate	114
7.4.2.1.1	Gasaufnahmen	114
7.4.2.1.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	114
7.4.2.1.3	Matrixisolationsspektren (Argon)	115
7.4.2.2	Offene Assoziate	117
7.4.2.2.1	Gasaufnahmen	117
7.4.2.2.1	Dimere ($\text{NH}\cdots\pi$)	117
7.4.2.2.1.2	Dimere ($\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -)	117
7.4.2.2.2	Matrixisolationsspektren (N_2)	119
7.4.2.2.2.1	Dimere ($\text{NH}\cdots\pi$)	119
7.4.2.2.2.2	Dimere ($\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -)	120
7.4.2.2.2.2a	Dimere ($\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -)	120
7.4.2.2.2.2b	Dimere ($\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -)	120

7.4.2.2.3	Matrixisolationsspektren (Argon)	121
7.4.2.2.3.1	Dimere (NH $\cdots\pi$)	121
7.4.2.2.3.2	Dimere (NH \cdots F ₃ C-)	121
7.4.2.2.3.2a	Dimere (NH \cdots IF ₃ C-)	121
7.4.2.2.3.2b	Dimere (NH \cdots 2F ₃ C-)	121
7.4.2.2.4	Vergleich der NH \cdots F- mit den NH \cdots Cl-Wechselwirkungen	122
7.4.3	Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen	124
7.4.3.1	NH in Heteroassoziaten mit Aceton	124
7.4.3.1.1	Matrixisolationsspektren (N ₂)	124
7.4.3.1.1.1	Vorbemerkungen	124
7.4.3.1.1.2	Spektren aus Direktaufgaben	124
7.4.3.1.1.2a	N ₂ -Gemische von Bistrifluormethylpyrrol und Aceton	124
7.4.3.1.1.2b	Argon-Gemische von Bistrifluormethylpyrrol und Aceton	128
7.4.3.2	Zusammenfassung	130
7.5	Spezielle Spektren und Untersuchungsbereiche	132
7.5.1	FIR-Spektren	132
7.5.2	Der Ring-CH-Bereich: Gasspektren	140
7.5.3	Der Ring-CH-Bereich: Kristallspektren und Matrix	142
7.5.4	Die δ_{NH} -Deformation	144
7.5.5	Die CO-Valenzschwingung und die CCO-Deformation im Komplex	145
7.6	Die Absicherung der getroffenen Zuordnung durch Argon- Spektren von Pyrrol und Bistrifluormethylpyrrol	147
7.6.1	Cyclische Dimere	147
7.6.1.1	Pyrrol	147
7.6.1.2	Bistrifluormethylpyrrol	149
7.6.2	Offene Dimere	149
7.6.2.1	Pyrrol	149
7.6.2.2	Bistrifluormethylpyrrol	149
7.6.3	Heteroassoziat I (Argon)	150
7.6.3.1	Pyrrol	150
7.6.3.2	Bistrifluormethylpyrrol	150
7.6.4	Heteroassoziat II (Argon)	150
7.6.4.1	Pyrrol	150
7.6.4.2	Bistrifluormethylpyrrol	150

7.7	Tabellen: Isolierte Frequenzen und Frequenzverschiebungen	151
7.7.1	Gasphase: Bezugsfrequenzen der Monomeren	151
7.7.2	N ₂ -Matrix: Bezugsfrequenzen der Monomeren	151
7.7.3	Argon-Matrix: Bezugsfrequenzen der Monomeren	151
7.7.4	N ₂ -Matrix: Bezugsfrequenzen der H-Brücke - FIR-Bereich	151
7.7.5	Substituentenkonstanten	151
7.7.6	Gasphase: ν_{NH} von cyclischen Dimeren	152
7.7.7	N ₂ -Matrix: ν_{NH} von cyclischen Dimeren	152
7.7.8	Argon-Matrix: ν_{NH} von cyclischen Dimeren	152
7.7.9	Gasphase: ν_{NH} von offenen Dimeren	152
7.7.10	N ₂ -Matrix: ν_{NH} von offenen Dimeren	152
7.7.11	Argon-Matrix: ν_{NH} von offenen Dimeren	152
7.7.12	N ₂ -Matrix: ν_{NH} von Heteroassoziaten I und II	152
7.7.13	Argon-Matrix: ν_{NH} von Heteroassoziaten I und II	153
7.7.14	Gasphase: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren	153
7.7.15	N ₂ -Matrix: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren	153
7.7.16	Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren	153
7.7.17	Gasphase: Frequenzverschiebungen von offenen Dimeren	153
7.7.18	N ₂ -Matrix: Frequenzverschiebungen von offenen Dimeren	153
7.7.19	Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen durch Heteroassoziation I und II	153
7.7.20	N ₂ -Matrix: Frequenzverschiebungen durch Heteroassoziation I und II	154
7.7.21	Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen durch Heteroassoziation I und II	154
7.8	Berechnungen I	155
7.8.1	Korrelationen zwischen experimentellen Werten und Substituenten- parametern I	155
7.8.1.1	Korrelationen der Bezugsfrequenzen in verschiedenen Phasen	156
7.8.1.1.1	Gasphase	156
7.8.1.1.1.1	Monomerenfrequenzen	156
7.8.1.1.1.2	Cyclische Dimerenfrequenzen	159
7.8.1.1.1.3	Offene Dimerenfrequenzen	159
7.8.1.1.2	Argon: Zwei-Punkte-Geraden	159
7.8.1.1.2.1	Monomerenfrequenzen	160
7.8.1.1.2.2	Cyclische Dimerenfrequenzen	160

7.8.1.1.2.3	Offene Dimerenfrequenzen	160
7.8.1.1.3	Stickstoff	160
7.8.1.1.3.1	Monomerenfrequenzen	160
7.8.1.1.3.2	Cyclische Dimerenfrequenzen	160
7.8.1.1.3.3	Offene Dimerenfrequenzen	162
7.8.1.1.4	Heteroassoziate I	162
7.8.1.1.4.1	Heteroassoziate I in N ₂	162
7.8.1.1.4.2	Heteroassoziate I in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)	162
7.8.1.1.5	Heteroassoziate II	163
7.8.1.1.5.1	Heteroassoziate II in N ₂	163
7.8.1.1.5.2	Heteroassoziate II in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)	163
7.8.1.1.6	Tabellen	165
7.8.1.1.6.1	Korrelationen gemessener Frequenzen zu Substituentenkonstanten	165
7.8.1.1.6.2	Grenzen der linearen Regressionen	166
7.8.1.1.6.3	Schnittpunkte von Regressionsgeraden	167
7.8.1.1.7	Diskussion der Korrelationen $\nu_{\text{NH}}(\bar{\nu})$	168
7.8.1.2	Korrelationen der Frequenzverschiebungen für verschiedene Phasen	169
7.8.1.2.1	Gasphase	172
7.8.1.2.1.1	Cyclische Dimere	172
7.8.1.2.1.2	Offene Dimere	172
7.8.1.2.2	Argon: Zwei-Punkte-Geraden	173
7.8.1.2.2.1	Cyclische Dimere	173
7.8.1.2.2.2	Offene Dimere	173
7.8.1.2.3	Stickstoff	174
7.8.1.2.3.1	Cylische Dimere	174
7.8.1.2.3.2	Offene Dimere	174
7.8.1.2.4	Heteroassoziate I	175
7.8.1.2.4.1	Heteroassoziate I in N ₂	175
7.8.1.2.4.2	Heteroassoziate I in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)	175
7.8.1.2.5	Heteroassoziate II	175
7.8.1.2.5.1	Heteroassoziate II in N ₂	175
7.8.1.2.5.2	Heteroassoziate in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)	176
7.8.1.2.6	Zusammenfassung	176
7.8.1.2.7	Diskussion der Korrelationen $\Delta\nu_{\text{NH}}(\bar{\nu})$ für die Heteroassoziate I und II	177

7.8.1.2.8	Korrelationen zwischen thermodynamischen Parametern und der Frequenzverschiebung in gelösten Heteroassoziaten	180
7.8.1.2.8.1	Korrelationen zwischen $\Delta H_{\text{ass.}}$ und ΔU_{NH} (Badger-Bauer-Regel)	180
7.8.1.2.8.2	Die Produktregel	181
7.8.1.2.8.3	Substituenteneffekte bei der Selbstassoziation als Zuordnungshilfe	181
7.9	Berechnungen II	182
7.9.1	Untersuchte Moleküle	182
7.9.1.1	Pyrrol	182
7.9.1.1.1	Tabellen: Diagonalkraftkonstanten "experimentell"	183
7.9.1.1.2	Tabelle: Diagonalkraftkonstanten ab initio-Diagonalkraftkonstanten "in-plane" von Pyrrol	184
7.9.1.1.3	Tabellen: Außerdiagonalkraftkonstanten "experimentell"	185
7.9.1.2	Aceton	185
7.9.1.2.1	Tabelle: Diagonalkraftkonstanten	186
7.9.1.3	Pyrrolderivate	186
7.9.1.3.1	Tabelle: Diagonalkraftkonstanten	187
7.9.1.3.2	Tabelle: Außerdiagonalkraftkonstanten	187
7.9.2	Heterodimere	188
7.10	Kraftkonstanten und ihre Änderungen durch Heteroassoziation	191
7.10.1	Korrelationen zwischen experimentellen Werten und Substituenten- parametern II	191
7.10.1.1	Korrelationen von Kraftkonstanten der nicht assoziierten NH-Bindungen aus N_2 -Matrixspektren	191
7.10.1.2	Die Abhängigkeit von Kraftkonstantenänderungen der heteroassoziierten NH-Bindung	192
7.10.1.2.1	Kraftkonstanten und ihre Änderungen in Heteroassoziaten I	192
7.10.1.2.2	Kraftkonstanten und ihre Änderungen in Heteroassoziaten II	193
7.10.2	Korrelationen der Kraftkonstanten in der Brücke	193
7.10.3	Numerische Beispiele für Kraftkonstanten $f_{\text{O}\cdots\text{H}}$ aus dem Zwei-Massen-Modell	195
7.10.4	Tabellen	195
7.10.4.1	Korrelationen der Kraftkonstanten zu Substituentenparametern	195
7.10.4.2	Korrelationen der Kraftkonstantenänderungen mit Substituenten- parametern	196

7.11	Vergleich der Kraftkonstanten berechnet aus CNDO/2 mit experimentellen Werten	196
7.12	Diskussion der Korrelationen $f_{\text{NH}}(\emptyset)$ und $\Delta f_{\text{NH}}(\emptyset)$	202
7.13	Matrix-Effekte	202
8	Zusammenfassung	203
9	Literaturverzeichnis	206
10	Anhang: Gesamtkraftfeld	210

1 Einleitung

Die Beschäftigung mit wasserstoffbrückengebundenen Komplexen bestehend aus 3,4-symmetrisch substituiertem Pyrrol als Protonendonator und Aceton als Akzeptor ist unter bestimmten Voraussetzungen und Aspekten gerechtfertigt:

Primär ist einmal der Rahmen einer solchen Beschäftigung abzustecken:

Die hier interessierenden Einflüsse von Substituenten auf die Stärke der ohnehin schwachen Wasserstoffbrückenbindungen sollten möglichst frei von konformativen Störungen in der Wechselwirkung eines Säure-Base-Paares sein. Die Untersuchung setzt somit einen weitgehenden Ausschluß sterischer Effekte auf die H-Brücke selbst voraus.

Desweiteren sind charakteristische, hinreichend kleine Substituenten X so zu wählen, daß eine wechselseitige sterische Behinderung in vicinaler Position minimal gehalten wird. Schließlich ist zu fordern, daß die verbleibenden induktiven und mesomeren Substituenteneffekte auf die an der Wasserstoffbrücke beteiligten Bindungen soweit wie möglich unterscheidbar sind.

Untersucht wird allgemein der Bereich der NH-Valenzschwingung im IR- und die in der Brücke selbst lokalisierten Schwingungen im FIR-Bereich. Im IR wurden Gasaufnahmen gefahren. Aufnahmen mit Hilfe der Matrix-Isolationstechnik¹ wurden für den FIR- und IR-Bereich durchgeführt. Matrices wurden im IR- und FIR-Bereich generell mittels Stickstoff in einigen Fällen im IR-Bereich auch mittels Argon erzeugt.

Die Technik der Matrixisolation sieht das Einfrieren reaktiver monomerer Moleküle in einem Inertgas als Matrixmaterial vor. Dieses besteht vielfach aus Stickstoff oder Argon. Das Inertgas wird mit den darin gelösten Molekülen auf ein optisches Fenster gesprüht, welches über seine Halterung reversibel temperierbar ist.

Die Starrheit des Matrixmaterials wird durch seine Diffusionstemperatur T_d beschrieben, die nach einer Regel von Tammann¹ ungefähr die Hälfte der Schmelztemperatur T_m beträgt.

Das Matrixhaftvermögen ist durch T_m begrenzt und liegt i.a. tiefer. Bei $T_d \cong 0.5 T_m$ nimmt die Erweichung der Matrix deutlich zu. Der Beginn des Rigiditätsverlustes ist jedoch unterhalb dieser Temperatur bereits wesentlich von der Zahl der Gitterdefekte sowie der Anzahl und Struktur der gelösten Moleküle abhängig.

Für N_2 beträgt $T_d \cong 30$ K, für Ar ist $T_d \cong 35$ K. In N_2 -Matrices wird die Diffusion der absorbierenden Moleküle A im Matrixmaterial M auch bei hohen Verdünnungen etwa im Bereich $1 : 100 \geq A/M \geq 1 : 2000$ durch die Phasenumwandlungstemperatur des Stickstoffes $T_{\alpha \rightarrow \beta} \cong 35.6$ K bestimmt.

Bei den hier untersuchten Molekülen, deren Raumbeanspruchung das Volumen von Zwischengitterplätzen des jeweiligen Matrixmaterials übersteigt, werden unterhalb der Diffusionstemperatur translatorische und rotatorische Freiheiten weitgehend eingefroren. Daher sind in diesem Zustand i.a. scharfe Banden im Schwingungsspektrum zu erwarten.

Im Mittlere- und Fernen Infrarot erlaubt die Matrix-Isolations-Spektroskopie so eine Auftrennung von Absorptionsbanden mit Halbwertsbreiten, die teilweise unter 1 cm^{-1} liegen.

Auftau- und Einfriermanipulationen, zuweilen bis dicht unterhalb der Grenze des Matrixhaftvermögens, setzen irreversible Diffusionsprozesse der Teilchen innerhalb des nicht mehr ganz festen Wirtsgitters in Gang. Mit ihnen gehen stets intermolekulare Wechselwirkungen einher, und Komplexbildungen mannigfacher Art werden registrierbar.

Die genannten Veränderungen lassen auch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erwarten. Im IR-Bereich werden diese, und zwar besonders deutlich in Matrixspektren, an Verschiebungen von NH-Valenzschwingungen sichtbar.

Hingegen sind im Bereich von FIR-Matrixspektren neue Absorptionen, insbesondere der $\nu_{H \cdots OC}$ zu beobachten. Hier ist jedoch mit erheblich höheren Konzentrationen der Probanden zu arbeiten.

Die Lagen und Intensitäten der verschiedenen Valenzschwingungen ν_{NH} , der Verschiebungen $\Delta\nu_{NH}$ und der $\nu_{H \cdots OC}$ sind nun in Abhängigkeit von Substituenten zu registrieren und die Spektren sind mit Hilfe der Normalkoordinatenanalyse² zu berechnen, soweit es sich um Spektren isolierter Monomerer und 1:1-heteroassoziierter Dimerer handelt.

Neben der Gewinnung möglichst übertragbarer Kraftkonstanten in inneren Koordinaten, sollen schließlich im Rahmen dieser Arbeit Korrelationen zwischen gemessenen bzw. berechneten⁶⁸ Größen und den Substituenteneffekten ermittelt werden.

Nach dieser groben Festlegung der Grenzen, innerhalb derer die vorliegende Arbeit zu sehen ist, sollen einige Aspekte erörtert werden, die zu ihrer Rechtfertigung beitragen mögen:

1. Wenn hier Pyrrol als Protonendonator bezeichnet wird, so ist primär das N-Proton gemeint, und diese Hervorhebung ist keineswegs trivial. Pyrrol ist von seiner Heteroaromatizität, seiner Ringgröße und Symmetrie her, die durch Substituenten variierebare Modellsubstanz für H-Brückenbildner schlechthin. Als Säure und Base zugleich ist Pyrrol dabei befähigt, schwache H-Brücken in Selbst- und Heteroassoziationen auszubilden.

Zunächst sind zwei Typen von Selbstassoziationen zu beobachten, deren intermolekulare Bindungen in Kurzschreibweise nach $\text{NH}\cdots\pi$ - und $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkungen unterschieden werden. Daneben geht die Heterodimerisation mit typischen $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Interaktionen einher.

Die $\text{NH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung, offen oder cyclisch, beinhaltet die Wechselwirkung der NH-Bindung mit den π -Elektronen⁸⁶ des Ringes zwischen wenigstens zwei heteroaromatischen Teilchen. "Wenigstens" bedeutet hier, daß höhere Formen der Selbstassoziation konzentrationsbedingt möglich sind, so die Bildung von Trimeren, Tetrameren etc. . Ihr Entstehen sollte weitgehendst vermieden werden, da sie die Zuordnung der Grundschiwingungen der zu untersuchenden Monomeren beeinträchtigen.

Die $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkung meint hier die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen der NH-Bindung und den Substituenten X. Diese Form der Interaktion wird dann von Bedeutung, wenn X, hier symmetrisch in 3,4-Stellung des Pyrrols positioniert, mindestens ein Atom starker Elektronegativität aufweist, z.B.: $\text{X} = -\text{Cl}$ oder $\text{X} = -\text{CF}_3$.

Die intermolekulare $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Brücke ist in diesen Molekülen jedoch nicht zwingend symmetrisch, da die NH-Bindung auch auf nur einen Substituenten oder bei unterschiedlichen Abständen der H \cdots X auf zwei Substituenten orientiert sein kann.

IR-Spektren werden zeigen, daß Wasserstoffbrückenbindungen vom $\text{NH}\cdots\pi$ - und $\text{NH}\cdots\text{X}$ -Typ selbst von induktiven und mesomeren Substituenteneffekten, sowie auch von der relativen Orientierung der Bindungspartner im Raum abhängen.

Weitgehend substituentenabhängig ist auch der Grad der Acidifizierung von Protonen der α -CH- Bindungen. Nur in isolierten Molekülen ist diese Acidifizierung zwingend symmetrisch. Die Acidität der β -ständigen C-H Bindung bei Pyrrol ist unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht von Bedeutung.

2. Die Heteroassoziation selbst ist von biochemischer und biologischer Relevanz. Allgegenwärtig in Sekundär-, Tertiär- und Quartärstrukturen der Peptidkörper und Pro-

teine, ist doch die $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Bindung als ein strukturbestimmender und konformationsstabilisierender Faktor bekannt.

Die hier untersuchte Assoziation von 3.4-symmetrisch substituierten Pyrrolmolekülen an Aceton hat daher Modellcharakter für die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie zwischen Peptiden, Proteinen und Nucleotidkörpern auftreten.

Im Gegensatz zu den vorwiegend ebenen Amidbindungen der β -Faltblattstruktur, der $(\alpha+\beta)$ - und $(\beta\alpha)_n$ -Teilstrukturen oder der α -helicalen Strukturen gewisser Proteine und Polynucleotide, ist dieses Modell variabel gehalten, sowohl bezüglich der chemischen Umgebung, als auch durch die Einführung unterschiedlicher Substituenten.

Kooperative Effekte, die von der Zahl der synergetisch wirkenden $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindung abhängen und die Stabilität der "wirksamen" Konformationen vieler Biomoleküle bedingen, sind von großer Bedeutung. Sie stehen hier nicht im Vordergrund der Betrachtung.

Die Heteroassoziation ist auch von technischem Interesse, da sie gleichermaßen die Aufmerksamkeit auf Polyamidfasern lenkt. Deren physikalische Eigenschaften sind insgesamt und spezifisch durch Einführung von Substituenten in Grundstoffe, wie Lactame, ω -Aminosäuren oder auch α,ω -Dicarbonsäuren und Diamine variabel zu gestalten. Auch diese Substituenteneinflüsse auf kooperativ wirksame H-Brücken in Polyamidbindungen müssen genannt werden. Sie sind aber speziell in dieser Arbeit kein vorrangiges Untersuchungsmotiv.

3. Pyrrol hat innerhalb des hier aufgegriffenen Modells einer Heteroassoziation eine überragende Bedeutung gegenüber Aceton, dem Protonenakzeptor.

Diese ist nicht nur begründet in der Eigenschaft des Pyrrols, als einer durch Substituentenwahl bedingt manipulierbaren Modells substanz für die Untersuchung von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen. Pyrrol hat seine enorme Bedeutung in sich selbst. Die Chemie des Pyrrols und seiner Derivate ist Gegenstand zahlreicher Monographien^{3,4} und Übersichtsartikel. Als Stammsubstanz der Porphyrine, Chlorophylle, Cytochrome, Gallenfarbstoffe, Carotinoide des Vitamins B_{12} , der Pyrrolantibiotika, als Bestandteil kondensierter Heteroaromaten und verbrückter Systeme, in partiell oder vollreduzierter Form und in unterschiedlichsten Vernetzungen, verdichtet sich Pyrrol zweifellos zu einem Brennpunkt innerhalb der Chemie der Heterocyclen. Es wundert nicht, wenn Pyrrol auch in Zukunft Gegenstand intensiver For-

schung im Rahmen der Biochemie des Menschen, der Naturstoffchemie der Pharmakologie und selbst der Halbleiterphysik⁵ sein wird.

Zunehmende Bedeutung seitens der Physikalischen Chemie und der molekularen Pharmakologie gewinnen in diesem Zusammenhang auch spektroskopische Qualitäten des Pyrrols und seiner Derivate, vor allem auch ihre Beeinflussung durch Substituenten. Sie sind es, die Pyrrol in seinen Eigenschaften als Protonendonator, als Chelatbildner, sowie in beliebigen weiteren physikalisch-chemischen Eigenschaften mitbestimmen, sei es in der Form des isolierten Moleküls, oder als Bestandteil eines größeren molekularen Systems.

An dieser Stelle tritt die Notwendigkeit zu Tage, möglichst exakte Angaben über Substituenteneffekte auf charakteristische Meßgrößen optischer oder thermodynamischer Art zu gewinnen, die dann ihrerseits auf andere Systeme übertragbar, oder für diese doch weitgehend nutzbar sind. Es wird davon ausgegangen, daß exakt bestimmte Substituenteneffekte allein aus symmetrisch substituierten Molekeln zu erhalten sind. Als reproduzierbare Meßgrößen werden diese Effekte dann auch Eingang in die moderne Pharmakon-RezeptorTheorie erhalten und werden, um bei diesem Beispiel zu bleiben, quantitativen Struktur-Wirkungsanalysen^{6,7} neue Impulse vermitteln.

2. Apparativer Teil

2.1 IR-Spektrometer und Aufnahmetechnik - Gaszellen:

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $4000 - 300 \text{ cm}^{-1}$ mit einem PERKIN-ELMER 180 Zweistrahl-Gitterspektrometer gefahren, das im Bereich von 4000 bis 180 cm^{-1} mit 5 Gittern arbeitet.

Übersichtsaufnahmen wurden zumeist in Transmission ausgeführt und mit einer mittleren spektralen Spaltbreiten von $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ registriert.

Die Feinvermessung erfolgte in Extinktion (0-1.5). Die Ordinate wurde in einigen Fällen 5-fach und selten 10-fach gespreizt.

Abszissenspreizungen wurden vereinzelt mit dem Faktor 10 bzw. auch 25-fach durchgeführt. Die Auflösung lag bei den Feinaufnahmen zwischen ca. 0.7 und 1.2 cm^{-1} .

Die Wellenzahlenkalibrierung erfolgte an Rotations-Schwingungsbanden von Standardgasen. Als Träger für die IR-Matrix dienten CsJ- und KBr-Fenster. Es wurden Aufnahmen mit einer light-pipe-Gaszelle von 6 m Weglänge, sowie mit der 21 m-Zelle vom Typ Wilks durchgeführt. Hierbei wurden verschiedene Schichtdicken vermessen.

2.2. FIR-Spektrometer und Aufnahmetechnik:

Sie wurden in einem Bereich von 420 bis 20 cm^{-1} mit einem Fourier-Spektrometer des Typs Polytec FIR 30 in Durchlässigkeit und Extinktion registriert. Die Auflösung lag hier zwischen 0.5 und 1.0 cm^{-1} . Eine hochglanzpolierte Kupferplatte aus Elektrolytkupfer diente als Matrixträger. Die darauf aufgedampfte Schicht wurde zweimal durchstrahlt.

2.3. Meßgeräte für die Matrix-Isolations-Methode und für den Dosierstand

Das System bestand außer dem Dosierstand aus folgenden Geräten:

1 Air Products Displex Closed Cycle Refrigerator - Typ CSA - 202 B1

1 Air Products Vakuum-Kryostat - Typ DMX -1A

1 Air Products Thermoelement

1 Air Products Digitales Kryometer - Typ APD -T3

Ferner kamen Leybold-Pumpen, Druckmeßgeräte und Dosierventile, sowie andere HV-Pump-Geräte zum Einsatz.

2.4. Funktionsweise

- a) Das gesamte System ist je nach Bedarf unter getrocknetes Schutzgas zu setzen oder zu evakuieren.
- b) Die Komponenten werden durch Temperatur- und Druckgradienten aus dem Vorratskolben der kleinen Hahnbrücke i.a. reversibel überführt.
- c) Die Dosiermenge eines Probanden errechnet sich aus dem Mischungsverhältnis von Schutzgas zur jeweiligen Komponente und der berechneten und am Dosenmanometer abgelesenen Druckdifferenz.
- d) Die Dosier- und Aufsprühgeschwindigkeit ergibt sich durch Einstellung eines Präzisions-Dosierventils bei maximaler Evakuierung und Kühlung des Kryostaten.
- e) Absorber/Matrix (A/M): Es wurde z.B bei einer Konzentration von Pyrrol/ N_2 = 1 : 1164, Aceton/ N_2 = 1: 985 und einer Schichtdicke aus $60 \cdot 9.878 \text{ mb} \cdot l$ plus $35 \cdot 9.868 \text{ mb} \cdot l$ gearbeitet.

3. Technischer Teil

3.1. Projektieren und Aufbau einer Apparatur für die Matrix - Isolationsmethode in der IR-, FIR- und Raman-Spektroskopie

3.1.1. Probleme der Projektierung

a) Im Unterschied zu dem bei Hallam¹ beschriebenen fest installierten Vakuumsystem, an das mit relativ leichten Spektrometern heranzufahren ist, war wegen der Unbeweglichkeit unserer Spektrometer vom Typ PERKIN-ELMER 180, POLYTEC FIR 30 und CODERG (Laser - Raman), eine leicht bewegliche und den verschiedenen Lagen des jeweiligen Strahlenganges mühelos anpaßbare Gesamtanlage zu entwerfen.

Unter Gesamtanlage ist hierbei die fahrbare und feststellbare Kombination aus Pumpenstand, Dosiersystem, Expander- und Kompressorwagen zu verstehen. Darüberhinaus war das Vakuumsystem bezüglich des Glaskolbenvolumens zu vergrößern, um den bei der Dosierung auftretenden Entmischungseffekten stärker entgegenwirken zu können. Die Anforderungen an ein umfangreiches und bequem manipulierbares Vakuumsystem, bestehend aus drei 2 l Kolben und drei 6 l Kolben, jeweils mit einem Kühlfinger, bestimmten im wesentlichen die Dimensionierung der beiden HV-Hahnbrücken und damit auch eine nicht zu unterschreitende Größe des Dosierwagens. Andererseits mußte auf die Lage der fest installierten Spektrometer, die Maße der Türen, der Gänge und der nutzbaren Transportwege zwischen den verschiedenen Spektrometern und Spektrometerräumen Rücksicht genommen werden. Hiermit waren praktischen und sicherheitstechnischen Überlegungen bezüglich der Dosierwagenausdehnung obere Grenzen gesetzt.

b) Andere Schwierigkeiten ergaben sich aus der Ausdehnung und dem Gewicht sowie der Brüchigkeit der Glasteile einerseits, und der Elastizität der für den Dosierwagen verwendeten Dexionschienen und Stahlstangen andererseits. Es mußte ein vernünftiger Radabstand ermittelt werden.

c) Die relativ schwachen Kräfte, mit der eine außerhalb des Strahlenganges auf das Fenster gesprühte Matrix gehalten wird, machen eine weitgehend erschütterungsfreie Einsenkbarkeit in den jeweiligen Strahlengang erforderlich.

d) Durch die gute Beratung der Metallschlauchfabrik Pforzheim* wurde schließlich ein konstruktiver Weg zur Kopplung des Kryostaten an das Vakuumsystem gewiesen: Ein hochevakulierbarer Edelstahlringwellenschlauch mit 180° Bogen nach unten und einer gewissen lateralen Belastbarkeit, erwies sich als technisch und finanziell einzig brauchbare Lösung. Eine analoge Konstruktion wurde dann auch für die Dosierleitung durchgeführt.

* vorm. Hch. Witzenmann GmbH

3.1.2 Beschreibung des Aufbaus

Wie aus dem Blockdiagramm (Abb. 1) zu entnehmen, setzt sich die Apparatur a) aus vier mehr oder minder leicht beweglichen Anteilen mit Trägerfunktion, b) den eigentlichen Elementen der Matrix-Isolationstechnik, c) den starren und beweglichen Verbindungsteilen und d) den Meßgeräten zusammen. Notwendigerweise enthält der Aufbau auch e) ein Gastrocknungssystem sowie f) verschiedene Kühlfallen.

a) Hauptgeräte:

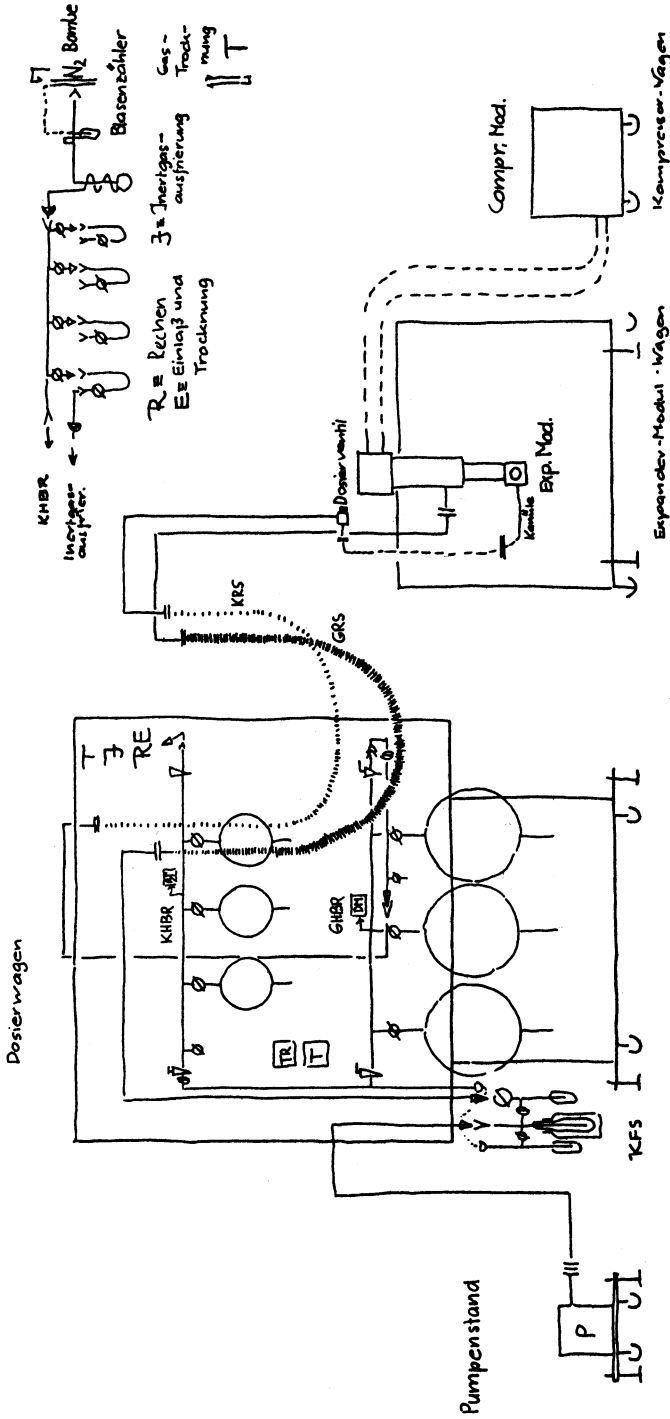
1. Pumpenstand P mit 4 Rollen und Spindeln - Aufbockbarkeit und Justierbarkeit des Pumpenstandes (Stahl),
2. Vakuumsystem- oder Dosierwagen mit 4 Rollen und Spindeln; aufbockbar und justierbar (Eisen-Dexion, Alu-Dexion),
3. Expander-Module-Wagen mit 4 Rollen und Spindeln (Stahl)
4. Compressor-Module Wagen mit 4 Rollen, feststellbar.
Expander-Module und Compressor-Module (Air Products and Chemicals Inc., Allenton, Pennsylvania, USA)

b) Hahnbrücken und Verbindungsstücke:

1. große Hahnbrücke mit Kugel und Schliff:
 - 2 HV-Hahnen,
 - 3 6 l Kolben mit Kühlfinger,
 - 3 HV-Hahnen zwischen Brücke und Kolben,
 - 1 Schliffansatz für Meßinstrument (Dosenmanometer),
 - 1 HV-Hahn,
2. kleine Hahnbrücke mit Kugel und Schliff:
 - 2 HV-Hahnen,
 - 3 2 l Kolben,
 - 3 HV-Hahnen zwischen Brücke und Kolben,
 - 1 Schliffansatz für Meßinstrument (Baratron),
 - 1 Schliffansatz für Kolben oder Gasleitung,
 - 1 kleiner HV-Hahn.
3. Verbindungsstück (vertikal) zwischen Hahnbrücken mit Abzweigung zur kleinen Kühlfalle: 1 Schale,
 - 2 Kugeln.

Blockdiagramm der Matrixisoliationsanlage

Abb. I



- ⊥ Spindeln
- ↺ Rollen
- ↘ Rollen und Schlitze
- ∅ HV-Hahn vertikal
- ∅ HV-Hahn horizontal
- ⊙ Kugeln u. Schalen
- KHBR kleine Hahnbrücke
- GHBR große Hahnbrücke
- TKFS Kühlfallen system
- GR.S großer Stigwellenschlauch
- KHS kleiner Stigwellenschlauch
- ⊠ Dosiermesser / Ausklasse
- ⊞ Betreten
- ⊠ Temperatur-Regler
- ⊠ Temperatur-Messung

Rohr: 1 Schale, 1 Schliff,
1 Schliffansatz für Kolben und Gasleitung,
1 Kleiner HV-Hahn.
U-Verbindungsstück: 1 Kugel,
1 Schale,
für Verbindung große Hahnbrücke-Rohr.

c) Edelstahlrohre und Metallschläuche:

1. große Edelstahlrohre als Verbindung zwischen Pumpenstand (Anflanschung an Balg) und großer Kühlfalle, schutzgasgeschweißt, große Edelstahlrohre als Verbindung zwischen großer Kühlfalle und großem Vakuum-Ringwellenschlauch (Anflanschung an Metallschliff) schutzgasgeschweißt, kleine Edelstahlrohre als Verbindung zwischen Rohr (also große Hahnbrücke) und kleinem Dosier-Ringwellenschlauch schutzgasgeschweißt, große Edelstahlrohre als Verbindung zwischen Expander Module und großen Vakuum-Ringwellenschlauch. (Anflanschung beiderseits, schutzgasgeschweißt), Kupferflechtschläuche zwischen Expander und Kompressor.

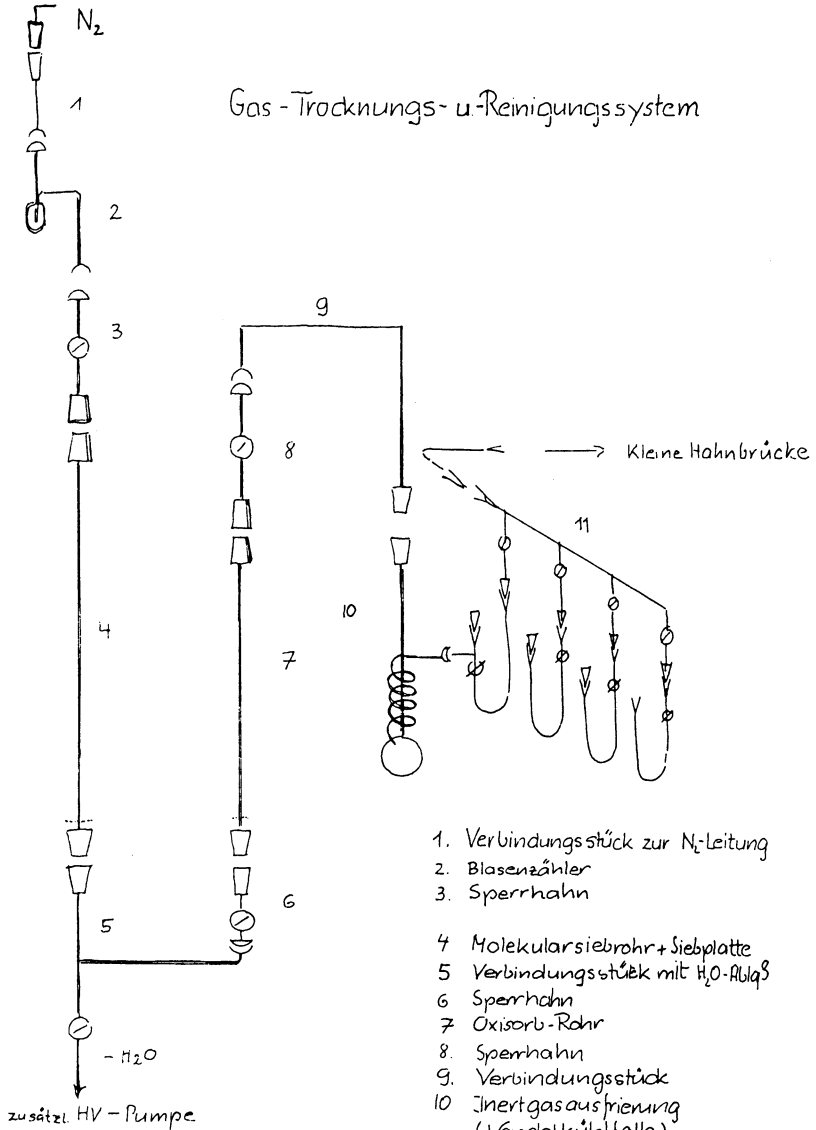
d) Meßgeräte:

1. Dosenmanometer (an großer Hahnbrücke),
2. Baratron (an kleiner Hahnbrücke),
3. Thermovac (an großer Hahnbrücke),
4. Thermovac (am Pumpenstand),
5. Penningvac (am Pumpenstand).

e) Gastrocknungs- und Reinigungssystem (Abb. 2):

1. kleine Hahnbrücke mit Hülse,
2. Verbindungsstück in U-Form mit Kern und Hülse
zwischen Trocknungssystem und kleiner Hahnbrücke,
3. 3 U-Rohre mit je 2 Hülsen und 1 kleiner HV-Hahn als Träger der Trockenmittel,
4. Verbindungsstücke zwischen U-Rohren und den Destillationsgeräten (DG),
5. Metallkühlfalle aus Kupferschlauch mit Messingkern, Blasenähler zwischengeschaltet.
6. N₂-Bombe bzw. Ar-Bombe.

Abb. 2



f) Kühlfallensystem:

1. große Dreiwegkühlfalle mit Hülse und großem Absperrhahn, 1 Kugel, 1 Schale zwischen 1. Pumpe, 2. Expander-Module und 3. großer Hahnbrücke,
- 2a. Eckverbindungsstück mit 1 Schale, 1 Hülse und 1 großer HV-Hahn zwischen großer Kühlfalle und großem Edelstahlrohr
- b. Metallschliffe mit Anflanschung an großen Edelstahlrohre,
3. kleinere Kühlfalle mit 1 Schale, 1 Kugel und 1 großer HV-Hahn zwischen großer Kühlfalle und Hahnbrücken
4. kleinere Kühlfalle zwischen großer Kühlfalle und Edelstahlrohr-Expander-Module-Leitung.

g) Zentrier- und Dichtungsringe, Kleinmaterial.

h) Ausführung der Arbeiten:

Ausführung der Glasbläserarbeiten:

Firma Bachofer, Reutlingen-Betzingen.

Ausführung der technischen Arbeiten:

Werkstatt des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Tübingen.

Ausführung der Schutzgas-Schweißarbeiten:

Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik der Universität Tübingen.

3.2. Spezielle Aufsprühanordnungen

3.2.1. Vorbemerkungen

Stoffe mit unzureichendem Dampfdruck, Probanden mit geringer thermodynamischer Stabilität, sowie Reaktionspaare, die der heterogenen Katalyse stark zugänglich sind, können nicht mehr in einem definierten Mischungsverhältnis matrix-isoliert werden.

Dosierung weniger flüchtiger Komponenten:

Liegt der Dampfdruck einer Substanz unter 10^{-1} Torr, wird sie zweckmäßigerweise kurz vor der Aufsprühkanüle in den Strom des Inertgases oder z.B. der Inertgas/Aceton-Mischung eingebracht und dann auf das Fenster gedampft. Die erzeugten Konzentrationsverhältnisse sind dann allerdings kaum reproduzierbar. 3.4-Dichlorpyrrol, 3.4-Dimethylpyrrol und 3.4-Bistrifluormethylpyrrol wurden aus den genannten Gründen mit den nachfolgend skizzierten Anordnungen untersucht:

3.2.2 Gefäß mit Rührer (temperierbar) (Abb. 3)

Die Anordnung zeigt ein Gefäß für die Probe, das kontinuierlich zu erwärmen bzw. wieder abzukühlen ist. Ein Rührer sorgt für die gleichmäßige Temperierung eines Bades. Diese Anordnung wurde für die 3,4-Dimethylpyrrol-Verdampfung und -Aufsprüfung benützt. Ferner wurde sie bei Untersuchungen mit der 21 m Zelle für Pyrrol und 3,4-Dimethylpyrrol, wo bei unterschiedlichen Dampfdrücken der Probanden Spektren gefahren wurden, eingesetzt.

3.2.3 Anordnung für stark sublimierende Komponenten (Abb. 4):

Diese Anordnung besteht aus 2 gekoppelten Rundkolben. Im kleinen N_2 -gespülten Proben-Vorratsgefäß befindet sich die Substanz. Das Dreihals-Dosiergefäß wird stark evakuiert und dann gekühlt.

Man läßt z.B. 3,4-Dimethylpyrrol, 3,4-Dichlorpyrrol oder 3,4-Bistrifluormethylpyrrol durch kurze Öffnung des Einlaßbeckhahnes aus dem Probengefäß einsublimieren und erhält als Sublimat einen Film. Diese Menge reicht für eine Dosierung im N_2 /Aceton-Strom für ein erstes Spektrum aus. Das Verschwinden des Films, auch kontrollierbar über den Druckabfall am Baratron ist ein Zeichen dafür, daß keine nennenswerte Pyrrolmenge mehr im Dosierkolben vorhanden ist.

Die Anordnung eignet sich für Stoffe, die leicht sublimieren und zum Transport durch die Aufsprühdüse eine zusätzliche Inertgasströmung erfordern.

3.2.4 Dosierung hinreichend flüchtiger Komponenten (vergl. Abb. 5):

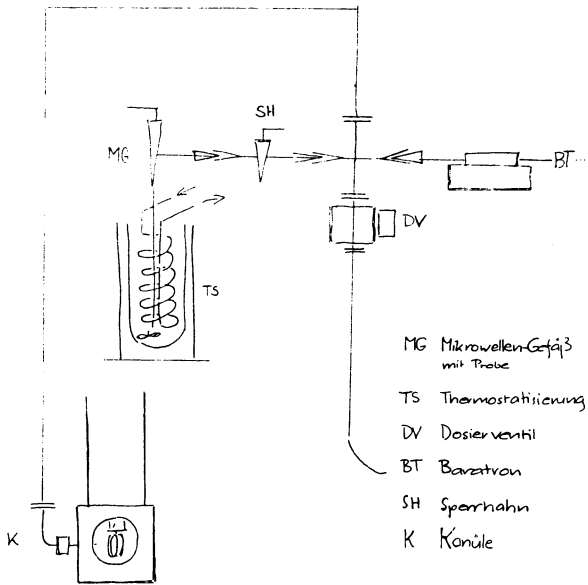
Probanden mit ausreichendem Dampfdruck, wie Aceton ($p_{20^\circ C} \cong 182$ Torr) oder Pyrrol ($p_{20^\circ C} \cong 8$ Torr) werden durch Temperatur- und Druckgradienten aus dem Vorratskolben der oberen Hahnbrücke in die Mischkolben überführt. Die Dosiermenge eines Probanden errechnet sich aus dem Mischungsverhältnis von Schutzgas und Proband, sowie dem am Dosenmanometer abgelesenen Druckabfall für die jeweils betrachteten Gasmischung nach Ablauf der Aufsprühzeit. Die Dosier- und Aufsprühgeschwindigkeit ergibt sich aus der Einstellung an einem Präzisions-Dosierventil bei der maximalen Evakuierung und Kühlung des Kryostaten.

3.3 Matrix-Erzeugung

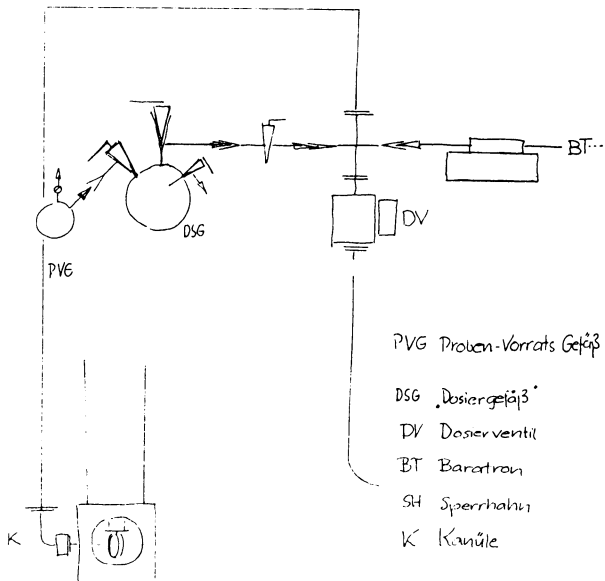
Es kamen zwei Techniken zur Anwendung:

Abb. 3 + 4

Gefäß mit Rührer - temperierbar



Anordnung für stark sublimierende Komponenten



3.3.1. Das Sandwich-Verfahren

Hierbei werden die beiden Probanden in Inertgasen wie N_2 oder Argon in zwei verschiedenen 6 Literkolben in definierten Mengen gelöst und in Konzentrationen zwischen 1:100 und 1:10000 sandwichartig auf das Trägermaterial aufkondensiert. Dieses, ein CsJ- oder KBr-Fenster im IR- bzw. eine Cu-Platte im FIR-Experiment ist auf 10-20K abgekühlt. Das Inertgas schlägt sich in einer Schicht nieder, die rasch kristalline Eigenschaften entwickelt.

Voneinander isoliert werden dabei auf Zwischengitterplätzen oder in Fehlstellen Moleküle z.B. des Protonenakzeptors Aceton eingebaut.

Bei der folgenden Schicht gelangen die Pyrrol-Moleküle als Protonen-Donatoren auf Zwischengitterplätze und Leerstellen ihres Inertgassitters.

Man erhält bei diesem Verfahren, bei dem zumeist ein Inertgas-Untergrund von wenigen mbar aufgedampft wird, um Wechselwirkungen der Probanden mit dem Trägermaterial zu vermeiden:

1. ein Spektrum des Untergrundes
2. ein Spektrum einer Komponente (Säure oder Base)
3. ein Spektrum, das sich rein additiv aus den Schichten der Komponenten zusammensetzt.

Wird nun kurzfristig bis zur Diffusionstemperatur erwärmt, so setzt eine Aufweichung der Wirtgitterschichten ein und in der Grenzschicht kommt es primär zur Bildung von wasserstoffbrückegebundenen Komplexen. Die Temperzeiten lagen je nach der erreichten Matrix-Temperatur zwischen einigen Stunden und wenigen Minuten.

3.3.2. Mischgas-Verfahren

Dieses Verfahren ist dadurch charakterisiert, daß die beiden Komponenten aus ihren Vorratsgefäßen ebenfalls über einen definierten Druckabfall pro Minute in einen inertgashaltigen Mischkolben der großen Hahnbrücke nacheinander eingespeist wurden. Die Homogenität der Gasmischung wurde durch die leichte Erwärmung der wieder auftauenden Komponenten erreicht.

Die Auffüllungen der 6 Literkolben wurden, um vernünftige Strömungsgeschwindigkeiten zu erhalten, in der Regel bis dicht unterhalb des atmosphärischen Druckes durchgeführt. Die Matrix-Erzeugung aus dem Mischgas lieferte ebenfalls, nach der Aufnahme des Untergrundes, Spektren die zunächst vorwiegend die Summe der Einzelspektren der Probanden darstellten.

Die Matrices aus Gasmischungen wurden in der Regel nur kürzere Zeit getempert, da von vornerein mehr reaktive Molekülpaare benachbart waren.

Auch lagen die Maxima der eingestellten Fenster-Temperaturen i.a. unterhalb der $\alpha \rightarrow \beta$ - Phasenumwandlung des Stickstoffs (35.6 K).¹

Eine Modifizierung des Gasmischungsverfahrens wurde durch den niedrigen Dampfdruck der sublimierten Pyrrol-Spezies ($p_d < 10^{-2}$ mbar) notwendig, wo die speziellen Aufsprühanordnungen zum Einsatz gelangten.

Die ungefähren Konzentrationsbestimmungen 3,4-Dichlorpyrrol und 3,4-Bistrifluormethylpyrrol in den jeweiligen Matrices erfolgten mittels Vergleichsmessungen von 3,4-Dimethylpyrrol, von dem sowohl Experimente in der Sandwich-Technik, als auch Untersuchungen nach dem Verfahren der Matrix-Erzeugung aus Gasmischungen durchgeführt worden waren.

Die differentiellen Unterschiede zwischen dem aufwendigeren Sandwich-Verfahren und dem allgemein praktikableren Mischgasverfahren werden vereinzelt nochmals erörtert.

4. Chemischer Teil

4.1. Substanzen zur Trocknung

Da schwingungsspektroskopische Untersuchungen von schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen in Gegenwart selbst kleiner Wassermengen erheblich erschwert werden, hat die Frage nach der Wirksamkeit von Trockensubstanzen gerade auch in der Technik der Matrix-Isolation entsprechender Komplexe einen beachtlichen Stellenwert erhalten. Folgende Substanzen erwiesen sich für die vorliegende Untersuchung als zweckmäßig:

4.1.1 Molekularsieb⁸

Zur Trocknung von "Dreiring-Stickstoff" wurde ein Molekularsieb auf synthetischer Zeolithbasis des Typs A mit einer Porengröße von ca. 5 Angström verwendet. Darin diente das oberhalb 200°C entwässerte farblose Kupfersulfat als Indikator für Wasserdampf, mit dem es in Umkehrung der Bildungsgleichung in das tiefblaue Vitriol übergeht.

4.1.2 Oxisorb^{9a,b}

Diese hochreaktive auf SiO_2 reduzierte Chrom - Oberflächenverbindung dient vorwiegend zur Entfernung von Sauerstoff aus N_2 und Ar. Jedoch wird in der Herstellerbrochure auch auf die wasserbindende Eigenschaft hingewiesen. Die Wasseraufnahme ist mit einem Farbumschlag von blau nach grün verknüpft.

4.1.3 Phosphorpentoxid¹⁰

P_2O_5 wurde trotz seiner kondensierenden Wirkung zur schnellen und wirksamen Vortrocknung von Aceton verwendet.

4.1.4 Cäsiumfluorid¹¹

Cäsiumfluorid wurde zur Feintrocknung von gasförmigem Aceton und Pyrrol genommen. Es hat gegenüber Magnesiumperchlorat den großen Vorzug, daß es durch Ausheizen von organischen Stoffen befreit und so reaktiviert werden kann. Es wurde in einer Schicht von mehreren cm Länge in ein U-Rohr feinpulverisiert abgefüllt. Auf Grund eines aus stark polarisierbaren "weichen" großen Cs^+ -Kationen und "harten" kleinen F^- -Anionen bestehenden Gitters vom NaCl-Typ besitzt CsF nach Fajans¹¹ die höchste Wasserlöslichkeit, und kann nach Leitfähigkeitsmessungen am Alkalihalogenid-Aceton-System zur Indikation des Wassergehaltes bei Aceton verwendet werden. Bei der Trock-

nung von Aceton und Pyrrol wurden bisher keine Kondensationen oder Umlagerungen durch CsF bekannt.

4.1.5 Bariumoxid¹²

Dieses wurde bei der Zweitdestillation von Pyrrol eingesetzt. Es nimmt Wasser aus Aminen und auch Derivaten des Pyrrols ohne mit den genannten Verbindungen Salze zu bilden.

4.2 Inertgase

4.2.1 Stickstoff

Obwohl in den letzten Jahren zahlreiche Inertgase für MIS-Untersuchungen zur Anwendung gelangten, wurde in der vorliegenden Untersuchung vorwiegend Dreiring-Stickstoff verwendet. Reinheit: 99.998%

4.2.2 Argon

In einigen Untersuchungen wurde Argon eingesetzt. Reinheit: 99.998%. Die Inertgase wurden mittels reaktiviertem Molekularsieb getrocknet und danach durch Oxisorb von Sauerstoff befreit.

4.3 Probanden für die Matrix-Isolation

4.3.1 Aceton¹³

Als Carbonylkomponente diente Aceton. Aus dem kommerziellen Lösungsmittel wurden Aldehydanteile mit essigsaurer Permanganatlösung unter Rückflußkochen zerstört, das Filtrat destilliert und der Vorlauf verworfen. Das Destillat wurde wenige Minuten mit Phosphorperoxid verrührt, unter N₂ filtriert und über eine 80 cm Füllkörperkolonne redestilliert. Das so gewonnene Destillat wurde als Gas über Cäsiumfluorid in das Dosiernsystem eingespeist.

4.3.2 3,4-Dimethylpyrrol¹⁴

Nach Auskristallisieren aus getrocknetem Ether wurde das Syntheseprodukt über CsF gelagert und nach sublimativer Nachreinigung unter N₂ in ein Vakuumgefäß umkondensiert. Ein anderer Teil wurde abgeschmolzenen Glasampullen entnommen und unter Schutzgas umkondensiert.

4.3.3 Pyrrol¹⁵

Das käufliche Pyrrol wurde mittels einer Vigreux-Kolonne von Wasser und Zersetzungsprodukten weitgehend befreit. Zur Feinreinigung wurde es über Bariumoxid redestilliert und in ein Vakuumgefäß umkondensiert.

4.3.4 3,4-Dichlorpyrrol^{16,17}

Das Syntheseprodukt wurde einer mehrfachen Sublimation unterworfen und wurde nach Umkondensation in ein Vakuumgefäß in grobkristallinem Zustand unter Argon aufbewahrt.

4.3.5 3,4-Bistrifluormethylpyrrol¹⁸

Hier wurde das hochgereinigte Produkt aus Thiais unmittelbar eingesetzt.

4.3.6 3,4-Dijodpyrrol¹⁹

Das Produkt wurde ebenfalls in Dijon nach M. Farnier und P. Fournari dargestellt. Es erwies sich aber als unzureichend stabil.

Eine größere Menge mußte daher im Labor von Prof. M. Hanack unter Anleitung von Dr. Sauerbier neu dargestellt werden. Die gesamte Ausbeute ging aber schließlich durch spontane Zersetzung verloren.

4.3.7 Stabilität

Aceton ist hinreichend stabil. Pyrrol und alle Pyrrol-derivate sind photochemisch instabil. 3,4-Dijodpyrrol ist zusätzlich thermisch instabil.

4.4 Synthesen und Literaturhinweise

4.4.1 3,4-Dimethylpyrrol¹⁴

Die Substanz wurde für die hier vorgestellten spektroskopischen Experimente unter Anleitung von Prof. P. Fournari gemäß Literatur dargestellt. Das Produkt wurde zum Teil in Ampullen eingeschmolzen und konnte so in sehr trockenem Zustand unmittelbar eingesetzt werden. Ein Teil wurde aus $MgSO_4$ -getrocknetem Ether auskristallisiert und über Cäsiumfluorid getrocknet.

4.4.2 3,4-Dichlorpyrrol¹⁶

Die Synthese wurde weitgehend nach R. J. Motekaitis et al. durchgeführt. Zur Verkürzung der Reaktionszeit und zur Ausbeutesteigerung wurde lediglich die Verseifung der Vorstufe, eines 2,5-Diesters modifiziert. So kamen zusätzlich KOH (10%) bezogen auf NaOH, 105 ml Diglykol und 15 ml Triglykol zum Literaturansatz hinzu.

4.4.3 3,4-Bistrifluormethylpyrrol¹⁸

Diese Substanz wurde für die vorliegende Arbeit und andere Arbeiten in Thiais (Frankreich) durch J. Leroy im Labor von Prof. C. Wakselmann dargestellt. Das Produkt konnte unmittelbar nach Umsublimation verwendet werden.

4.4.4 3,4-Dijodpyrrol¹⁹

Die Synthese besteht im wesentlichen aus der Darstellung von 2,3,4,5-Tetraiodpyrrol und der partiellen Reduktion dieses Produktes mit Zink (Dijon-Synthese) bzw. mit kupferaktiviertem Zink (Tübingen, Labor Prof. Hanack). Die Reduktion liefert verschiedene Isomere und Triiodpyrrole neben Pyrrol. Von den Produkten der thermischen Dismutation neigt insbesondere das α -Jodpyrrol zur spontanen Zersetzung.

3,4-Dijodpyrrol wurde wegen seiner Instabilität noch nicht mit der Matrixisolationsspektroskopie untersucht.

5 Theoretischer Teil

5.1 Normalkoordinatenanalyse

Unsere Normalkoordinatenanalyse geht von einem allgemeinen harmonischen Valenzkraftfeld (GVFF) aus. Dabei wird die Wilsonsche GF-Methode^{2,20-22} verwendet, bei der ein System von harmonischen Oszillatoren dem molekularen Schwingungsverhalten anzupassen ist. Die Matrizen G und F sind kinetische Energie- bzw. potentielle Energiefunktionen.

In Normalkoordinaten, um welche bei Absorption eines Lichtquants einer definierten Frequenz ν_k N Atome harmonisch schwingen, sind potentielle Energie und kinetische Energie wie folgt gegeben:

$$V = 1/2 \sum_{k=1}^{3N-6} \lambda_k Q_k^2$$

Der Zusammenhang zwischen den Schwingungsfrequenzen und den Eigenwerten λ_k ist

$$\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$$

Die Matrizendarstellung lautet:

$$2 V = \underline{\underline{Q}} \underline{\underline{\Lambda}} \underline{\underline{Q}}$$

Die Diagonalmatrix $\underline{\underline{\Lambda}}$ enthält dabei die genannten Eigenwerte λ_k des Problems.

$$T = 1/2 \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2$$

Hier ist die Matrizenform

$$2 T = \underline{\underline{\dot{Q}}} \underline{\underline{\dot{Q}}}$$

Eine Normalschwingung wird genau durch eine Normalkoordinate Q ausgedrückt. Bei einer Darstellung in $3N$ verallgemeinerten kartesischen Verschiebungs koordinaten q in Zeilen- und Spaltenform einer Matrix, können die translatorischen Beiträge in 3 Richtungen, sowie die rotatorischen Anteile, ausgedrückt durch 3 Euler-Winkel, abgetrennt werden. V und T lauten:

$$V = 1/2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j$$

$$T = 1/2 \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} m_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j$$

entsprechend 3N kartesischen Koordinaten in quadratischer Anordnung, mit i = Laufindex Reihe, j = Laufindex Spalte, den Kraftkonstanten f_{ij} , den Massenfunktionen m_{ij} , sowie den zeitlichen Änderungen der Verschiebungskordinaten \dot{q}_i und \dot{q}_j . In dieser Form sind Translation und Rotation mit je 3 Freiheitsgraden noch enthalten und müssen von den reinen Schwingungen abgetrennt werden. Denn:

$$f = 3N - 6$$

ist die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade eines im Raum freibeweglichen N-atomigen Moleküls.

Unsere Normalkoordinatenanalyse benötigt zur Lösung der Säkulardeterminante

$$\left| \underline{\underline{G}} \underline{\underline{F}} - \underline{\underline{\lambda}}_k \underline{\underline{E}} \right| = 0 \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6$$

mit $\underline{\underline{G}} = \underline{\underline{G}}(m_{ij}, r_i)$, $\underline{\underline{F}} = \underline{\underline{F}}(f_{ij})$, $\underline{\underline{\lambda}}_k = (2\pi\nu_k)^2$ und $\underline{\underline{E}} = 1$ Matrix,

mindestens soviele inneren Koordinaten r_i , d.h. Bindungslängen-, Bindungs- und Torsionswinkeländerungen, wie Grundschiwungen im Molekül anzuregen sind. Eine beliebige Koordinate der 3N - 6 inneren Koordinaten läßt sich mit den 3N kartesischen Verschiebungskordinaten darstellen, gemäß

$$\mathbf{r}_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} q_i \quad t = 1, 2, \dots, 3N - 6$$

Die Koeffizienten B_{ti} , sind im Falle einer "starrten" Anordnung der Atome im Molekül Konstanten, die durch die Molekülgeometrie definiert sind. Sie bestimmen zusammen mit den reziproken Massen der Atome unmittelbar die G-Matrix. Die über diese Zahl hinaus oft zwingend zu definierenden inneren Koordinaten sind lokal oder cyclisch redundant und müssen über Redundanzbedingungen der Form $\sum a_i r_i = 0$ eliminiert werden. Dies wiederum läßt sich leichter über eine Symmetriebetrachtung durchführen, mit deren Hilfe, aus linearkombinierten inneren Koordinaten, 3N - 6 Symmetriekoordinaten

erzeugt werden. Die Symmetriekoordinaten werden aus den Normalkoordinaten durch deren Transformation mittels der quadratischen L-Matrix erhalten:

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q}$$

Die potentielle Energie stellt sich dann dar gemäß:

$$2 V = \underline{S}' \underline{F} \underline{S}$$

und die kinetische Energie erhält die Form:

$$2 T = \underline{\dot{S}}' \underline{G}^{-1} \underline{\dot{S}}$$

Valenzkraftkonstanten dürfen nicht von redundanten Koordinaten abhängen. Die Entfernung redundanter innerer Koordinaten über innere Symmetriekoordinaten gestaltet sich oft aufwendig, wenn umfangreiche Linearkombinationen anfallen, insbesondere bei cyclischen Redundanzen, die sich aus molekularen Ringsystemen ergeben. Dies ist z.B. auch bei Pyrrol der Fall.

S_i sei ein Satz innerer Symmetriekoordinaten, der für eine gegebene Schwingungsrasse Γ_j mit den inneren Koordinaten über Koeffizienten U_{ij} in einer Linearkombination

$$S_i \Gamma_j = \sum^j U_{ij} r_j$$

zu definieren ist. Dann ist bei einer gegebenen Symmetrieoperation IR , die mit den inneren Koordinaten r_k vorgenommen wird:

$$S_i \Gamma_j \xrightarrow{IR} S_j \Gamma_j = N \sum^{IR} \chi_i (IR) IR r_k$$

$IR r_k$ ist der Effekt der Symmetrieoperation IR auf die innere Koordinate r_k . Hier ist r_k die erzeugende innere Koordinate. $\chi_i (IR)$ definiert den Charakter der i -ten irreduziblen Darstellung für die genannte Symmetrieoperation. Die Koeffizienten U_{ij} sind im

wesentlichen Bestandteile einer orthogonalen und mit

$$\sum_{ij}^j U_{ij}^2 = 1$$

normierten \underline{U} -Matrix. Diese dient der Blockfaktorisierung der \underline{G} und \underline{F} -Matrizen in soviel Blöcke, wie Schwingungsrassen vorhanden sind. Die \underline{U} -Matrix symmetrisiert die \underline{G} - und \underline{F} -Matrix.

$$\tilde{\underline{G}} = \underline{U} \underline{G} \underline{U}' \quad \text{und} \quad \tilde{\underline{F}} = \underline{U} \underline{F} \underline{U}' ,$$

sodaß die Schwingungs-Säkulargleichung nunmehr lautet:

$$\text{sodaß} \quad \left| \tilde{\underline{G}} \tilde{\underline{F}} - \lambda \underline{E} \right| = 0 \quad \text{mit} \quad \underline{U}^{-1} \equiv \underline{U}'$$

Erfolgt wie bei unseren Programmen vielfach eine Eingabe in kartesischen Koordinaten, so wird als Transformationsmatrix die \underline{B} -Matrix gebraucht, um in innere Koordinaten umzurechnen, womit auch eine Reduktion von $3N - 6$ verbunden wird.

5.2 Verwendete Programme

Folgende Programme kamen bei der Normalkoordinatenanalyse zur Anwendung:

5.2.1 REDPA²³

Dies ist ein Unterprogramm zu UMAT zur Berechnung der Redundanzkoeffizienten für lokale und cyclische Redundanzen. Seine Erstellung erfordert im Falle des Pyrrols aufwendige trigonometrische Berechnungen eines offenen Polygons, zunächst für 4 Seiten und den Endpunkten A und E in einem dreidimensionalen Raum. Der Schluß $E \longrightarrow A$ liefert den 5-Ring in verallgemeinerten inneren Koordinaten. Aufgrund unserer Betrachtung allein der ebenen Schwingungen an Pyrrol wurde REDPA zunächst nur zu Eliminierung der in-plane Ringredundanzen gebraucht. Die Eingabe erfolgte in kartesischen Koordinaten, ausgehend von der Strukturuntersuchung des Pyrrols durch Bak et. al.⁵⁵.

5.2.3 UMAT²⁴

Berechnung der Koeffizienten der U-Matrix. Das UMAT-Programm überführt alle inneren Koordinaten in Symmetriekordinaten:

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$$

Die Redundanzbedingungen, die häufig vorkommen sind mitprogrammiert. Für kompliziertere Fälle steht das genannte REDPA* zur Verfügung. Die wichtigsten Eingaben sind: Codenummer der Symmetriegruppe, Anzahl der Rassen, Anzahl der Gruppenelemente, Zahl der Atome, Anzahl der inneren Koordinaten, Anzahl der Redundanzbedingungen.

Es gibt die Möglichkeit in kartesischen Koordinaten oder inneren Koordinaten einzulesen.

*Über REDPA sind Redundanzbedingungen für Torsionen, out-of-plane Bewegungen und auch die 6 Winkel am Tetraeder aufzurufen.

5.2.4 GMAT²⁵

Wichtigste Eingaben: Zahl der Atome, Zahl der inneren Koordinaten, Zahl der Vektoren der inneren Koordinaten, Zahl der Isotope, Eingabe der Atommassen,

der beteiligten Atome und falls die U-Matrix eingelesen wird, die Zahl der Symmetrieböcke. Dieses Programm setzt also unmittelbar bei der Wilsonschen Grundgleichung an. Es werden kartesische Koordinaten gemäß Strukturarbeiten bzw. Modellen eingegeben. Zusätzlich werden Zahl und Massen der beteiligten Atome eingegeben. Die kartesischen Koordinaten, hier x genannt, werden dann mittels der B-Matrix in innere Koordinaten transformiert gemäß:

$$\underline{R} = \underline{B} \underline{x}$$

Dann wird mit der Diagonalmatrix M^{-1} der reziproken Atommassen und der B-Matrix die

$$\underline{G} = \underline{B} \underline{M}^{-1} \underline{B}'$$

Transformation durchgeführt. Dabei ist die Matrix der G-Elemente die "inverse kinetische Energiematrix". Sei N die Anzahl der Kerne, und (i,j) beziehe sich auf die Zeilen und Spalten der Elemente eines G-Vektors, so läßt sich ein Element der G-Matrix wie folgt formulieren:

$$g_{ij} = \sum_N (b_i^{(N)} b_j^{(N)}) \frac{1}{m_N}$$

Die B- und G-Matrix können nach dem Einlesen der U-Matrix als symmetrische Matrizen ausgedrückt werden.

5.2.5 ZMAT²⁶

Hier werden Symmetriedaten, sowie Kraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten Φ_k nach den jeweils gegebenen Voraussetzungen und unserer Modellvorstellung eingelesen. Der Φ -Vektor enthält diese möglichst übertragbaren Kraftkonstanten, die als Parameter angepaßt werden. Die Z-Matrix ist definiert gemäß der Linearkombination

$$F_{ij}^{\text{sym.}} = \sum_k Z_k^{(i,j)} \Phi_k$$

Die Z-Matrix dient also zur Erzeugung der nach den gegebenen Voraussetzungen zu kopizierenden F-Matrix. Im Φ -Feld sind somit bestimmte innere Kraftkonstanten so definiert, daß $f_{ij}^R = 0$. Die symmetrische F-Matrix wird berechnet nach

$$\underline{F}^{\text{sym.}} = \underline{U} \underline{F}^R \underline{U}'$$

An Symmetrieangaben sind verlangt: die Zahl und Dimension der Blöcke, entsprechend der Rassen der Grundschrwingungen, die Zahl der Kraftkonstanten, die Häufigkeit der Kraftkonstanten - eingeschlossen die benötigten Wechselwirkungskonstanten, sowie die Zahl der inneren Koordinaten. Die wichtigsten Ausgaben des ZMAT-Programms sind Symmetriekraftkonstanten, die eventuell im nachfolgenden Programm verwendet werden können.

5.2.6 FPERT²⁷ einschließlich TAUZET²⁸

FPERT, das weltweit am häufigsten eingesetzte Programm von Schachtschneider, gestattet aus beobachteten Frequenzen der eingelesenen Isotope und der G-Matrix Kraftkonstanten anzupassen und Normalkoordinaten zu berechnen.

Um brauchbare Anpassungen an die Frequenzen zu erhalten, sind häufig zusätzliche Werte aus der Coriolis-Kopplung und auch aus der Zentrifugalverzerrung als Eingaben nötig, was hier anfangs mit TAUZET versucht wurde.

Bei der ersten Eingabe können Kraftkonstanten $\Phi_{ij}^{\text{sym.}}$ aus ZMAT oder aus Literaturwerten benützt werden.

Die gemessenen Frequenzen der Grundschrwingungen aller Isotope, die symmetrisierte G-Matrix und eventuell Zusatzinformationen, wie oben angesprochen, sorgen bei FPERT dann auf iterativem Weg für ein an die beobachteten Frequenzen angepaßtes Kraftfeld. Von Bedeutung ist auch die Ausgabe der Jacobi-Matrix, die gemäß der Formulierung

$$J_{i,n,m} = \partial v_i / \partial f_{n,m}$$

Frequenzänderungen mit den Änderungen von Kraftkonstanten deutlich macht. Aus dieser Matrix sind sowohl Stärke, als auch Richtung der Frequenzbeeinflussung bei der Änderung mindestens einer Kraftkonstanten zu entnehmen. Desweiteren wird die potentielle Energieverteilung PEV*, normiert auf 100%, benötigt. Ihre Koeffizienten zeigen auf, wie groß der Beitrag der Energie einer bestimmten Verschiebungsordinate zur Gesamtenergie der betreffenden Grundschrwingung ist. Außerdem wird die Korrelationsmatrix ausgegeben, die die Abhängigkeit von Kraftkonstanten untereinander quantifiziert. Das Kraftfeld und die PEV können laufend dadurch bei der Anpassung überprüft werden, daß bestimmte Kraftkonstanten festgehalten werden.

*Die potentielle Energieverteilung ist definiert gemäß

$$PEV = \frac{100 \sum_i F_{ii} L_{ik}^2}{\sum_i F_{ii} L_{ik}^2} \quad [\%]$$

worin L die Eigenvektormatrix der Inneren Koordinaten ist, die mit den Symmetriekoordinaten und Normalkoordinaten über die Transformation

$$\tilde{L} = \underline{U}' \underline{L} \underline{U} \quad \text{und} \quad \tilde{S} = \underline{L} \underline{Q} \quad \text{verknüpft ist.}$$

Dabei sind die Elemente der L-Matrix $L_{i,k}$ mit relativen Amplituden $A_{i,k}$ korreliert. Nun sind die inneren Koordinaten für Pyrrol und seine Derivate, sowie für Aceton festzulegen. Beide Moleküle zeigen C_{2v} -Symmetrie. Die Zahl der Schwingungen pro Rasse ist für die Normalkoordinatenanalyse zu bestimmen. Dasselbe ist für die Komplexe aus Pyrrolderivaten und Aceton durchzuführen. Die Komplexe sind C_s -symmetrisch. Alle für die Wasserstoffbrückenbindung wichtigen Schwingungen sind zu untersuchen. Diese Aufgaben sind dem Teil Berechnungen II zugeordnet.

5.3 Substituentenparameter und Hammett-Gleichungen²⁹

Als Substituenten dieser Arbeit kommen $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{Cl}$ und CF_3 in Betracht. In dieser Reihe ist also das Muttermolekül mit den Substituenten $-\text{H}$ in 3,4-Stellung eingebunden. Als Substituentenparameter werden σ -Konstanten "entlehnt". Diese sind durch die beiden bekannten Hammett-Gleichungen definiert. Sie lauten:

$$\begin{aligned} \log k - \log k^0 &= \rho * \sigma \\ \text{p}K^0 - \text{p}K &= \rho * \sigma \end{aligned}$$

Ihr Ursprung liegt in Untersuchungen reaktiver Benzolabkömmlinge und des Einflusses ihrer Substituenten auf Reaktionsgeschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten.

Dabei stellen k (K) die Geschwindigkeits- (Gleichgewichts-) konstanten bei meta- oder para-Substituenten und k^0 (K^0) die entsprechenden Konstanten dar, wenn der Substituent $-\text{H}$ ist.

Sterische Einflüsse von Substituenten, die auf ein Reaktionszentrum einwirken und besonders in ortho-Stellung zu erwarten sind, werden primär ausgeschlossen.

Die Konstante ρ ist reaktionsspezifisch und für die Hydrolyse von Benzoesäure ist $\rho = 1$ bei 25 °C. Die σ -Konstanten sind in meta- und para-Stellung bei Hammett verschieden. Für einen Reaktionstyp ist dagegen bei einem Lösungsmittel und einer Temperatur nach Hammett nur eine Reaktionskonstante ρ erforderlich.

Die σ -Konstanten stellen ein Maß für die elektronenanziehende oder -abstoßende Wirkung eines Substituenten dar. Die Reaktionskonstante ρ erfaßt den Einfluß der Substituentenkonstante σ auf die Geschwindigkeits-(Gleichgewichtskonstante) einer Reaktion.

5.3.1 Die Hammett-Taftschen Substituentenparameter σ_1 , σ_m und σ_p

Die verschiedenen Einflüsse elektronischer Art, die von meta- und paraständigen Substituenten ausgeübt werden, wurden von Taft et.al. vielfach untersucht und quantitativ erfaßt.

Taft³⁰ versuchte darüberhinaus in den späten 50-er Jahren die Anwendbarkeit der Hammett-Gleichungen auf Reaktionen aliphatischer Systeme auszudehnen. Er konnte zeigen, daß zur Bestimmung polarer Substituentenkonstanten σ^* von Substituenten X bei der sauren Hydrolyse (Index A) und der alkalischen Hydrolyse (Index B) der Ester

XCOOR und CH₃COOR sterische Substituenten-Konstanten berücksichtigt

$$E_s = \log (k/k_o)_A$$

werden müssen.

Nun sind aber in den Übergangszuständen für die sauer und basisch katalysierte Esterhydrolyse die sterischen Effekte ein und desselben Substituenten angenähert gleich groß. Ferner ergibt sich, daß bei alkalischen Hydrolysen, sichtbar an großen Werten für die Reaktionskonstanten ρ^* , der elektronische Einfluß eines Substituenten X (in Analogie zur entsprechenden Hydrolyse der m- oder p-substituierten Benzoesäureester) nicht vernachlässigt werden kann. Aus diesen Befunden und Überlegungen kommt Taft zu einer empirischen Beziehung der Form

$$\sigma^* = \frac{\log (k/k_o) - E_s}{2.48}$$

Mit den σ^* -Werten, die für die untersuchten Systeme nicht völlig konstant sind (kleinere Entfernung der Substituenten zum Reaktionszentrum, sterische Effekte) können lineare Proportionalitätsbeziehungen zwischen der Änderung der freien Energie unter dem Einfluß eines Substituenten X relativ zum unsubstituierten System (k_o , K_o) formuliert werden. Dies führt zu den Hammett-analogen Gleichungen:

$$\log (k/k_o) = \sigma^* \rho^*$$

$$\log (K/K_o) = \sigma^* \rho^*$$

Der induktive Substituenteneffekt ist in diesen Modell definiert durch:

$$\sigma_{I(X)} = 0.54 \sigma_{(X-CH_2)}^*$$

Dabei ist $\sigma_{CH_3}^* = 0$ (Methylgruppe) im Gegensatz zu $\sigma_H = 0$ (H am aromatischen Ring). In späteren Arbeiten findet Taft zu einem akzeptablen Bezug einer großen Anzahl von Maßzahlen für diese σ_I auf die Skala der aromatischen σ -Werten, die nun mehr für viele Reaktionen sowohl neu entdeckte, als auch verbesserte σ_m und σ_p Konstanten aufweist.

5.3.2 Substituentenparameter und Resonanz, σ_R

Für zahlreiche Verbindungen des Typs $X-C_6H_4-Y$ in denen X der Substituent ist, und Y das Reaktionszentrum enthält, wurden zum Teil erhebliche Unterschiede der σ -Konstanten beobachtet. Diese sind offensichtlich umso größer, je stärker die Wirkung eines Substituenten X auf das Reaktionszentrum Y von der Struktur des Reaktionszentrums im Übergangszustand selbst abhängt. So können einsame Elektronenpaare oder Elektronenpaarlücken von Y längs konjugierter Doppelbindungen mit X in unmittelbare Resonanz treten.

Die stärksten Abweichungen von den ursprünglichen Hammett'schen Substituentenkonstanten wurden bei solchen zum Reaktionszentrum paraständigen Substituenten X gefunden, die einen zur funktionellen und dabei konjugationsfähigen Gruppe Y entgegengesetzten mesomeren Effekt aufweisen, wie z.B. die Substituenten $X = -OH, -NH_2$ (+M-Effekt). Hammett selbst versuchte in diesen Systemen vergrößerte Substituentenkonstanten σ' anzugeben.

Von anderen Autoren³¹⁻³⁴ wurden σ^+ - und σ^- -Konstanten für konjugierte Systeme vorgeschlagen. Webster³⁵ formulierte normale σ^I -Konstanten mit rein induktiven Anteilen und daher frei von Resonanzeffekten. Taft et al.^{36,37} zerlegten schließlich die σ -Konstanten in ihre induktiven σ_I - und mesomeren σ_R -Anteile:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_R .$$

Taft³⁸ schlug auch vor, den mesomeren Substituenteneffekt eines Substituenten mittels seiner Konstanten σ_p zu bestimmen:

$$\sigma_R = \sigma_p - \sigma_I .$$

da σ_p eine größere Resonanzkomponente als σ_m beinhaltet.

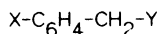
5.3.3 Chinoide Strukturen, "through resonance" und σ_p^o

Die einfachsten Verbindungen des Typs $X-C_6H_4-Y$, bei denen der Substituent X durch Resonanz von der funktionellen Gruppe Y abhängt, leiten sich vom p-Benzochinon ab, wo $X = Y$ ist. Unter p-chinoiden Strukturen sollen hier alle Gleichgewichtsstrukturen einfacher Verbindungen $X-C_6H_4-Y$ verstanden werden, bei denen ein Substituent X mit einem Reaktionszentrum Y in direkte Konjugation tritt.

Bei diesen Systemen werden die größten Abweichungen der Substituenteneffekte von den einfachen Hammett'schen σ -Konstanten festgestellt. Die direkte Konjugationswechselwirkung zwischen X und Y über den aromatischen Kern hinweg wurde "through resonance" genannt.

Der Begriff wurde erstmals 1964 von Clark und Perrin³⁹ benutzt, und das Phänomen dieser durchgehenden Resonanz für die Änderung der σ -Werte für verschiedene Reaktionen p-substituierter Moleküle verantwortlich gemacht.

Taft selbst kam zur Formulierung von sogenannten normalisierten σ° -Konstanten, die das Phänomen der through resonance ausschlossen, durch Zwischenschaltung wenigstens einer Methylengruppe zwischen den Benzolring und Y



Aus den anfänglichen Beziehungen wurde somit:

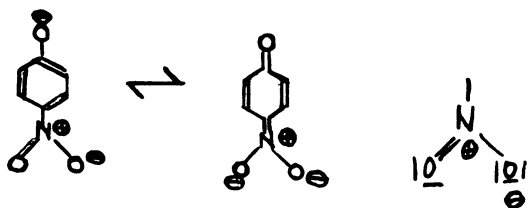
$$\sigma^{\circ} = \sigma_R^{\circ} + \sigma_I$$

$$\sigma_R^{\circ} = \sigma_P^{\circ} - \sigma_I$$

Die σ_P° -Konstanten wurden für viele Substituenten aus den Ionisationskonstanten der Phenyllessigsäuren, den Hydrolyse-Konstanten von Phenylelessigsäureestern und aus statistischen Verfahren⁸⁸ ermittelt. Auch in dieser Arbeit finden σ_P° -Parameter Anwendung.

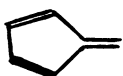
5.3.4 Chinoide Strukturen und fulvenoide Strukturen in H-Brückenbindungen

Die Dissoziation z.B. von p-Nitrophenol ist mit dem Entstehen chinoider Strukturen verbunden. Wenn das Proton ganz abgefangen wird, sind Gleichgewichtsstrukturen voll realisiert.

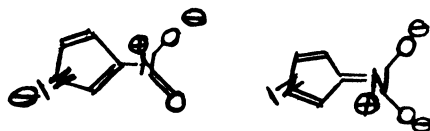


Eine Reaktion, bei der die phenolische OH-Gruppe in Wasserstoffbrückenbindungen involviert ist, wird den chinoiden Charakter des p-Nitrophenols nur zum Teil realisieren.

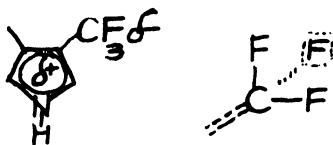
Bei heterocyclischen 5-Ringen sind, ausgehend von der einfachsten Form mit durchgehender Resonanz, fulvenoide Strukturen denkbar. Fulvene⁴⁰ haben das Strukturelement:



Das Reaktionszentrum des Pyrrols liegt in der N-H Gruppe. 3-Nitropyrrol wird bei der Abdissoziation von H die Strukturen



zum Teil realisieren können. Bei Substituenten mit $-M$ -Effekten wird im Falle einer Wasserstoffbrückenbindung auch mit einem gewissen Anteil fulvenoider Strukturen zu rechnen sein. Als einziger Substituent käme in dieser Arbeit die CF_3 -Gruppe in Betracht. Ihr $-M$ -Effekt beruht auf dem partiellen Abzug von π -Elektronen aus dem Ring:



Dieser Effekt kann für den π -elektronenreichen Ring durch eine weitere CF_3 -Gruppe verstärkt werden. Die Stärke einer H-Brückenbindung wird in jedem Fall auch durch die Anwesenheit fulvenoider Strukturen eines Bindungspartners beeinflusst.

5.3.5 Substituenten und Assoziationsverhalten

Als Modellsubstanz einer Carbonylverbindung dient hier Aceton als Protonenakzeptor. Pyrrol gestattet als Protonendonator und als ein heteroaromatisches Molekül mit NH-Bindung Substituenten mit unterscheidbaren induktiven und mesomeren Effekten auf die Brücke einzuführen. Hier werden die Positionen 3 und 4 bevorzugt, um sterische Effekte auf die Brücke, wie sie neben anderen auch von Substituenten in ortho-Stellung zum Reaktionszentrum ausgehen, bewußt auszuschließen.

Aceton scheint geeignet, da von einer nur geringen und praktisch nicht über eine Dimerisierung hinausgehende Selbstassoziation auszugehen ist. Auch für Pyrrol und seine Derivate ist mit einer noch überschaubaren Selbstassoziation zu rechnen.

Das Heterodimer soll Modell für schwache bis mittelstarke wasserstoffgebundene Komplexe sein. Die Komplexbildung äußert sich vorwiegend in einer Frequenzverschiebung $\Delta\nu_{\text{NH}}$ relativ zur Frequenz ν_{NH} der freien Monomeren.

Symmetrie und Größe der Probanden lassen ein überschaubares und berechenbares Spektrum im IR- und FIR-Bereich erwarten.

Die von C. Hansch, A. Leo⁴¹ und R. W. Taft et al.⁴² tabellierten σ -Konstanten sind:

X	$\sigma_{\text{p}}^{\circ}$	σ_{I}	$\sigma_{\text{R}}^{\circ}$
-CH ₃	- 0.12	-0.05	-0.07
-H	0.00	0.00	0.00
-Cl	0.28	0.47	-0.19
-CF ₃	0.54	0.41	0.13

Die Wahl dieser Substituentenkonstanten soll hier für alle Komplexpartner bei der H-Brückenbindung eine einheitliche quantitative Beschreibung des Assoziationsverhaltens gewährleisten.

Die Tabelle zeigt, daß -CH₃ und -Cl einen negativen Wert für $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ aufweisen, was einem +M-Effekt entspricht. Die CF₃-Gruppe hat demgegenüber einen -M-Effekt. In der σ_{I} -Skala sind dann die Substituenten -Cl und -CF₃ relativ zur $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Skala vertauscht. Dies muß genau dadurch eine spektroskopische Entsprechung erfahren, wenn es experimentell aus dem Spektrum gewonnene Größen gibt, die teilweise zu $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ und teils auch zu σ_{I} in Beziehung stehen.

6 Zielsetzung und Teilziele

In der hier vorliegenden Arbeit soll im Rahmen spektroskopischer Untersuchungen von Komplexen mit Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $C=O \cdots H-N$ der Substituenteneinfluß der Substituenten $-CH_3$, $-H$, $-Cl$ und CF_3 auf diese Form intermolekularer Wechselwirkungen untersucht werden. Die quantitativen Aussagen über diesen Substituenteneinfluß in der Wasserstoffbrücke selbst erfordern eine Normalkoordinatenanalyse. Um dieses Ziel zu erreichen sind folgende Teilziele anzusteuern.

Ein erster zentraler Bestandteil der Aufgabenstellung liegt in der Aufklärung der IR- und FIR-Spektren der genannten Pyrrolspezies, in isolierter und selbstassoziiertes Form einerseits und in Heteroassoziation mit Aceton andererseits, unter Einbeziehung der Matrixisolationstechnik.

Ein zweiter zentraler Bestandteil bei der Zielsetzung, um den Einfluß von Substituenten auf die Stärke der Heteroassoziation diverser Pyrrolspezies mit Aceton zu bestimmen, ist die Normalkoordinatenanalyse. Sie liefert folgerichtig die Kraftkonstanten aus den spektroskopisch festzustellenden Grundsicherungen unter der Voraussetzung eines sinnvollen Modells für ein Kraftfeld in inneren Koordinaten. Sie liefert auch die Kraftkonstanten jener Bindungen, die bei der Bildung der Wasserstoffbrücke von Interesse sind, nämlich f_{NH} und Δf_{NH} sowie $f_{H \cdots O}$ für alle Pyrrolspezies. Über die Normalkoordinatenanalyse eines 1:1 Heterodimeren wird also der Substituenteneffekt erfaßt und als Maß für die Stärke der H-Brückenbindung quantifiziert.

Die Ergebnisse der zentralen Anliegen sollen nach obigen Ausführungen folgende sein:

- 1.) Die Erfassung der Monomerenbanden im ν_{NH} -Bereich.
- 2.) Die Erfassung der Assoziatbanden im Bereich der ν_{NH} von cyclischen Dimeren.
- 3.) Die Zuordnung offener Dimerer über die Assoziatbande der ν_{NH} .
- 4.) Die Zuordnung von 1:1 Heteroassoziatbanden im Bereich der ν_{NH} .

Mit der Zuordnung der Assoziatbanden sind jeweils Frequenzverschiebungen verknüpft, die unter den Ergebnissen der Punkte 2., 3. und 4. als $\Delta \nu_{NH}^{m.cd.}$, $\Delta \nu_{NH}^{m.od.}$ und $\Delta \nu_{NH}^{m.Het.}$ aufzuführen sind.

- 5.) Es werden Korrelationen zwischen diesen ν_{NH} bzw. $\Delta \nu_{NH}$ und Substituentenkonstanten ermittelt.
- 6.) Korrelationen zwischen f_{NH} , Δf_{NH} bzw. $f_{O \cdots H}$ und Substituentenparametern

sind aufzuzeigen.

6.1 Die Erfassung der spektralen Bereiche

Das dem "Reaktionszentrum" der Kinetik entsprechende "Assoziationszentrum" ist hier primär die NH-Bindung. Spektroskopisch interessiert vor allem der Bereich der NH-Valenzschwingungen.

Bei der Beurteilung des ν_{NH} -Bereichs wird sinnvollerweise auf experimentell bestimmte oder semiempirisch gewonnene Enthalpien der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Pyrrol und einigen Brønsted-Basen Bezug genommen.

Wenn diese Art der Assoziation auch nur einen Teil der Wechselwirkungen zu beschreiben vermag, so ist doch in dem Zusammenhang auch der Gültigkeitsbereich der Badger-Bauer-Regel für vorliegende Systeme auszulegen. Anhand der Spektren im IR- und FIR-Bereich ist zu prüfen, welche Korrelationen zwischen f_{NH} , den assoziationsbedingten Veränderungen der Kraftkonstanten und den Kraftkonstanten der Brücke, also zwischen Δf_{NH} und $f_{\text{H}\dots\text{O}}$ bei Heterodimerenbildung in Abhängigkeit von den benützten Substituentenparametern festzustellen sind. Weiter ist zu prüfen, wie sich die Substitution in den Positionen 3 und 4 jeweils auf die Brücke selbst auswirkt. Bei diesen Untersuchungen muß die Kenntnis der Lagen jener Absorptionen vorausgesetzt werden, die sich aus simultanen Donor- und Akzeptoreigenschaften der Pyrrole ergeben. Es ist also $\Delta\nu_{\text{NH}}$ durch Selbstassoziation, sei es in cyclischen oder offenkettiger Form in Erfahrung zu bringen. Ferner ist zu prüfen, welche Wechselwirkung zwischen NH und den Substituenten selbst besteht, wobei hier nur -Cl und -CF₃ von Interesse sind. Grundsätzlich wird so vorgegangen, daß die ν_{NH} von Monomeren, dann die der Selbstassoziate und schließlich die der 1:1 Heteroassoziate der Pyrrole mit Aceton bestimmt werden.

Den 1:1 Heteroassoziaten wird gegenüber komplexeren Heteroassoziaten der Probanden die kleinste Frequenzverschiebung zugeordnet. Es wird angenommen, daß die getroffenen Zuordnungen referierter und gemessener Gasspektren auf die Matrixspektren weitgehend übertragen werden können.

Wirklich neue Informationen werden erst aus der Assoziatbildung und ihrer Kinetik erwartet. Die Informationen werden zum Teil durch spektroskopische Ergebnisse bei Anwendung unterschiedlicher Matrixmaterialien abgesichert. Grundlegend sind dabei stets die Informationen, die nach Variationen der Temperatur bei günstigen A/M-Verhältnissen* der Probanden erhalten werden.

* $A/M \hat{=} \text{Absorber/Matrix}$

6.2 Die Festlegung der Molekülschwingungen pro Rasse

Das nächste Teilziel besteht nun in der Vorbereitung der Schwingungsanalyse der einzelnen Probanden. Als solche kommen in Betracht: Aceton, Pyrrol und die Pyrrol-derivate. Letztere werden in der jeweiligen Normalkoordinatenanalyse so behandelt, als hätten die Substituenten in den Positionen 3 und 4 jeweils nur zwei gleiche Atome. Dadurch bestehen alle Pyrrole dieser Arbeit jeweils aus 10 Atomen. Für die einzelnen Probanden ist die Zahl der Atome, der Normalschwingungen, der inneren Verschiebungskordinaten und der Redundanzbedingungen wie folgt gegeben:

6.2.1 Aceton

Dieses Molekül hat 10 Atome. Ihnen entsprechen 24 Normalschwingungen. Auszugehen ist aber von 27 inneren Verschiebungskordinaten. Darum müssen 3 Redundanzbedingungen aufgestellt werden.

Die Normalschwingungen verteilen sich auf 15 in der Ebene sowie 9 aus der Ebene: Es sind dies 8 Schwingungen der Rasse A_1 und 7 der Rasse B_1 , "in plane", sowie 9 Schwingungen "out of plane". Von den letzteren sind 4 in der Rasse A_2 und 5 in der Rasse B_2 .

6.2.2 Pyrrol

Bei diesem Molekül ist von 25 inneren Verschiebungskordinaten in der Ebene auszugehen. Pyrrol hat 10 Atome. Von den 24 Normalschwingungen entfallen bei Betrachtung allein ebener Bewegungen alle 5 Wagging- und zusätzlich 2 Torsionsschwingungen (gewöhnlich als ring-puckering bezeichnet), sodaß 17 Normalschwingungen überbleiben. Damit sind aber noch bei 25 inneren Verschiebungskordinaten und 17 Normalschwingungen 8 Redundanzbedingungen zu formulieren. Die Normalschwingungen in der Ebene gliedern sich in $9A_1$ und $8B_1$ -Schwingungen. Für die Bewegungen aus der Ebene stehen 10 innere Verschiebungskordinaten bei 7 Normalschwingungen zur Verfügung. Deshalb müssen neben den Wagging- und Torsionsschwingungen noch 3 Redundanzbedingungen formuliert werden. Von 7 Schwingungen aus der Ebene sind dann $3A_2$ - und $4B_2$ -Normalschwingungen zu analysieren.

6.2.3 Pyrrol-Derivate

3,4-Dimethylpyrrol, 3,4-Dichlorpyrrol und 3,4-Bistrifluormethylpyrrol werden wie Pyrrol behandelt.

6.2.4 Aceton-Pyrrol

Hier ist die Wasserstoffbrücke selbst zu betrachten: Es sind 6 zusätzliche innere Verschiebungs koordinaten zu formulieren, davon 3 aus und 3 in der Ebene. Der Komplex hat C_s -Symmetrie, da ein COH-Winkel in der Ebene von 135° angenommen⁶⁸ wird. Die Gesamtzahl ebener Schwingungen ist dann 35 in A' und nichtebener Schwingungen 19 in A'' gemäß 54 Normalschwingungen. Der Komplex Aceton-Pyrrol stellt eine Grundlage für die Normalkoordinatenanalyse aller 1:1 Heterodimeren dar.

6.3 Normalkoordinatenanalyse

6.3.1 Strukturelle Grundlagen und Literaturhinweise

Zur Realisierung der spektroskopischen Zuordnungen der hier interessierenden Absorptionen einerseits, und der Berechnung der adäquaten Kraftkonstanten andererseits, sind zunächst grundlegende bereits publizierte Daten zum Thema zu eruieren. Als solche kommen in Betracht:

Die Struktur von Aceton, die Struktur von Pyrrol, die Schwingungsanalyse von Aceton und die Schwingungsanalyse von Pyrrol. Sofern notwendig werden weitere vergleichende Daten zu Pyrrol und Aceton einbezogen.

Von Aceton liegen bereits gute Beiträge zur Struktur⁴³⁻⁴⁵ und zur Schwingungsanalyse⁴⁶⁻⁵² vor. Zusätzlich stehen eigene spektroskopische Daten zur Verfügung. Von Pyrrol existieren wenige Beiträge zur Struktur⁵³⁻⁵⁵. Dagegen liegen bereits mehrere Schwingungsanalysen⁵⁶⁻⁶⁶ vor, welche noch einige Fragen offen lassen und die teilweise fehlerbehaftet sind.

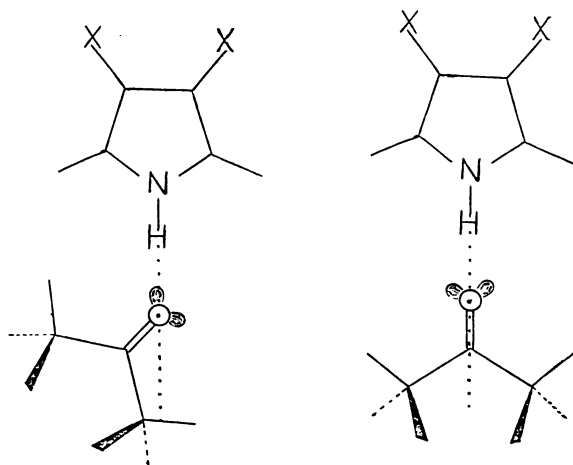
Da von $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ und CF_3 -substituiertem Pyrrol keine Strukturarbeiten vorliegen, werden entsprechende Daten aus Benzolderivaten⁶⁷ eingebracht. Die Modellbildung steht dann insgesamt auch im Einklang mit theoretischen Vorarbeiten⁶⁸. Der Komplex ist jeweils von ebener Gestalt und hat C_{2v} -Symmetrie. Der $\text{H}\cdots\text{OC}$ -Winkel wird mit 135° angesetzt. Der Abstand $\text{O}\cdots\text{N}$ wird mit 2.9 Angström angenommen. Der $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand entspricht im Mittel Bezugsdaten bekannter und gut untersuchter Systeme. Diese Annahme ist gerechtfertigt, weil das CNDO/2-Verfahren⁶⁸ einen zu kleinen $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstand liefert (Abb. 6).

6.3.2 Vorgehensweise

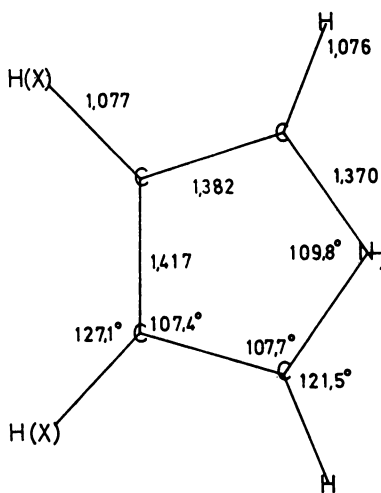
Die Vorgänge, die durch Substituenten bei der Heterodimerisierung in der Brücke selbst ausgelöst werden, sind komplexer Natur, was aus den Informationen des FIR-Bereichs deutlich wird. Darum wird ja, um die Änderung in der Valenzschwingung der Brücke selbst und damit einhergehend eine Änderung in den Kraftkonstanten der Brücke zu erfassen, eine Normalkoordinatenanalyse der Gesamtkomplexe notwendig. Hierbei ist eine Beschränkung, auch was Kraftfeldarstellungen betrifft, auf die wichtigsten und H-Brücken bestimmenden inneren Koordinaten geboten.

Entsprechend werden, ausgehend von den Normalkoordinatenanalysen für die Pyrrolspezies, die Kraftkonstanten der hier interessierenden Bindungen bestimmt:

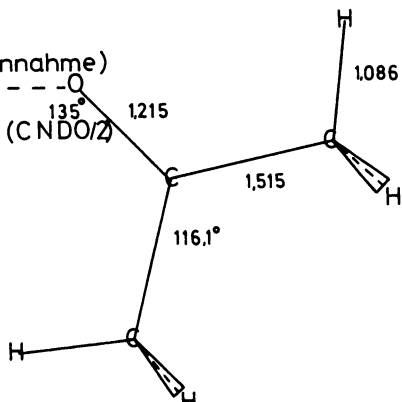
Abb. 6



Geometrie



X	r_{CX}
CH ₃	1,52
CF ₃	1,50
Cl	1,72



L. Nygaard et al.
 J. Mol. Structure 2, 491 (1969)

J.D.S. Swalen, C.C. Costain
 J. Chem. Phys. 31, 1562 (1959)

- 1.) die Kraftkonstanten f_{NH} der Pyrrole
- 2.) die Kraftkonstanten f_{NH} der Heteroassoziate
- 3.) die Änderungen Δf_{NH} der Heterodimerisierung
- 4.) die Kraftkonstanten der Brücke $f_{\text{H}\dots\text{O}}$
- 5.) Es werden Korrelationen zwischen den Kraftkonstanten und Substituentenparametern ermittelt.
- 6.) Anschließend sind die Ergebnisse der aufgezeigten Korrelationen zu diskutieren. Dabei soll auch mit Ergebnissen aus CNDO/2-Rechnungen^{6B} verglichen werden, die hier von Bedeutung sind.

Ergebnisse, die sonst noch anfallen, werden in die generelle Diskussion nicht aufgenommen und daher nur an Ort und Stelle kurz und unabhängig von ihrer Tragweite angesprochen. Dies betrifft z.B.: Matrixeffekte, andere Assoziate unter Beteiligung der NH-Valenz und die Dimerisierung von Aceton, sichtbar an ν_{CO} -Banden.

Ferner kann auch nur in gedrängter Form der Einfluß diverser Matrixmaterialien und Aggregatzustände auf die Lage der ν_{NH} der Monomeren und der Frequenzänderungen der NH-Valenzschwingung durch Iso- und Heteroassoziation in Abhängigkeit von Substituenten eingegangen werden.

Die Bereiche der CO-Valenzschwingung und die so interessanten Schwingungen der NH-Bindung aus der Ebene können hier nur andeutungsweise dargestellt werden. Vergleichsweise kurz sind auch die FIR-Spektren in den Bereichen der $\nu_{\text{H}\dots\text{O}}$ abzuhandeln.

6.3.3 Spezielle Fragestellungen

Phänomene der Assoziationskinetik bei der Hetero- und Selbstassoziation unter Einbeziehung von Temper-Manipulationen können nur vereinzelt angesprochen werden. So ist z.B. bei Interpretation der Spektren zu berücksichtigen, daß sich die Assoziatbildung zwischen Aceton und einem zu betrachtenden Pyrrolderivat nicht notwendigerweise spontan vollzieht. Die Matrixisolationstechnik gestattet dies zu untersuchen: Entweder wird die Verschiebung $\Delta\nu_{\text{NH}}$ unmittelbar abzulesen sein, oder es wird nach einem Tempervorgang, eventuell erst auch nach mehreren Aufweichprozessen, $\Delta\nu_{\text{NH}}$ der 1:1 Komplexe feststellbar sein. Somit gilt es gleichermaßen, Information über Substituenteneinflüsse aus den Vergleichen der nichtgetemperten und getemperten Proben untereinander zu gewinnen. Analoges gilt für Selbstassoziation.

7 Spektroskopischer Teil

7.1 3.4-Dimethylpyrrol

7.1.1 Bereich der freien NH-Valenzschwingungen

7.1.1.1 Gasaufnahmen

7.1.1.1.1 Die Monomerenbande

Die Substanz wurde neben anderen 5-Ring-Heterocyclen in einer umfangreichen Arbeit von Scott⁶⁴ untersucht.

Danach entspräche der ν_{NH} von Monomeren ein Wert von 3532 cm^{-1} . Nach eigenen Untersuchungen liegt das Zentrum einer A-Typ-Bande bei

$$\nu_{\text{NH}} \cong 3532.9 \text{ cm}^{-1}.$$

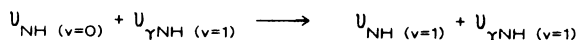
Gemessen wurde bei einer Schichtdicke von 21.75 m und einem Dampfdruck von ca. 7 Torr. Die Auflösung betrug bei dieser Messung $\Delta\nu \cong 1.5 \text{ cm}^{-1}$. Der P-Zweig der Bande liegt bei 3539.2 cm^{-1} , der Q-Zweig bei 3532.9 cm^{-1} und der R-Zweig bei 3525.5 cm^{-1} . Der gemessene P-R-Abstand beträgt also 13.7 cm^{-1} .

7.1.1.1.2 Die Dimerenbande

Sie kann wegen der geringen Dimerenkonzentration unter der Monomerenbande praktisch nicht bestimmt werden.

7.1.1.1.3 Weitere Absorptionen - die "hot band"

Zwischen der ν_{NH} und der freien NH von Dimeren liegt recht deutlich in der Übersichtsaufnahmen bei 3507 cm^{-1} und in der Feinvermessung bei 3507.1 cm^{-1} eine intensivere Absorption. Es wird angenommen, daß diese einer "hot band" entspricht, die im Bereich der NH-Valenzschwingung von CCl_4 -gelösten Pyrrol erstmals von Linell⁶⁹ beschrieben wurde. Solch einem "heißen Übergang" liegt eine starke Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand der ν_{NH} und dem angeregten Zustand der NH-"out-of-plane"-Deformation zugrunde. Der Übergang kann durch:



charakterisiert werden.

Entspricht also die Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{hb.}} \cong 3507.1 \text{ cm}^{-1}$$

einer derartigen "hot band", so beträgt der Abstand zur Monomeren- ν_{NH} mit m.hb. = mon.-hot band

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.hb.}} \cong 25.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Er kann als Maß für die Anharmonizität der $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ in Dimethylpyrrol betrachtet werden.

7.1.1.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.1.1.2.1 Die Monomerenbande

3.4-Dimethylpyrrol^{64,70,71} wurde bislang in der Literatur nur spärlich referiert. Matrixisolationsspektren sind nicht bekannt.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurden N_2 -Matrixspektren nach verschiedenen Manipulationen der Konzentrations- und der Temperaturänderung ausgewertet. Dabei fällt stets die Aufspaltung der NH-Valenzschwingung der Monomeren in ein Dublett auf. Diese hängt offenbar mit zwei unterschiedlichen Lagen der Probanden im Wirtsgitter zusammen. Wir ordnen zu:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(1)} &\cong 3517.7 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)} &\cong 3514.6 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Banden zeigen je nach Verhältnis M/A eine mittlere bis starke Intensität, die mit Temperprozeßen entsprechend der Selbstassoziation abnimmt.

7.1.1.2.2 Die Dimerenbande

Spektren bei denen DMP/ N_2 im Bereich von 1:250 bis 1:2000 vorgelegt worden war, weisen selbst bei relativ hoher Verdünnung noch Selbstassoziate auf. Am schönsten zeigt dies der Bereich freier NH-Streckschwingungen. So läßt sich ein Dublett, allerdings von erwartungsgemäß sehr viel geringerer Intensität, bei

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{dim.}(1)} &\cong 3513.1 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{dim.}(2)} &\cong 3510.3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

für die freie NH von Dimeren ($\text{-H}\cdots\text{NH}$) zuordnen. Zwischen der Monomeren- und Dimeren ν_{NH} beträgt die Differenz

$$\Delta\nu_{\text{NH}} \approx 4.6 \text{ cm}^{-1}.$$

7.1.1.2.3 Weitere Assoziate

Bei größeren DMP-Konzentrationen finden sich insbesondere auch nach dem Tempern ν_{NH} -Absorptionen höherer Assoziate, die nach noch tieferen Wellenzahlen verschoben sind. Auf diese soll hier nicht eingegangen werden.

7.1.1.3 Temperverhalten der aufgespaltenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ -Banden

Vor dem Aufweichen der Matrix zeigt die höherfrequente Bande der Monomeren eine deutlich stärkere Intensität. Ihre Lage bei 3517.7 cm^{-1} bleibt vom Tempern unberührt. Die ebenfalls freie ν_{NH} der anders gelagerten DMP-Molekeln ist etwa mittlerer Intensität. Sie liegt stabil bei $\sim 3514.6 \text{ cm}^{-1}$. Die Intensitäten beider Banden verhalten sich während der Erwärmung der Matrix unterschiedlich. Bei den von uns durchgeführten Versuchen nahm die höherfrequente Bande mit dem Tempern schneller an Intensität ab, als die tieferliegende Monomeren- ν_{NH} .

Der Abstand zwischen den beiden freien ν_{NH} von DMP-Monomeren liegt nach vorliegenden Messungen bei ca. 2.8 bis 3.1 cm^{-1} . Die Lageeffekte sind auch - allerdings weniger deutlich - bei den freien NH-Streckschwingungen weiterer Assoziate in der Stickstoffmatrix zu registrieren. Hierauf soll zusammenfassend an anderer Stelle eingegangen werden.

7.1.2 Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen

7.1.2.1 Cyclische Assoziate



7.1.2.1.1 Gasaufnahmen

Transmissionsaufnahmen zur Übersicht, sowie Feinmessungen von Spektren in Extinktion, zeigen am Verlauf der Bandenkontur, daß neben offenen Dimeren des 3,4-Dimethylpyrrols und dem erwähnten "heißen Übergang" im ν_{NH} -Bereich, auch cyclisch dimmerisierte Teilchen vorkommen müssen. In den Übersichtsaufnahmen finden sich eindeutig weitere Absorptionsmaxima von allerdings geringer Intensität zwischen 3490 und 3420 cm^{-1} . Die Absorption bei 3483 cm^{-1} (fein: 3481.0 cm^{-1}) erhält zunächst keine

Zuordnung. Dann tritt aber deutlich eine schwache Bande bei ca. 3446 cm^{-1} auf. Diese Absorption ist aber einem Dimeren aus Dimethylpyrrol und H_2O zuzuordnen. Dieses liegt in der Feinvermessung bei

$$\nu_{\text{NH}} \cong 3447.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Komplex tritt auch in den Spektren anderer Moleküle bei diversen Umgebungen und Temperaturen⁸⁶ auf.

Der Unterschied zwischen dem Monomeren und dem cyclischen Dimeren auf der Frequenzskala sei symbolisiert durch m.cd. = mon.-cd. . Das cyclische Dimere im Gaszustand absorbiert bei genauer Betrachtung mit der NH-Valenzschwingung um

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3431.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Diesem Wert entspricht eine Verschiebung gegenüber $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ von:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 101.3 \text{ cm}^{-1}.$$

7.1.2.1.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

Die Existenz cyclischer Dimerer in der N_2 -Matrix ist für 3,4-Dimethylpyrrol durch Absorptionen bei 3428.5 und 3423.5 cm^{-1} gesichert. Diese Absorptionen bzw. der Bereich der cyclischen Dimeren wurde bei mehreren Messungen zunächst nicht berücksichtigt. Es bleiben einige nachfolgende Banden auch bei Aceton enthaltenden Proben vor dem Tempern im Spektrum erhalten. Diese liegen bei 3419.0 , 3415.6 und 3412.1 cm^{-1} . Alle genannten Absorptionen verschwinden aber mit stärkeren Temperaturvariationen. Die Zuordnung der Hauptbande ist gemittelt.

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3428.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Im Zustand der N_2 -Matrix beträgt die Verschiebung durch Bildung eines cyclischen Dimeren somit

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 89.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Die beiden ersten oben genannten Absorptionen, denen sehr wahrscheinlich Vorzugslagen der cyclischen Dimeren in der N_2 -Matrix entsprechen, sind der IR-aktiven "Gegenphase - Bewegung" der NH-Valenzen zuzuordnen.

7.1.2.2 Offene Assoziat (NH... π)

Vorbemerkung:

Bei den Selbstassoziaten unserer Systeme darf eigentlich zwischen NH...N- und NH... π -Wechselwirkungen nicht unterschieden werden, da in Pyrrol am Stickstoff kein freies p_z -Orbital existiert. Die "freien Elektronen" des Stickstoffs sind voll im π -elektronenreichen Heteroaromat eingebunden. Die Schreibweise NH...N wird noch aus mnemotechnischen Gründen bevorzugt. Sie sollte das Lesen erleichtern und "ehemals" andeuten, daß die π -Elektronendichte gegen Stickstoff den hin etwas anwächst*.

*Durch ab initio Berechnungen von Del Bene⁸⁶ wurde gezeigt, daß das NH...N-Modell falsch ist.

7.1.2.2.1 Gasaufnahmen

7.1.2.2.1.1 Dimere

In der Übersicht (Transmission) findet sich neben dem Komplex der cyclischen Dimeren nach tieferen Wellenzahlen hin ein Bereich zwischen ca. 3430 und 3350 cm^{-1} , in dem kleine Konzentrationen offener Dimerer vorliegen müssen. In der Transmissionsübersicht liegt das Zentrum bei ca. 3422 cm^{-1} . Andeutungsweise finden sich in der Feinmessung (Extinktion) sehr schwach hervortretende Absorptionen bei 3422.3, 3401 und 3393.3 cm^{-1} . Sie könnten der gebundenen ν_{NH} von Dimeren mit unterschiedlicher Struktur entsprechen. Die Hauptabsorption der NH...N-Dimeren der Gasphase wird bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3408.0 \text{ cm}^{-1}$$

angenommen. Falls die Zuordnung stimmt, beträgt die Wellenzahldifferenz

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 124.9 \text{ cm}^{-1},$$

und zwischen dem cyclischen und offenen Selbstassoziat ist dann mit der Indizierung cd. - od. = (co).d. eine Verschiebung zu tieferen Wellenzahlen von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{(\text{co}).\text{d.}} \cong 23.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Es muß betont werden, daß die genannten Absorptionen kaum noch von den Rauschpegeln zu unterscheiden sind. Die Konzentrationen von Dimeren in der Gasphase sind unter den hier gezeigten Bedingungen außerordentlich gering.

7.1.2.2.2 Matrixisolationspektren (N₂)

7.1.2.2.2.1 Dimere

Dimethylpyrrol absorbiert im Bereich der gebundenen ν_{NH} offenkettiger Dimerer mit einem Triplett von Banden, das in dieser Form auch bei den übrigen Pyrrolderivaten in N₂-Matrizen zu finden ist und spektroskopisch mit Intensitätsunterschieden der freien NH der Dimeren korreliert. Vor allem zeigen Transmissionsaufnahmen in der Übersicht einen Zuwachs an Intensität im Triplettbereich mit dem Rückgang der beiden ν_{NH} -Monomerenbanden bei nicht zu starkem Tempern und zwar selbst bei Anwesenheit von Aceton. Das Triplett absorbiert bei 3404.5, 3397.7 und 3393.2 cm⁻¹. Die Verschiebungen zum Monomeren betragen also 113.2, 120.0 und 124.5 cm⁻¹. Die erste Bande ist die stärkste. Sie repräsentiert gleichwohl auch die Vorzugslage des dimeren Dimethylpyrrols im N₂-Gitter, da die zugehörige $\nu_{\text{NH}}^{\text{od}(1)}$ beim Tempern auch den stärksten Intensitätszuwachs unter den drei genannten Absorptionen aufweist. Zwei der angegebenen Dimeren-NH-Valenzschwingungen mit NH... π -Brücken sollten nochmals im Zusammenhang mit Lageeffekten diskutiert werden. Die Hauptbande für die ν_{NH} ist also für offene Dimere

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3404.5 \text{ cm}^{-1}$$

Der Frequenzabstand zum Monomeren beträgt deshalb

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 113.2 \text{ cm}^{-1}$$

zwischen dem cyclischen und dimer offenen Assoziat liegen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{(\text{co.})\text{d.}} \cong 24.0 \text{ cm}^{-1}.$$

7.1.2.2.2.2 Weitere Assoziat

Nach stärkerem Tempern erhebt sich ein Gebiet der ν_{NH} höherer Selbstassoziate (h.s.) intensitätsmäßig über den Dimerenbereich, der mit einem durchschnittlichen Maximum bei

$$\bar{\nu}_{\text{NH}}^{\text{h.s.}} \cong 3381.2 \text{ cm}^{-1},$$

mit dem "Schwerpunkt" der $\nu_{\text{NH}}^{\text{krist.}}$ im "Kristallbereich" angenähert zusammenfällt. Es ist also

$$\bar{\nu}_{\text{NH}}^{\text{h.s.}} \cong \nu_{\text{NH}}^{\text{krist.}}$$

7.1.3 Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen (N_2)

7.1.3.1 NH in Heteroassoziaten mit Aceton

7.1.3.1.1 Matrixisolationsspektren

7.1.3.1.1.1 Überblick

Es wurden Aufnahmen entsprechend der Sandwich-Technik und Aufnahmen von Gemischen durchgeführt. Zunächst wurde N_2 über festes Dimethylpyrrol geleitet. Nach der Aufzeichnung des Spektrums wurde dann ein Aceton/ N_2 -Strom über Dimethylpyrrol geschickt. Die erzeugten Schichten wurden vor und nach dem Erwärmen des Materials zwischen 4000 und 350 cm^{-1} aufgenommen und in Teilbereichen feinvermessen. Für die freie ν_{NH} ergibt sich bei Anwesenheit von Aceton gegenüber "carbonylfreien" Spektren vor dem Tempern oft nur ein schwacher Unterschied. Die Dublettstruktur der Monomerenbande bleibt in vergleichbaren Intensitätsverhältnissen. Nach vorsichtigem Erwärmen werden indessen die Absorptionen stärker, die durch Wechselwirkungen der C=O- mit der NH-Bindung bedingt sind. Dabei sind Intensitätsänderungen im Bereich der freien ν_{NH} , der ν_{NH} cyclischer Selbstassoziate und der von offenen Dimeren am deutlichsten festzustellen.

Es wurden zwei Typen von $NH\cdots OC$ -Heteroassoziaten entdeckt. Diese werden im folgenden Text als Heteroassoziate I und II bezeichnet. Sie unterscheiden sich durch den Betrag, um den die freie ν_{NH} der Monomeren verschoben wird, wenn zwei Komplexbildungen mit unterschiedlichen strukturellen Voraussetzungen ablaufen, ferner in den Intensitäten der entsprechenden Absorptionen, und sie differieren auch beachtlich in den Änderungen der genannten Intensitäten beim Tempern der Matrixmaterialien.

Das relativ instabile Heteroassoziat I absorbiert mit seiner heterogebundenen ν_{NH} bei höheren Wellenzahlen als das Heteroassoziat II. Mit der folgenden Abbildung soll gezeigt werden, welche Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Heteroassoziat I durch die Intensitäten der sich teilweise überlappenden Banden der 1. Harmonischen der freien und cyclischen ν_{CO} -Schwingungen ν_{CO}^i bzw. ν_{CO}^{cd} einerseits und der Absorption der ν_{NH} cyclisch dimerisierten Pyrrols ν_{NH}^{cd} anderseits gegeben sind.

7.1.3.1.1.2 Verschiebungen der ν_{NH} durch die CO-Bindung

7.1.3.1.1.2.1 ν'_{CO} und $\nu^{\text{cd.}}_{\text{CO}}$

Die 1. Harmonische der CO-Valenzschwingung ν'_{CO} stört je nach Acetonanteil und Tempervorgang die intensitätsschwächeren Banden des Heteroassoziats I in der N_2 -Matrix. Dasselbe gilt für die Absorption der 1. Oberschwingung der cyclisch dime-rierten CO-Bindung, die sich beim Tempern verstärkt. Die Banden liegen in N_2 wie folgt:

$$\nu'_{\text{CO}} \cong 3434 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu^{\text{cd.}}_{\text{CO}} \cong 3422 \text{ cm}^{-1}$$

Zuweilen liegen die Oberschwingungen etwas höher bei 3434.4 und 3422.2 cm^{-1}

7.1.3.1.1.2.2 Heteroassoziat I

Es wurden Sandwich-Spektren in verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. Bei N_2 -Vorlage wurden z.B. aufgesprüht: N_2/Ac : (100:1), (400:1) und 600:1). Diesen Schichten wurden N_2/DMP -Gemische aufkondensiert (Überleiten von N_2 über erwärm-tes 3.4-Dimethylpyrrol).

Bei den ersten Spektren mit höheren Acetonkonzentrationen stellten sich i.a. zu starke Intensitäten der Oberschwingung der cyclischen $\nu^{\text{cd.}}_{\text{CO}}$ ein. Hier konnten durch Temper-prozesse keine sehr befriedigenden Ausbildungen von den Heteroassoziaten I erhalten werden.

Ab Konzentrationen von $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 200:1$ wird aber die Wechselwirkung mit der N_2/DMP -Folgeschicht nach nicht zu starken Temperungen deutlicher.

Wird ein N_2/DMP -Mischgas auf eine Schicht von $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 100:1$ gesprüht, so zeigt auch das am stärksten getemperte Material im Spektrum (45 min, 35K) noch Absorp-tionen von Heteroassoziat I bei ca. 3425 und 3418.7 cm^{-1} .

Wird eine derartige Schicht auf eine Grundlage von $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 200:1$ aufkondensiert, so liefert die schwach getemperte Schicht die Heteroassoziat I andeutungsweise Banden bei 3426.5 und 3418.5 cm^{-1} .

Ist das Verhältnis $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 400:1$, so tritt die zweite Lage von Heteroassoziat I nach längerem Tempern (9h, 30K) deutlicher bei 3419.1 cm^{-1} hervor. Die höherfrequente Lage I wird nur als schwache Schulter ($\sim 3426 \text{ cm}^{-1}$) gesehen, da $\nu^{\text{cd.}}_{\text{CO}}$ zu stark absorbiert.

Im nicht getemperten Spektrum mit einem Anteil $N_2/Ac \cong 600:1$ ist die Absorption der höhergelegenen Anteile von Heteroassoziat I bei 3424.2 cm^{-1} etwas intensiver als die zweite Lage, die bei 3419.0 cm^{-1} ebenfalls schwach aber deutlich erscheint, da das benachbarte $\nu_{CO}^{cd.}$ noch wenig an Intensität gewonnen hat und daher kaum stört.

Die besten Belege für das matrix-gesplittete Heteroassoziat I ν_{NH} -Gebiet wird festgestellt im Spektrum eines Materials bei dem $N_2/Ac \cong 1222:1$ über erwärmtes 3.4-Dimethylpyrrol geleitet wurde, bis die Verhältnisse $N_2/Ac/DMP \cong 1222:1:1.008$ waren. Die Absorptionen der Lage I ergeben sich vor dem Tempern zu 3425.7 und 3423.5 cm^{-1} . Die zweite Lage hat ein Maximum bei 3419.3 cm^{-1} . Das Temperspektrum 112 h, 31 K) läßt die zweite Lage deutlich hervortreten. Die Maxima der höherfrequenten Heteroassoziat I absorbieren, in dem sie in die $\nu_{CO}^{cd.}$ übergehen, die unter diesen Bedingungen stark die ν_{CO}^i an Intensität übertrifft. Es ist also für 3.4-Dimethylpyrrol:

$$\nu_{NH}^{Hetl,1} \cong 3423.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{NH}^{Hetl,2} \cong 3419.0 \text{ cm}^{-1}$$

Dies ergibt Verschiebungen von

$$\Delta\nu_{NH}^{m.Hetl,1} = 94.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{NH}^{m.Hetl,2} = 98.7 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Aufnahme wurde mit Abszissenexpansion 25, Ordinatenexpansion 5 und einer Auflösung von 0.86 cm^{-1} gefahren (Abb.7).

Nach 0.5 min. Tempern bei 31 K ist

$$\nu_{CO}^i \cong 3435 \text{ cm}^{-1} \quad (3434.4 \text{ cm}^{-1})$$

stark zurückgegangen, d.h. verschwinden die neuen Absorptionen um 3425.7 cm^{-1} an der intensiver werdenden Flanke der

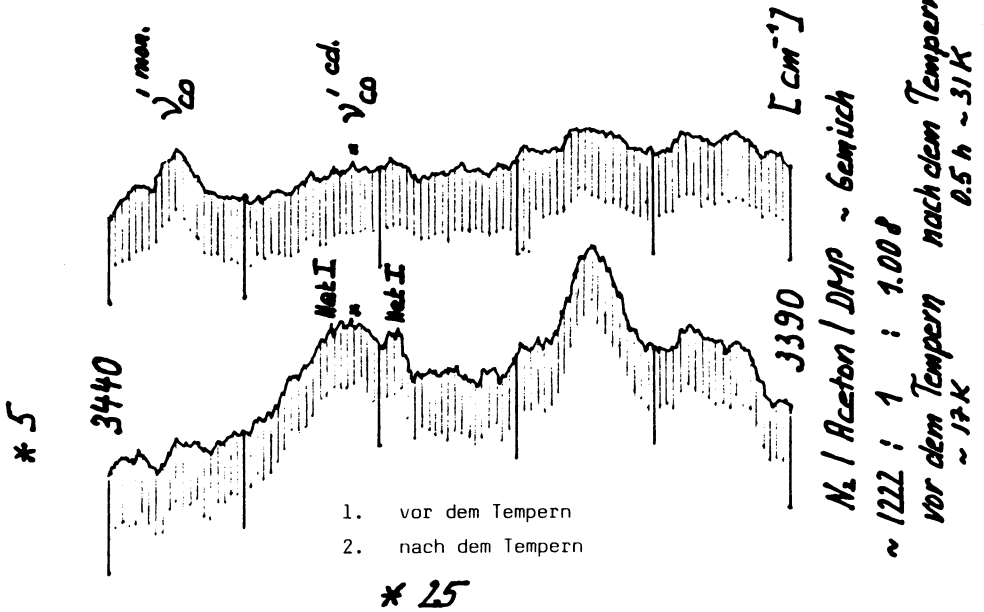
$$\nu_{CO}^{cd.} \cong 3422.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absorption bei 3419.1 cm^{-1} tritt von den neuen Banden deutlich hervor. Das Maximum bei 3423.7 cm^{-1} bleibt erhalten. Der Bereich cyclischer Dimerer zeigt etwas schwächere Intensität. Bei allen Spektren ist das Feld der Heteroassoziat I durch die

$$\nu_{CO}^{cd.} \cong 3422.2 \text{ cm}^{-1}$$

Abb. 7

3.4 - Dimethylpyrrol - Aceton in N_2
Gemisch - Aufgabe



RES ~ 0.87 cm^{-1}

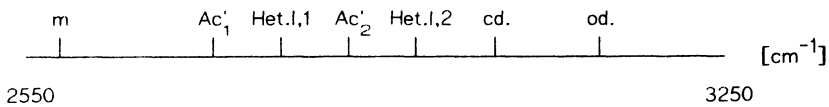
Assoziationsverhalten des Acetons in N_2

sichtbar an der 1. Harmonischen der C=O - Valenzschwingung
und die Lage der NH - Valenzschwingungen des an Aceton gebundenen Heteroassoziate vom Typ I

kleinere Aceton - Konzentration

des cyclisch-dimeren Acetons beeinträchtigt. Die Absorptionen der verschobenen ν_{NH} an der höherwelligen Flanke des Acetonobertons $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd}}$ verschwinden genau dann, wenn durch stärkeres Tempern die Selbstassoziation von Aceton zunimmt. Der Rückgang der Intensität der Monomerenbande und der Intensität cyclischer Dimerer im ν_{NH} -Bereich wird teilweise durch die Bildung von Heteroassoziaten I bei niedrigen Temperaturen und kurzem Tempern kompensiert. Bei stärkerem und längerem Tempern verschwinden die Absorptionen von Heteroassoziat I auch an der tieferwelligen Flanke des Obertons $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd}}$. Offene Dimere und höhere Selbstassoziate gewinnen dann an Intensität.

Qualitativ liegt die Reihenfolge der Teilchen bisher wie folgt:



7.1.3.1.1.2.3 Heteroassoziate II

Bereits in den nicht getemperten Matrixmaterialien treten, im Bereich zwischen 3390 und 3350 cm^{-1} , Strukturen von dimeren Heteroassoziaten auf, die auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Aceton und Dimethylpyrrol schließen lassen und ebenfalls aus den Spektren der einzelnen Komponenten nicht zu entnehmen sind. Die Intensitäten sind allerdings noch vergleichsweise gering. Sie liegen aber immerhin zwischen den Intensitäten des Acetonobertones ν_{CO} und der Intensität des Bereiches der gebundenen ν_{NH} offener Dimerer des Dimethylpyrrols.

In einem Sandwichspektrum, bei dem N_2/DMP -Mischgas auf eine Schicht $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 100:1$ aufkondensiert wurde, überragen die höheren Selbstassoziate mit $\nu_{\text{NH}\dots\text{N}}$ -Absorptionen an Intensität auch die Banden von $\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}}$ in den unterschiedlichen Lagen. Diese treten allerdings aus diesem Bereich bereits ohne Tempern deutlich hervor. Sie liegen in einem Spektrum mit 5-facher Ordinatenvergrößerung bei

$$3375.4, 3371.5 \text{ und } 3368.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Temperspektrum liefert für Heteroassoziat II ein Hauptmaximum bei ca.

$$3373.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei einem Anteil von $\text{N}_2/\text{Ac} \cong 200:1$ tritt Heteroassoziat II vor dem Tempern schwach bei 3373.8 cm^{-1} hervor.

Das Temperspektrum enthält zuviele nicht identifizierbare höhere Kondensate und ist nicht brauchbar.

Ist das Verhältnis $N_2/Ac \cong 400:1$, so dominieren die Heteroassoziate II intensitätsmäßig im Bereich 3372.7 bis 3364.5 cm^{-1} vor dem Temperrn gemeinsam mit höheren Heteroassoziaten, von denen sie sich aber nicht hinreichend abgrenzen lassen.

Im Temperspektrum (9 h, 30 K) treten die Heteroassoziate II deutlich heraus. Es wird ein Bereich von Absorptionen bei 3373.3 und 3364.5 cm^{-1} von cyclischen Selbstassoziaten und höheren Heteroassoziaten unterschieden.

Das Sandwichspektrum der ungetemperten Matrix mit $N_2/Ac \cong 600:1$ zeigt die Heteroassoziate II schon fast in Reinform bei 3370.9 und 3365.1 cm^{-1} auch in Zusammenhang mit den Heteroassoziaten I. Nach Temperung (13 h, 25 K) wird die höhere Lage intensiver bei 3372.0 cm^{-1} (Abb. 8).

Ein Spektrum mit den Anteilen $N_2/Ac/DMP \cong 1222:1:1.008$ zeigt vor dem Temperrn im Heteroassoziat II-Bereich Absorptionen bei

$$3373.6, 3372.5 \text{ und } 3369 \text{ cm}^{-1}.$$

Nach dem Temperrn (.5 h, 31 K) werden in einem Spektrum mit Ordinatendehnung (*5) und Abszissendehnung (*25) die Heteroassoziate des Typs II bei 3372.2 , 3368.2 , 3366.7 und 3364.5 cm^{-1} gesehen.

Die Heteroassoziate des Typs II liegen insgesamt bei

$$\begin{aligned} \nu_{NH}^{\text{Het.II,1}} &\cong 3373.7 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{NH}^{\text{Het.II,2}} &\cong 3367.4 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich bezogen auf $\nu_{NH}^{\text{mon.1}}$ Verschiebungen zu

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{NH}^{\text{m.Het.II,1}} &\cong 144.0 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \nu_{NH}^{\text{m.Het.II,2}} &\cong 150.3 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Wie sich in den durchgeführten Experimenten zeigte, werden die Heteroassoziate I offenbar schneller verbraucht, als offene Dimere nachgebildet, die ihrerseits in den Vorgang der Heteroassoziation II einmünden.

Abb. 8

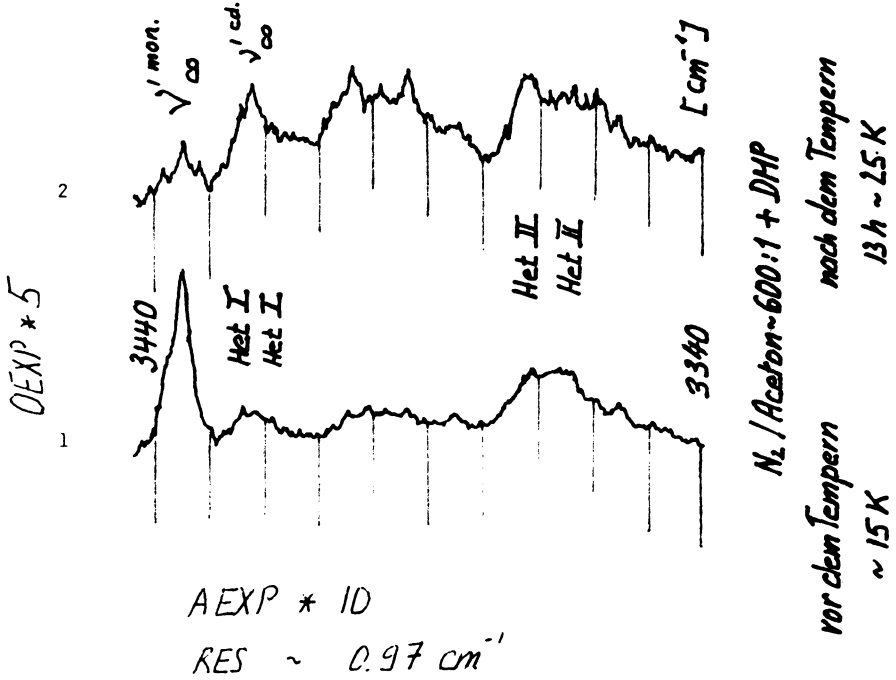
3.4 - Dimethylpyrrol-Aceton in N_2

Gemisch-Aufgabe

Assoziationsverhalten des Acetons in N_2 - höhere Aceton - Konzentration

1. vor dem Tempern

2. nach dem Tempern



7.2 Pyrrol

7.2.1 Bereich der freien NH-Valenzschwingungen

Vorbemerkung: Das Muttermolekül ist in allen Phasen Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen gewesen. Von den neueren und umfangreicheren Arbeiten, muß auch wieder diejenige von Scott⁶⁴ erwähnt werden, da hier berechnete und gemessene Werte für die Schwingungsfrequenzen nebst Zuordnungen gelistet wurden.

Die beobachtete freie ν_{NH} von Monomeren liegt danach bei 3531 cm^{-1} . Lautiè und Novak⁶⁵ geben 3530 cm^{-1} für ν_{NH} von Pyrrol an. Fuson und Josien⁷²⁻⁷⁴ geben für die Gasphase zunächst eine Hauptabsorption ohne nennenswerte Struktur bei 3535 cm^{-1} an (Schichtdicke 100 mm, $p = 7 \text{ mmHg}$, Raumtemperatur). Später korrigieren sie auf $3530 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$.

7.2.1.1 Gasaufnahmen

Pyrrol wurde in mehreren Aufnahmen, unter anderem auch in verschiedenen Schichtdicken, mittels der 21-Meter-Gaszelle (Modell Wilks) aufgenommen.

7.2.1.1.1 Die Monomerenbande

Der Wert für die Monomeren ν_{NH} liegt nach unseren Untersuchungen bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3531.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Er entspricht dem Zentrum einer A-Typ-Bande mit dem P-Zweig bei 3542.0 cm^{-1} und dem R-Zweig bei 3520.6 cm^{-1} . Der PR-Abstand ist damit 21.4 cm^{-1} . Aufgenommen wurde bei 0.75 m Schichtdicke und einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Der Abstand der Zweige zum Zentrum variiert bei mehreren Aufnahmen zwischen 10.7 und 11.2 cm^{-1} .

7.2.1.1.2 Die Dimerenbande

Die freie NH-Valenzschwingung offener Selbstassoziate wird, wie Übersichtsaufnahmen zeigen, von der Monomerenbande weitgehend überlagert. Tatsächlich existieren in unserer Meßreihe nur wenige Aufnahmen, bei denen zwischen dem P- und R-Zweig der ν_{NH} eine gewisse Struktur zu sehen ist. Bei diesen Aufnahmen, die mit einer Auflösung von ca. 2 cm^{-1} gefahren wurden, liegt bei einem Gleichgewichtsdampfdruck von 13.2 mbar des Pyrrols ($23 \text{ }^{\circ}\text{C}$) der P-Zweig bei 3543 cm^{-1} , ein Maximum unbekannter Bedeutung bei 3534 cm^{-1} , der Q-Zweig bei 3531.3 cm^{-1} , dicht darunter ein weiteres unbekanntes Maximum bei 3528.8 cm^{-1} eine schwache Schulter bei 3524.5 cm^{-1} und der R-Zweig bei 3520 cm^{-1} .

Bei 2.7 mbar, dem Gleichgewichtsdampfdruck des Pyrrols bei 0 °C, ist die ν_{NH} -Bande von wesentlich geringerer Intensität, und die entsprechenden Satelliten des Q-Zweiges (3531.3 cm^{-1}) bei 3534 und 3529.2 cm^{-1} treten noch schwächer neben dem P-Zweig (3544 cm^{-1}) und dem R-Zweig (3519 cm^{-1}) auf. Die Schulter (3425 cm^{-1} sh), die in der Aufnahme bei 13.2 mbar Dampfdruck in der ν_{NH} -Bandenkontur gesehen wird, erscheint jetzt andeutungsweise als Zwischenmaximum bei 3524.5 cm^{-1} . Da die Aufnahmen nur sehr geringes Rauschen zeigen, rührt dieses Maximum vielleicht von einer darunterliegenden nicht gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{dim}}$ her.

Die Intensitäten der gebundenen ν_{NH} sind jedoch so gering, daß das Maximum nur mit großer Unsicherheit bei 3529 cm^{-1} zugeordnet werden kann.

Die freie ν_{NH} der Dimeren kann also lediglich angenommen werden, und die Zuordnung erhält ein Fragezeichen

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{dim}} \cong 3529 \text{ cm}^{-1} (?),$$

wie auch die gemittelte Verschiebung

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{md.}} \cong 2.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Unsicherheiten bei der Zuordnung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{dim}}$ sind überwiegend durch die starke ν_{NH} , die Rotationsstruktur der ν_{NH} und die hot band, sowie die geringen Konzentrationen der Pyrroldimeren bedingt.

In Monomeren- ν_{NH} -Banden, die bei hoher Auflösung ($\cong 1 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen wurden, stören Rauschpegel zusätzlich die Versuche einer Zuordnung.

7.2.1.1.3 Weitere Absorptionen - die hot band

Bei ca. 3509 cm^{-1} trägt der langwellige ν_{NH} -Bereich eine weitere noch etwas intensivere Schulter, die bei 0°C und 2.7 mbar Dampfdruck sowie 0.75 m Schichtdicke gut zusehen ist. Bei 13.3 mbar und 23°C liegt diese bei

$$\nu_{\text{NH}} \cong 3509 \text{ cm}^{-1} \text{ (sh)}$$

Diese Absorption, die wegen der starken Überlappung mit der Monomerenbande nicht exakt zu lokalisieren ist, sollte dem Q-Zweig einer "hot band" entsprechen. Der Abstand zum Maximum der Monomerenfrequenz beträgt dann

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.hb}} \cong 22.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Er entspricht etwa dem Abstand bei 3.4-Dimethylpyrrol (25.8 cm^{-1}). Der R-Zweig der hotband tritt als Schulter aus dem Komplex der ν_{NH} -Bande und hat sein Maximum bei

ca. 3498 cm^{-1} . Der Q-R-Abstand der ν_{NH} beträgt nach obigen Daten 10.7 cm^{-1} , der entsprechende Abstand der hotband beträgt ca. 11 cm^{-1} .

2.1.2 Lösungsspektren

Es wurden außerhalb des Rahmens dieser Arbeit einige Pyrrol- CCl_4 -Lösungen im ν_{NH} -Bereich aufgenommen. Danach liegt

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3498.3 \text{ cm}^{-1}$$

Außerdem absorbiert die "hot band" bei 3475 cm^{-1} .

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.hb}} \cong 23.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Es ist in diesem Zusammenhang auf die Beiträge von Josien, Fuson et al.⁷²⁻⁷⁴, Lautié und Novak⁶⁴ sowie Bernhard-Houplain und Sandorfy⁷⁵ hinzuweisen. Nach Josien soll die ν_{NH} nichtassoziierter Pyrrolmoleküle in CCl_4 bei 3497 cm^{-1} , in CHCl_3 bei 3486 cm^{-1} , in CS_2 bei 3481 cm^{-1} und in Benzol bei 3458 cm^{-1} liegen. Demgegenüber geben Lautié und Novak die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ mit 3497 cm^{-1} für CCl_4 - und CS_2 -Lösungen an. Nähere Angaben fehlen. Bernhard-Houplain und Sandorfy geben für $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ gemessen bei 22°C 3498 cm^{-1} an. Gemessen wurde dabei eine 0.025 molare Lösung von Pyrrol in CCl_4 .

7.2.1.3 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.2.1.3.1 Die Monomerenbande

Spektren von Pyrrol in N_2 wurden bei Konzentrationen zwischen 1:600 und 1:1000 aufgenommen und das molekulare Verhalten der Teilchen im Wirtsgitter vor und nach dem Tempern untersucht.

Die Lage der beiden Monomerenbanden der NH-Valenzschwingung in der N_2 -Matrix bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}(1)} \cong 3513.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}(2)} \cong 3509.7 \text{ cm}^{-1}$$

wird auch durch Temperprozesse nicht verändert.

Im nichtgetemperten Zustand zeigt eine Matrix der Stärke $60 \cdot 9.878 \text{ mbar} \cdot \text{l}$ für die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ -Bande einer Mischung von Pyrrol/ N_2 $\cong 1:985$ vor dem Erweichen eine sehr scharfe Dublett-Absorption hoher Intensität, die bei ca. 50% zu einer Bande verschmilzt, und deren höherwelliger Zweig etwas intensiver ist. Der niederfrequente Anteil trägt Schultern bei ca. 3510.9 cm^{-1} und sehr schwach ausgeprägt bei 3507.3 cm^{-1} . Es folgen am niederwelligen Bandenfuß Absorptionen bei 3503.6 und 3500.8 cm^{-1} .

Bei längerem Tempern über 30 K nehmen die Monomerenbanden an Intensität ab, die höherfrequente Absorption begibt sich deutlich unter die Intensität der zweiten Monomerenbande $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)}$. Diese Feststellung gilt auch für Spektren mit Aceton-Pyrrol-Aufnahmen.

Bei den später aufgenommenen Spektren von Gemischen, bei denen nahezu kein H_2O in der Probe enthalten war, wurden:

1. die Schulter im niederfrequenten Zweig der $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)}$ nicht mehr gesehen.
2. war die zweite NH-Valenzschwingung $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)}$ in N_2 -Matrizen stets von höherer Intensität als $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(1)}$.
3. zeigten die Absorptionen am tieferwelligen Fuß von $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)}$ selbst nach den Aufweichprozessen einfachere Bandenkonturen, als bei Proben mit H_2O -Verunreinigungen. Am deutlichsten kommen diese Unterschiede in den Aceton-3.05-Pyrrol 0.30 [Torr]- N_2 , 800 mbar-Spektren bei 13 K und bei 15 min. und 25 K heraus.

7.2.1.3.2 Die Dimerenbande

Auf der Grundlage der Aufnahmen mit Pyrrol und N_2 allein, aber auch der Spektren ternärer Mischungen, ist die freie NH-Valenz vielfach ohne sichtbaren Matrixeffekt für Pyrrol mit

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{dim.}} \cong 3502.5 \text{ cm}^{-1}$$

zuzuordnen.

Gelegentlich treten Aufspaltungen auf, z.B.: 3503.9 und 3501.2 cm^{-1} . Der Abstand zum Monomeren beträgt für die freien ν_{NH} somit

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.}} \cong 11.3 \text{ cm}^{-1}.$$

7.2.1.3.3 Weitere Assoziate

Bei längeren Tempervorgängen treten auch um 3496 cm^{-1} höhere Pyrrolasoziate unbekannter Struktur auf.

7.2.1.4 Matrixisolationsspektren (Ar)

7.2.1.4.1 Die Monomerenbande

Sie zeigt ebenfalls eine Lageaufspaltung und liegt unabhängig von einer Temperatur (z.B. 16 K \rightarrow 20 min, 26 K) mit der schwächeren Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(1)} \cong 3523.0 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)} \cong 3520.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die zweite Bande ist von wesentlich höherer Intensität. Die schwächere Absorption tritt häufig nur als Schulter auf. Die Anwesenheit von Aceton ändert diesen Befund vor dem Tempern nicht. Die Bandenauspaltung in Argon beträgt:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\Delta\text{m.}} \cong 2.2 \text{ cm}^{-1}$$

Die zweite Bande wird als Bezugsbande genommen.

7.2.1.4.2 Die Dimerenbande

In unseren Pyrrol/Ar-Aufnahmen treten relativ wenig offene Dimere auf. Sie absorbieren einmal bei ca. 3514.6 cm^{-1} deutlicher aber bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{dim.}} \cong 3509.8 \text{ cm}^{-1}$$

und erscheinen mit einer schmalen Bande nach dem Tempern der Matrix (z.B.: während 20 min, 20 min, bei 26 K und zusätzlich 10 min, bei 36 K).

Ist Aceton zugegen wird bei gleichen Temperaturvariationen der Vorrat an freien Dimeren schneller aufgebraucht als nachgebildet. Je nach Bezugsbande für $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.}} \cong 13.2 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw. } 11.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Aus Intensitätsgründen sollte auf die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)}$ bezogen werden.

7.2.1.4.3 Höhere Assoziate

Sie spielen in den hier untersuchten Pyrrol/Ar-Proben praktisch keine Rolle.

7.2.2 Bereich der selbstgebundenen NH - Valenzschwingungen

Vorbemerkungen zur Untersuchung der Selbstassoziate im Gasspektrum

Zur Prüfung des Assoziationsgleichgewichtes wurde Pyrrol bei verschiedenen Partialdrucken in der 21 m-Wilks-Gaszelle bei konstanter Zellentemperatur untersucht. Die Partialdrucke des Pyrrols wurden durch Variation der Temperatur über den Gleichge-

wichtsdampfdruck in einem Probengefäß außerhalb der Zelle eingestellt. Der Bereich der $\text{NH}\cdots\pi$ -gebundenen Selbstassoziate läßt sich bei einer Schichtdicke von 0.75 m und dem Gleichgewichtsdampfdruck des Pyrrols von 2.7 mbar bei 0° C IR-spektroskopisch kaum auswerten. Selbst bei einem Gleichgewichtsdampfdruck von 13.2 mbar bei 23° C läßt sich wegen der geringen Intensitäten, die den Selbstassoziaten zuzuordnende gebundene ν_{NH} nicht überzeugend nachweisen.

Deshalb wird eine Messung bei 21.75 m Schichtdicke durchgeführt. Gemessen wird bei 13.2 mbar und 2.7 mbar Pyrrolpartialdruck. Bei dem höheren Dampfdruck ist das Assoziationsgleichgewicht zu den Selbstassoziaten hin verschoben.

Die Absorptionen der Assoziate wurden aus dem Differenzspektrum erhalten. Das Spektrum von Pyrrol bei 2.7 mbar Dampfdruck wurde über die Intensität der Monomeren ν_{NH} -Bande an das Spektrum von Pyrrol bei 13.2 mbar Dampfdruck durch eine entsprechende Spreizung der Ordinate angepaßt. Der Beitrag der cyclischen und offenen Dimeren des Pyrrols zur Absorption der gebundenen ν_{NH} ergibt sich aus der Differenz beider so angepaßten Spektren. Sie läßt sich auch graphisch darstellen und zeigt zwei Bereiche:

- 1.) cyclische Dimere des Pyrrols
- 2.) offene Dimere des Pyrrols

7.2.2.1 Cyclische Assoziate

7.2.2.1.1 Gasaufnahmen

Das cyclische Dimere erhält auf der Grundlage der Gasaufnahmen

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3421.0 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser Zuordnung entspricht eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 110.3 \text{ cm}^{-1}$$

Die Bande ist relativ schmal und von sehr geringer Intensität.

7.2.2.1.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

Das cyclische Dimere wurde in verschiedenen Pyrrol/ N_2 -Spektren in einem kleinen Bandenkomplex gesichtet, der bei hohen Pyrrolkonzentrationen und Schichtdicken z.B.: $83.5 \cdot 10 \text{ mbar} \cdot \text{l N}_2/\text{Pyrrol} \sim 600:1$ mit Einzelabsorptionen bei 3413.8 cm^{-1} (Maximum) und 3407.1 cm^{-1} auftritt. Hier scheinen ebenfalls Lageeffekte von Bedeutung zu sein. Beim Tempern verändert sich die Bandenkontur, insbesondere in Gegenwart

von Aceton, das bei 3422 cm^{-1} ebenfalls mit dem Oberton $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ eines Dimers ab-
sorbiert. Für die Zuordnung gilt:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3413.8\text{ cm}^{-1}$$

Mithin ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 100.0\text{ cm}^{-1}$$

die Verschiebung relativ zur höchstgelegenen Monomerenabsorption von $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ in der N_2 -Matrix.

7.2.2.1.3 Matrixisolationspektren (Ar)

Das cyclische Dimere absorbiert hier mit relativ höherer Intensität als in der N_2 -Matrix. Auch in Argon zeichnet sich ein Lageeffekt ab, da ganz analog zur $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ - der nunmehr nur mittelstarken Hauptabsorption - bei 3415.0 cm^{-1} eine Schulter niedrigerer Intensität bei 3417 cm^{-1} vorgelagert ist.

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}(1)} \cong 3419.0\text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}(2)} \cong 3414.8\text{ cm}^{-1}$$

Bei Zugrundelegung der Absorption

$$\nu_{\text{NH}} \cong 3523.0\text{ cm}^{-1}\text{ ist}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}(1)} \cong 104.0\text{ cm}^{-1}.$$

Wird als stärkste Bande

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)} \cong 3520.8\text{ cm}^{-1}$$

gewählt, so beträgt die Verschiebung durch Selbstassoziation

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}(2)} = 106.0\text{ cm}^{-1}.$$

7.2.2.2 Offene Assoziate

7.2.2.2.1 Gasaufnahmen

Der nicht ganz kontinuierliche Übergang, den Pyrrolteilchen vom lockeren Zweieraddukt über einen π -Komplex zum cyclischen Assoziat vollziehen können läßt erwarten, daß sich nach tieferen Wellenzahlen nahe der cyclischen ν_{NH} auch die gebundenen ν_{NH} der offenen Dimere finden lassen.

Es liegt nur eine Feinaufnahme mit hoher Auflösung ($\Delta\nu \cong 1 \text{ cm}^{-1}$) vor, die nach tieferen Wellenzahlen eine Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3393.7 \text{ cm}^{-1}$$

zeigt.

In mehreren anderen Aufnahmen von Pyrrol z.B. in der Wilks-Gaszelle (Auflösung $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$), finden sich ebenfalls Absorptionen, bei denen Rotationsstrukturen der Assoziatbanden zu berücksichtigen sind. Die relativ schwachen Absorptionen liegen in diesem Bereich bei: 3421.6, 3397.6, 3393.7, 3385.8, 3379.5 und 3366.0 cm^{-1} . Die Absorptionen bei 3421.6, 3393.7 und 3366.0 cm^{-1} sind stärker. Die oben genannte Wellenzahl bildet aber eindeutig einen Absorptionsschwerpunkt des offenen Dimeren in der Gasphase. Dies wird auch durch die graphische Darstellung des Selbstassoziationsbereiches belegt. Daraus folgt als Verschiebungsbeitrag:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 137.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absorption bei 3421.6 cm^{-1} , die von vergleichbarer Stärke ist wie die entsprechende Absorption des cyclischen Dimeren, entspricht wahrscheinlich keiner Kombinations- oder Oberschwingung, sondern dem Bestandteil des P-Zweigkomplexes der $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ -Bande.

7.2.2.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

Ähnlich wie 3.4-Dimethylpyrrol, absorbiert auch Pyrrol selbst im Bereich der gebundenen ν_{NH} der offenen dimeren Selbstassoziate mit einem Triplet von Banden, das auch nach dem Tempern und sogar selbst in Spektren mit Aceton, noch weitgehend zu erkennen ist. Die Absorptionen liegen bei 3386.3 - 3371.8 - 3365.2 cm^{-1} mit charakteristischen Frequenzdifferenzen von 14.5 und 6.6 cm^{-1} .

Die gebundenen NH-Valenzen sind H_2O -sensitiv. Spätere Spektren, (die erheblich weniger H_2O aus Undichtigkeiten enthalten), zeigen das Triplet bei 3387.5 - 3371.8 - 3366.5 cm^{-1} mit den Abständen 15.7 und 5.3 cm^{-1} .

In Temperspektren (und in Spektren mit nur geringen H_2O -Anteilen) wird dann die erste Absorption des Triplets zur Hauptbande. Die zweite Absorption verändert sich auch beim Tempern von Aceton-Pyrrol- N_2 -Schichten am wenigsten. Die erste Bande ist in solchen Spektren am stärksten mit der freien ν_{NH} der Dimerenbande

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{dim.}} \cong 3502.5 \text{ cm}^{-1}$$

korreliert. Wir legen also die erste Triplet-Absorption für $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ auf:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3387.5 \text{ cm}^{-1}$$

Der Abstand zwischen der Monomeren- und gebundenen-offenen Dimeren- ν_{NH} ist damit

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 126.3 \text{ cm}^{-1}$$

gegenüber 113.2 cm^{-1} bei Dimethylpyrrol. Der Unterschied zum cyclischen Dimeren beträgt

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{(c.o.)d.}} \cong 26.3 \text{ cm}^{-1},$$

gegenüber 11.1 cm^{-1} bei Dimethylpyrrol.

7.2.2.3 Matrixisolationsspektren (Ar)

Auch hier ist ein allerdings weniger deutliches Triplet aufzuzeigen. Die Maxima liegen bei folgenden Frequenzen: $3393.0 - 3378.2 - 3372.0 \text{ cm}^{-1}$, mit Wellenzahldifferenzen von 14.3 und 6.3 cm^{-1} . Dies ist akzeptabel, verglichen mit N_2 : $3387.5 - 3371.8 - 3366.5 \text{ cm}^{-1}$, wo die Differenzen 15.7 und 5.3 cm^{-1} betragen.

Es zeigt sich also, daß die Abstände der Triplet-Banden in Argon mit denen in N_2 in etwa übereinstimmen. Bei Bezug auf die Monomerenhauptbande in Argon ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 142.6 \text{ cm}^{-1}$$

gegenüber den oben gezeigten 126.2 cm^{-1} in N_2 . Es ist also

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3378.2 \text{ cm}^{-1}$$

die Lage der verschobenen ν_{NH} des Pyrrols in Argon, und in dieser Matrix ergibt sich

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{(co.)d.}} \cong 36.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert in N_2 (s.o.).

7.2.3 Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen

7.2.3.1 Phänomene der Gasmischphase Pyrrol - Aceton

Grundlage für die Untersuchung möglicher Wechselwirkungen in der Gasphase ist eine Aufnahme, bei der eine Schicht von 9.75 m Pyrrol von 10 Torr und Aceton von 21 Torr Dampfdruck aus einem Flüssiggemisch im Verhältnis $1:1$ zwischen 3600 und 3130 cm^{-1} vermessen wurde.

In diesem Spektrum interessiert vorwiegend der Bereich zwischen 3440 und ca. 3390 cm^{-1} , in dem die verschobene NH-Valenzschwingung zu erwarten ist, falls eine Wechselwirkung der Monomeren-NH-Bindung mit dem Carbonyl-Sauerstoff in der Gasphase auftritt.

Eine größere Schichtdicke zu vermessen war wegen der unter diesen Bedingungen zu starken Intensität der ν_{NH} nicht mehr sinnvoll.

Um die eigentlichen Wechselwirkungen zu isolieren, mußte von obiger Absorption der Mischphase die Summe der Absorptionen der Einzelkomponenten, angepaßt auf die Intensität des Gemisches, subtrahiert werden.

Um dies zu gewährleisten wurde Pyrrol in einer Schichtdicke von 21.75 m aufgenommen. Der Gleichgewichtsdampfdruck des Pyrrols bei dieser Aufnahme betrug 13.2 mbar bei 23^o C. Das Spektrum wurde einer Ordinatenstauchung mit dem Faktor 0.7 zwischen den noch auswertbaren Grenzen von 3482 und 3162 cm^{-1} unterworfen.

Von Aceton, das bei einem Bad von 26^oC 21 Torr Dampfdruck hatte, wurde das ν_{CO} -Spektrum einer Schicht der Dicke 9.75 m aufgenommen. Mit 0.875 als Faktor wurde dasselbe Verfahren angewandt. Die Summe der reduzierten Ordinaten von Pyrrol und Aceton wurde in das Pyrrol-Acetonspektrum eingetragen.

Was ist da zu sehen? (Abb.9a, 9b) Unterschiede im Verlauf treten im wesentlichen in zwei Bereichen auf: zwischen 3430 und 3395 cm^{-1} liegen die Wechselwirkungen, denen die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ des Pyrrols über eine Wasserstoffbrücke ausgesetzt ist. Und zwischen 3290 und 3175 cm^{-1} liegt ein breites Gebiet andersartiger Dipol-Dipol-Interaktionen. Um den Verlauf beider Wechselwirkungen in beiden Bereichen darzustellen, wurden die Differenzen beider Spektren in diesen Bereichen um den Faktor 10 verstärkt, für den ersten Bereich im Abstand von 1-2 cm^{-1} und für den zweiten Bereich im Abstand von $\leq 5 \text{ cm}^{-1}$ aufgetragen. Es ergaben sich so strukturierte Abbildungen mit Maxima und Minima in beiden Profilen.

Wenngleich die Aussagekraft der Strukturen durch Ablesefehler und Ausmessungsungenauigkeiten stark eingeschränkt wird, so sollen doch die Verschiebungen für die Maxima in beiden Bereichen angegeben werden, wobei jeweils auf $\nu_{\text{NH}} \cong 3531.3 \text{ cm}^{-1}$ bezogen wird:

7.2.3.1.1 Bereich der $\nu_{\text{NH}\dots\text{O}}$ relativ zur Lage der ν_{CO} -Oberschwingung

g* Bl	3424.0 cm^{-1}	$\Delta\nu_1^b \cong 107.3 \text{ cm}^{-1}$
	3417.0 cm^{-1}	$\Delta\nu_2 \cong 114.3 \text{ cm}^{-1}$
	3410.0 cm^{-1}	$\Delta\nu_3 \cong 121.3 \text{ cm}^{-1}$
	3403.0 cm^{-1}	$\Delta\nu_4 \cong 128.3 \text{ cm}^{-1}$ (sh)
	3390.0 cm^{-1}	$\Delta\nu_5 \cong 141.3 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 9a

Pyrrrol - Aceton in der Gasphase

Nachweis der Heteroassoziatio durch Konstruktion des Differenzspektrums Gasmischphase - Summe der Einzelkomponenten, angepaßt auf die Intensität des Spektrums der Mischung

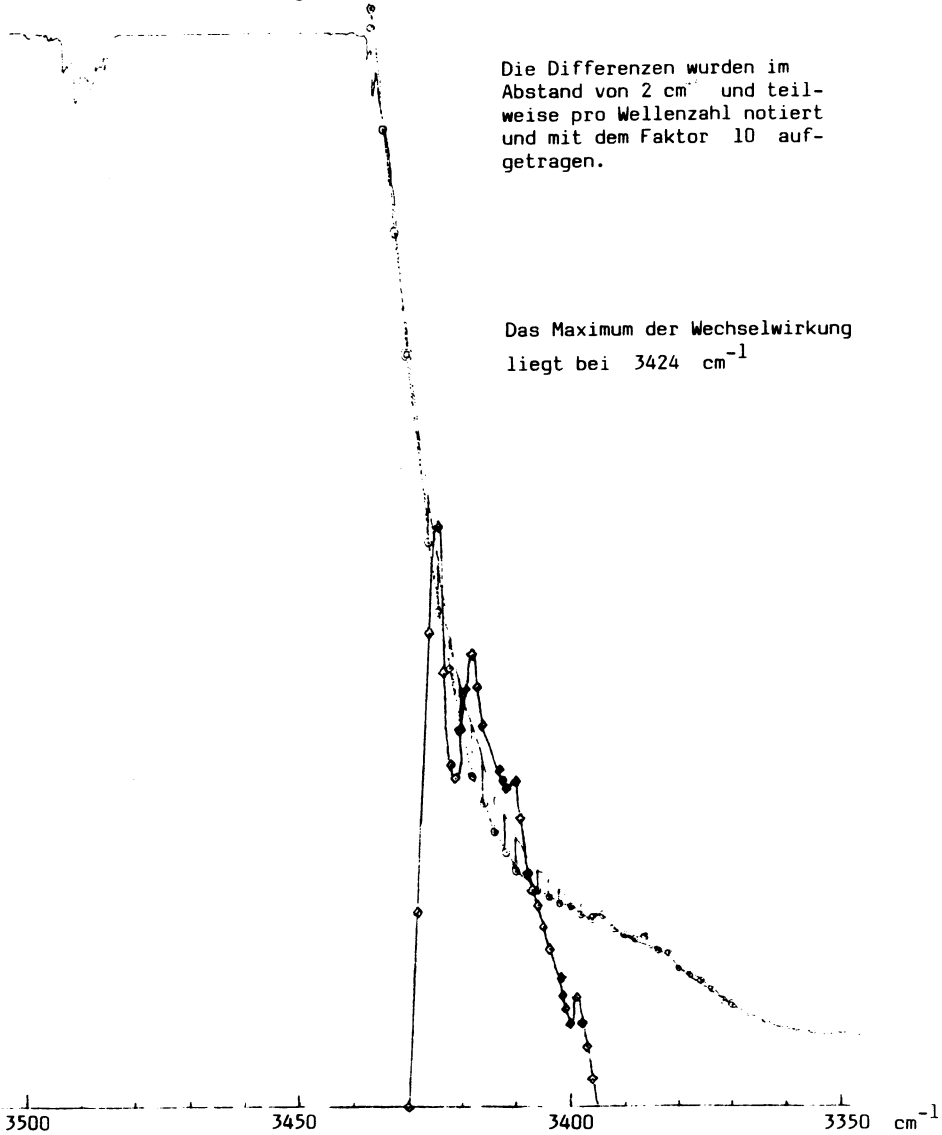
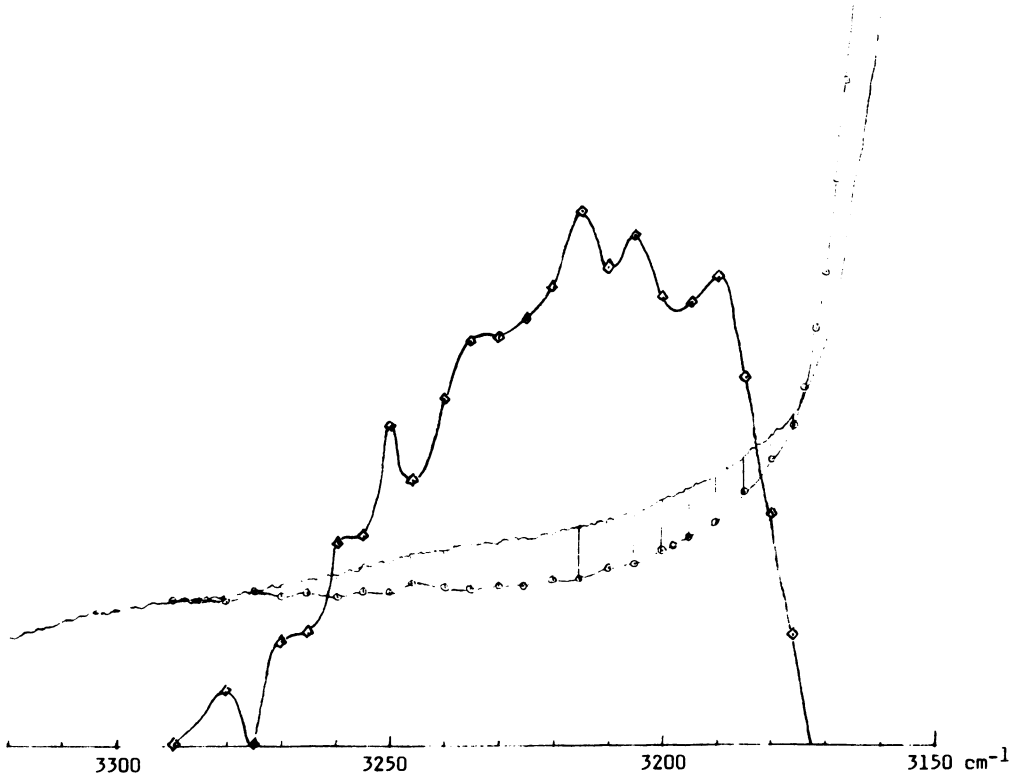


Abb. 9b

Pyrrrol - Aceton in der Gasphase

Nachweis einer weiteren Wechselwirkung im Gaszustand
mit dem Maximum bei ca. 3215 cm^{-1}

Die Differenzen aus dem Spektrum der Mischphase
minus dem Summenspektrum der Einzelkomponenten
wurden im Abstand von 5 cm^{-1} aufgenommen und mit
dem Faktor 10 aufgetragen.



Eine Aufnahme von Aceton mit 21 Torr in der Wilks-Gaszelle bei 0.75 m Schichtdicke ergibt eine breite Absorption zwischen 3560 - 3360 cm^{-1} von leicht asymmetrischer Gestalt und mittlerer Intensität. Das Maximum liegt bei 3456 cm^{-1} , eine Schulter bei 3492 cm^{-1} mit einem Drittel der maximalen Intensität dieser Aufnahme, und bei ca. 3464 cm^{-1} eine weitere Schulter von etwas weniger als der Maximalintensität, sowie eine dritten Schulter bei 3450 cm^{-1} .

Bei höherer Schichtdicke z.B. 9.75 m (21 Torr 26°C) sind bei 3394 bzw. 3384 cm^{-1} weitere Schultergebilde zu sehen. Aus der Art der Bandenkontur ist zu schließen, daß die Absorptionen von $\nu_{\text{CO}}^{\text{mon.}}$ und $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ herrührt, wobei der Anteil an dimerem Aceton kleiner ist. Bei einer Auflösung von $\Delta\nu \cong 2 \text{ cm}^{-1}$ kann die Lage beider ν_{CO} nur abgeschätzt werden.

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{mon.}} \cong 3464 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}} \cong 3446 \text{ cm}^{-1}$$

Die $\nu_{\text{NH}\cdots\text{O}}$ bei 3424 cm^{-1} liegt also in der Gasphase deutlich tiefer als die ν_{CO} der CO-Oberschwingung bei 3464 cm^{-1} und die $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ bei 3446 cm^{-1} . Die Unterschiede betragen hier 40 cm^{-1} und 22 cm^{-1} . Sowohl in N_2 -, als auch in Ar-Matrices sind die Banden der metastabilen $\nu_{\text{NH}\cdots\text{O}}$, der ν_{CO} und der $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ schwieriger zu separieren.

7.2.3.1.2 Bereich der andersartigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

g* BII 3280 cm^{-1}	$\Delta\nu_1 = 251.3 \text{ cm}^{-1}$
3250 cm^{-1}	$\Delta\nu_2 \cong 281.3 \text{ cm}^{-1}$
3215 cm^{-1}	$\Delta\nu_3^b \cong 316.3 \text{ cm}^{-1}$
3205 cm^{-1}	$\Delta\nu_4 \cong 326.3 \text{ cm}^{-1}$
3190 cm^{-1}	$\Delta\nu_5 \cong 341.3 \text{ cm}^{-1}$

g* : berechnete Absorption aus graph. Verfahren b: Bezugswert

BI, BII $\hat{=}$ Bereich I, Bereich II

Die beiden Hauptmaxima, die unsere Bezugswerte sein sollen, zeigen für den Bereich I eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^b \cong 107.3 \text{ cm}^{-1}$$

bzw. für den Bereich II eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^b \cong 316.3 \text{ cm}^{-1}$$

bezogen auf die Monomerenbande.

Es wird angenommen, daß der Hauptwert von Bereich I mit einer H-Brückenbindung in der Gasphase korreliert. Er stehe für Het.III. Die Verschiebung zur $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ ist also

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.III}} \cong 107.3 \text{ cm}^{-1} \text{ (b)}$$

Ferner wurde zuerst angenommen, daß der Hauptwert von Bereich II mit einem nicht notwendigerweise planparallel strukturierten Sandwich-Heterodimer korreliert, das Heteroassoziat IV heißen soll. In diesem Komplex wird eine $\pi^{\delta-} \cdots \text{C}^{\delta+}$ -Wechselwirkung postuliert*. Die entsprechende Verschiebung beträgt dann:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IV}} \cong 316.3 \text{ cm}^{-1} \text{ (b)}$$

Auch wird angenommen, daß die Wasserstoffbrücke in Het.III in der Gasphase derjenigen von Het.I nahesteht, aber von anderer Qualität ist, als die H-Bindungstypen der Heterodimeren in der Matrix.

* Der Autor ist inzwischen zu der Überzeugung gekommen, daß das Heteroassoziat IV kein $\pi^{\delta-} \cdots \text{C}^{\delta+}$ -Komplex ist, sondern dem Heteroassoziat II der Matrix entspricht. Eine Begründung ist im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

7.2.3.1.3 Zusammenfassung:

Es wurden Gasphasenspektren von Pyrrol, Aceton und dem Gemisch aufgenommen. Mittels eines graphischen Verfahrens wurde aus den Intensitäten der Einzelkomponenten bei einer gegebenen Wellenzahl und der Intensität des Gemisches derselben Wellenzahl ein Pyrrol-Aceton-Wechselwirkungsspektrum konstruiert. Dieses führte zu zwei grundsätzlichen Befunden:

1. Es gibt eine Wechselwirkung zwischen den Probanden in der Gasphase bei Raumtemperatur, die mit einer Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden muß. Diese ist von anderer Qualität als die Wasserstoffbrückenbindungen, die von den 1:1 Komplexen in der Matrix bekannt sind, was sich u.a. aus erleichterten wechselseitigen Torsionsfreiheiten und Zentrifugalverzerrungseffekten erklärt. Sie wird in einem Bereich zwischen 3430 und 3385 cm^{-1} durch eine Verschiebung der Monomerenbande des Pyrrols um

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.III}} \cong 107.3 \text{ cm}^{-1}$$

nachgewiesen. Sie steht dem Heteroassoziat vom Typ I strukturell nahe.

2. In dem breiten Absorptionsbereich zwischen 3290 und 3175 cm^{-1} findet eine weitere Wechselwirkung zwischen den beiden polaren Molekülen statt. Diese hat nach

dem beschriebenen und nur bedingt aussagekräftigen Verfahren ihr Maximum bei

$$\Delta U_{\text{NH}}^{\text{m.Het.IV}} \cong 316.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Es wird nun angenommen, daß eine Verschiebung in dieser Größenordnung durch die Ausbildung von einer Struktur erreicht wird, die dem Heteroassoziat II der Matrices entspricht.

7.2.3.2 Lösungsspektren

7.2.3.2.1 Zur Frage der substituenterabhängigen Verschiebung der ν_{NH} durch Carbonylfunktionen in Lösungen

Eigene systematischen Untersuchungen wurden nicht durchgeführt. Umfangreichere und genauere Beiträge zum obigen Gegenstand sind auch aus der Literatur nicht bekannt. Es wurden einige Versuche unternommen, Frequenzverschiebungen der freien ν_{NH} mit thermodynamischen Parametern der Heteroassoziate Pyrrol-Aceton in verdünnten Lösungen, z.B. mit ΔF und oder mit ΔH zu korrelieren^{72-74,76,77}. Jogansen et al.⁷⁶ geben in diesem Zusammenhang die Verschiebung des monomeren Pyrrols in Aceton mit 130 cm^{-1} an.

Nach unseren eigenen Untersuchungen diverser Pyrrol/Aceton/ N_2 Matrixmaterialien, wird jedoch diese Verschiebung allein durch die Dimerisation von Pyrrol verursacht.

Zahlreiche Messungen der NH-Valenzschwingung in Lösungen verschiedener $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Systeme liegen in der Arbeit von Pullin und Werner⁷⁷ vor. Die Autoren kommen bei ihren Untersuchungen von unterschiedlich verdünnten Carbonyl- und den NH-Komponenten Indol, Pyrrol, 1-Methylacetamid, Diphenylamin und N-Methylanilin zu einer semiempirischen Formel, die als "Produktregel" bezeichnet wird.

$$\Delta \nu_{\text{NH}} = D * A$$

Hierbei charakterisieren die Konstanten D und A den Protonendonator und Akzeptor. Sie korrelieren mit der freien Assoziationsenergie gemäß

$$\Delta F = k * \ln D + k * \ln A + C$$

Die Produktregel zeigt in CCl_4 -Lösungen von 56 $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Systemen Ergebnisse, die mit experimentellen Daten sehr gut übereinstimmen.

Die Produktregel zeigt auf, in welchem Frequenzbereich die ν_{NH} nach Ausbildung der 1:1-Komplexe in hochverdünnten Lösungen zu suchen sind. Sie erweist sich als eine der Hilfen zur Zuordnung von 1:1-Heteroassoziaten I. Danach sollte im 1:1-Pyrrol-Aceton-Komplex, der selbst nicht untersucht wurde, bei 32°C und in hochverdünnter CCl_4 -Lösung, sowie einem Akzeptorüberschuß

$$\Delta \nu_{\text{NH}} \cong 8.9 * 8.3 = 73.87 \text{ cm}^{-1} \cong 74 \text{ cm}^{-1}$$

betragen. H. Fritsche⁸⁹ gibt in einer sehr gewissenhaft durchgeführten Untersuchung die Verschiebung $\Delta\nu_{\text{NH}}$ von Indol durch Aceton in einer 0.005 molaren CCl_4 -Lösung mit 104 cm^{-1} neben den thermodynamischen Parametern ΔG° , ΔH° und ΔS° an.

7.2.3.3 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.2.3.3.1 Weitere Bemerkungen zur Versuchsdurchführung und zu den relevanten Bereichen im IR-Spektrum

Bei der matrixisolationsspektroskopischen Untersuchung des Systems Aceton-Pyrrol wurden zwei bereits erwähnte Verfahren angewandt, auf die speziell an dieser Stelle nochmals ausführlicher eingegangen werden soll.

Bei den ersten Untersuchungen wurden vielfach die einzelnen Komponenten mit der Stickstoffmatrix nacheinander sandwichartig - bei Temperaturen zwischen 9 und 15 K - auf KBr- oder CsJ-Fenster als Träger aufkondensiert.

Das Spektrum, speziell der intensiven NH-Valenzschwingung, wurde bis zum Erhalt einer ausreichenden Schichtdicke hin verfolgt. Danach wurden Übersichts- und teilweise Feinvermessungen durchgeführt.

In späteren Experimenten wurden die Komponenten vor der Messung in den Mischkolben übergeleitet und danach gemeinsam in der Inertgasmatrix aufgesprüht.

In beiden Verfahren wurden nach Untergrunduntersuchungen und Aufnahmen der Ausgangsspektren die Matrices mehrfach auf Temperaturen zwischen 18 und 30 K erwärmt, wobei nach einigen Minuten, zuweilen auch nach Stunden, wieder auf die tiefstmögliche Temperatur abgekühlt wurde. In manchen Versuchen wurde sogar über den Phasenumwandlungspunkt des N_2 -Gitters¹ bei 35.6 K getempert. Es wurden Spektren mit unterschiedlichen Konzentrationen der Probanden untersucht. Die Mischungsverhältnisse lagen bei M/A-Quotienten* zwischen 80/1 und 2000/1. Die Aufgabegeschwindigkeit betrug bei einem Mischungsvolumen von 10 l und einem Druck von ca. 700 mbar 0.1 bis 0.5 mbar/min. entsprechend 30 - 150 $\mu\text{mol}/\text{min}$.

IR-Sandwichspektren setzen sich vor dem Tempern additiv aus den IR-Spektren der Einzelkomponenten zusammen. Dies wurde auch, abgesehen von kleinen Änderungen beobachtet, wenn die Probanden durch Inertgas im Gemisch stärker als 1:1:600 verdünnt vorlagen. Auffällige Änderungen im Spektrum wurden erst während der Temperprozesse bemerkbar. Sie treten in den entsprechenden Aufnahmen vorwiegend im ν_{NH} -Bereich, im Bereich NH-Deformationsschwingungen, im Bereich von ν_{CO} besonders von den Intensitätsverhältnissen her, sowie im Bereich der ersten Oberschwingungen ν'_{CO} der Aceton-CO-Valenzschwingung auf. Wiederum findet man Gebiete der Selbstassoziation,

die hier primär nicht mehr untersucht werden sollen, und Bereiche zweier Typen der Heteroassoziation, die nunmehr zu behandeln sind. Hierbei sollen diese, als Heteroassoziate I und II bezeichneten Absorptionen in ihrem Verhältnis zueinander und im Gefüge der Selbstassoziate gesehen werden.

*M/A $\hat{=}$ Matrix zu Absorber

7.2.3.3.1.1 Pyrrol-Aceton im Bereich der ν_{CO} und heterogegebener ν_{NH} -Schwingungen

7.2.3.3.1.1.1 ν_{CO} und ν_{CO}^{cd} .

Extinktionsaufnahmen zeigen zunächst zwei Banden der ν_{CO} , also der ersten Oberschwingung der Aceton CO-Valenzschwingung, bei 3434 und bei 3422 cm^{-1} entsprechend ν_{CO} und ν_{CO}^{cd} , die in das Gebiet von Heteroassoziat I des 1:1 Aceton-Pyrrol-Komplexes hineinreichen. Bei Fenstertemperaturen um 12 - 15 K ist die erste Bande bei 3434 cm^{-1} deutlich stärker. Sie tritt aber nach zunehmender Erwärmung der Matrix, etwa ab ca. 18 K, hinter die Absorption bei 3422 cm^{-1} zurück.

7.2.3.3.1.1.2 a Heteroassoziate I und II im Gefüge der Selbstassoziate und der ν_{CO} -Oberschwingung - Sandwichspektren

Bei Aufnahmen, die in der Sandwich-Technik ausgeführt wurden, überwiegen die Absorptionen cyclischer und offener Selbstassoziate vor dem Tempern erheblich.

Eine genauere Betrachtung von Übersichts- und Feinaufnahmen zeigt indessen, daß bei nichtgetemperten Matrixschichten und etwas höherer Ausgangstemperatur der Fensterhalterung, sowie bei nur kurzfristigem Aufheizen wieder zwei Typen von Heteroassoziaten auftreten, die sich in den Intensitätsverhältnissen ihrer Banden bei stärkerem und längerem Tempern umkehren. Es sind dies Heteroassoziat I mit

$$\nu_{NH}^{Het.I} \cong 3417.4 \text{ cm}^{-1}$$

und Heteroassoziat II mit

$$\nu_{NH}^{Het.II} \cong 3352.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Außerdem treten dann weitere Komplexe auf, die offensichtlich aus Selbstassoziaten von Aceton und Pyrrol, sowie seinen Dimeren und auch höheren offenkettigen Produkten gebildet werden.

Bei der Fenstertemperatur $T_F \sim 18$ K liegt zwischen 3422 cm^{-1} und dem 1:1 Heteroassoziat I bei ca. 3417 cm^{-1} das cyclische Selbstassoziat des Pyrrols mit stärkerer Intensität. Es erscheint sein ν_{NH} -Maximum bei etwa 3413.8 cm^{-1} .

Bei der nun angesprochenen Aufnahme, bei der das cyclische Selbstassoziat an Intensität die übrigen Selbstassoziat (offene Dimere) übertrifft, liegen folgende Konzentrationen vor: $N_2/\text{Aceton} \cong 751:1$, $N_2/\text{Pyrrol} \cong 600 : 1$. Die Schichtdicken sind: Aceton: $18.5 \cdot 10 \text{ mbar} \cdot \text{s}$, Pyrrol: $83.5 \cdot 10 \text{ mbar} \cdot \text{s}$; Endaufgabe Pyrrol/ N_2 . Die Heteroassoziatbildung ist hier nur möglich, weil die Fenstertemperatur von ca. 18 K bereits Diffusionsprozesse über die Grenzschichten hinweg ermöglicht hat.

Bei stärkerem Aufweichen der Schichten geht die Intensität des Heteroassoziats I bei 3417 cm^{-1} rasch zurück. Zusätzlich schwindet auch die Intensität von ν_{CO} während die Absorption bei 3422 cm^{-1} erheblich zunimmt.

An der höherwelligen Seite, der intensiver werdenden $\nu_{\text{NH}}^{\text{od}}$ der Selbstassoziat, verschwindet nach mehrfachem Tempern die Absorption von Heteroassoziat I völlig. Andererseits nimmt die Absorption von Heteroassoziat II bei 3352.4 cm^{-1} an der tieferwelligen Flanke des ν_{NH} -Pyrrol-Selbstassoziationsbereiches noch weiter zu. Außerdem treten neue Absorptionen um 3308 und 3286 cm^{-1} auf sowie eine Schulter bei 3220 cm^{-1} . Diese Phänomene sind zunächst nicht interpretierbar.

Bei höheren Verdünnungen, etwa $P/N_2 = 1:1164$ und $A/N_2 = 1:985$, sind die Absorptionen der Heteroassoziat nur in Transmission noch überzeugend nachweisbar, sodaß die Übersichtsaufnahmen zur Deutung des NH-Gebietes unerläßlich werden (Abb.10).

Im nichtgetemperten Sandwich-Spektrum sind Heteroassoziat I bei 3417 cm^{-1} und Heteroassoziat II bei 3352.4 cm^{-1} dann nur andeutungsweise zu erkennen. Im Temper-spektrum treten Heteroassoziat I und vor allem II stärker hervor.

Die Feinaufnahme gestattet nunmehr eine Festlegung von Heteroassoziat I in vermutlich unterschiedlichen Gitterlagen. Die Zuordnungen lauten entsprechend:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ia}} &\cong 3417.4 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ib}} &\cong 3409.8 \text{ cm}^{-1} \quad (3411.3 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Tieferliegende Absorptionen, so bei ca. 3401 und 3397 cm^{-1} , dürften sich aus Störungen der primär elektrostatisch wechselwirkenden Probanden durch Nachbarteilchen gleicher Art ergeben. Das Heteroassoziat I "sitzt" in Form eines engen Dubletts (3417.8 und 3416.2 cm^{-1}) nahezu auf dem cyclischen Pyrroldimeren, das nur noch als Schulter bei ca. 3413.5 cm^{-1} zu erkennen ist. Bei 3417.0 cm^{-1} als Bezugsfrequenz für Heteroassoziat I ist

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}} \cong 96.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Het.Ib Bande ergäbe

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}} \cong 104.0 \text{ cm}^{-1}.$$

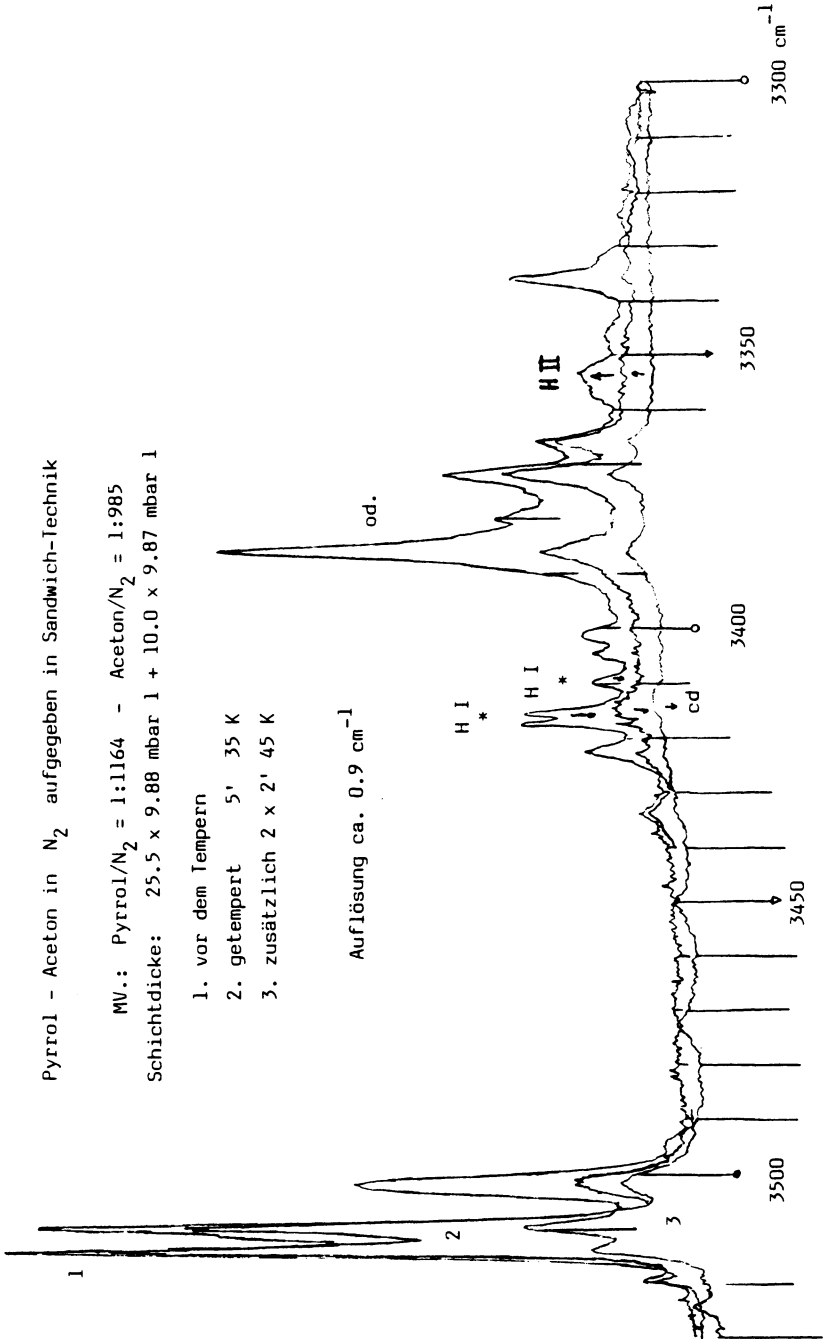
Abb. 10

Pyrrrol - Aceton in N_2 aufgegeben in Sandwich-Technik

MV.: Pyrrrol/ N_2 = 1:1164 - Aceton/ N_2 = 1:985

Schichtdicke: 25.5 x 9.88 mbar l + 10.0 x 9.87 mbar l

1. vor dem Tempern
2. getempert 5' 35 K
3. zusätzlich 2 x 2' 45 K



Bei längerem und stärkerem Tempern bilden sich vermehrt die schon bekannten Heteroassoziat II bei einer Frequenz

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 3352.4 \text{ cm}^{-1},$$

und die Verschiebung zur Monomerenbande beträgt jetzt

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II}} \cong 161.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absorptionen der Heteroassoziat I verschwinden dabei rasch. Dann wird (bis 45 K) auch das Absorptionsgebiet der cyclischen Dimeren immer stärker von charakteristischen Banden entleert. Zunehmend und mit wachsenden Verschiebungen treten nun höhere Selbst- und Heteroassoziat auf den Plan. Strukturen und Wechselwirkungen werden undurchsichtig. Es ist an Clustergebilde zu denken.

7.2.3.3.1.1.2 b Heteroassoziat I und II im Gefüge der Selbstassoziat und der ν_{CO} -Oberschwingung - Gemischspektren

In Gemischspektren mit höheren Anteilen von Aceton und Pyrrol ändern sich auffällig die Intensitäten im Bereich der ν_{CO} -Oberschwingung von Monomeren und Dimeren des Acetons. Zugleich kommen stärkere Absorptionen im Bereich von Heteroassoziat II heraus.

Bei einer Matrix $A_1/A_2/M \approx 10:1:2000$ aus 3.05 Torr Aceton, 0.30 Torr Pyrrol und 800 mbar N_2 liefert die aus 66 mbar Gemisch bestehende ungetemperte Schicht kräftige Absorptionen der Aceton-CO-Oberschwingung bei:

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{I}} \cong 3434.2 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}} \cong 3422.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Die letztere ist wieder weniger intensiv (Abb.11). Vor dem Tempern finden sich schwächere Absorptionen bei gemittelt:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ia}} \cong 3417.4 \text{ cm}^{-1}$$

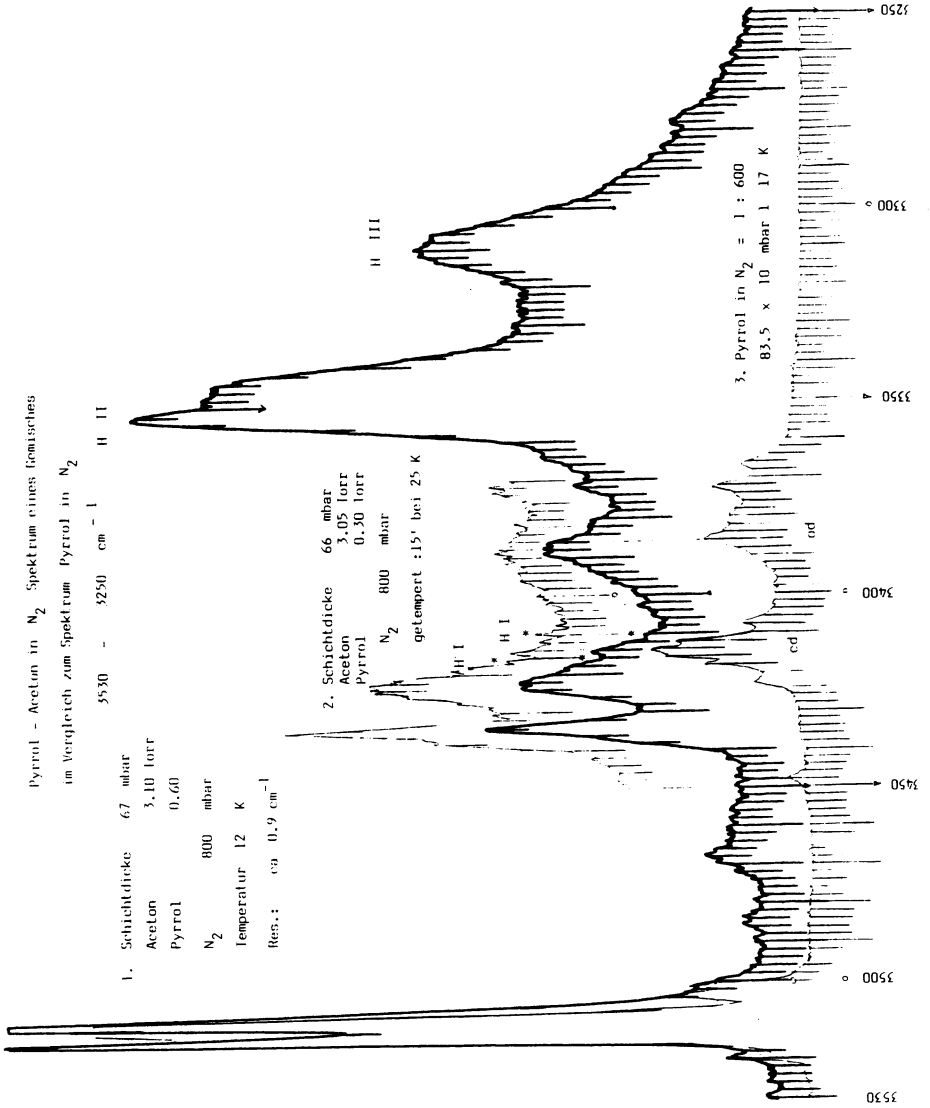
$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ib}} \cong 3411.3 \text{ cm}^{-1}.$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 6.1 \text{ cm}^{-1}$$

ist hier die Wellenzahlendifferenz durch Matrix-Splitting.

Nach dem Tempern kehren sich die Verhältnisse um. Wird insgesamt etwa 1 h bei 25 K getempert, so stellen sich beide Banden mit noch gleicher Intensität dar. Bei einer 5-minütigen Erwärmung auf 30 K wird hingegen die $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ des Aceton-Dimeren fast ausschließlich absorbieren. Unter diesen Bedingungen ist dann von Heteroassoziat I nichts mehr zu sehen. Zwischen den vielfach als Schultern der $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}}$ sichtbaren Absorptionen treten auch Schultern der cyclischen Dimeren des Pyrrols auf, die im Mittel bei 3414.2 cm^{-1} liegen.

Abb. 11



Die Beispiele zeigen, daß die Bandenmaxima bei verschiedenen Versuchen in ihren Lagen geringfügig voneinander abweichen. Insgesamt kann das Heteroassoziat I etwas besser mit der Sandwich-Technik zur Darstellung gebracht werden, da hier die Selbstassoziation der Pyrrol- und Acetonmoleküle intensitätsmäßig weniger stört. Es ist nach den Experimenten mit Gemischspektren

$$\Delta v_{\text{NH}}^{\text{m.Het.Ia}} \cong 96.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Dagegen ist die Verschiebung relativ zu $v_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$

$$\Delta v_{\text{NH}}^{\text{m.Het.Ib}} \cong 102.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Absolut überzeugend sind in Spektren bei höheren Konzentrationen der Probanden die Absorptionen des Heteroassoziates II. Wahrscheinlich gelangen viele Assoziationspartner bereits zu einer günstigeren Konstellationen aus der Gasphase auf das Fenster, wo sie in zwei gleichgewichteten Anordnungen ausfrieren. Die Absorptionen sind

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het.IIa}} \cong 3352.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het.IIb}} \cong 3347.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta v_{\text{NH}}^{\Delta \text{Het.II}} \cong 5.4 \text{ cm}^{-1}$$

Wird die Matrix nur 15 h bei 25 K getempert, so wird die erste Bande etwas begünstigt, obwohl auch nach zweimaligem Erwärmen die Absorption beider Lagen zunimmt.

Es ist also

$$\Delta v_{\text{NH}}^{\text{m.Het.IIa}} \cong 161.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta v_{\text{NH}}^{\text{m.Het.IIb}} \cong 166.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Gleichzeitig mit Temperungen geht die Bildung komplexer Heteroassoziat einher, die sich in einer breiten Bande bei $\sim 3312 \text{ cm}^{-1}$ immer stärker bemerkbar macht.

In Aufnahmen, denen eine längerfristige Erwärmung der Matrix bei auf 30 K zu Grunde liegt, beherrschen schließlich, abgesehen von Restabsorptionen der $v_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ von Monomeren und $v_{\text{NH}}^{\text{dim.}}$ von Dimeren, drei intensive Banden das Spektrum

$$v_{\text{CO}}^{\text{cd.}} \cong 3422.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 3353.6 \text{ cm}^{-1} \text{ und}$$

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het.kompl.}} \cong 3310.0 \text{ cm}^{-1},$$

wobei die letzte Bande ebenfalls für eine Lageverschiebung bei den komplexen Heteroassoziaten spricht, da die Absorption bei 3312 cm^{-1} relativ zurückbleibt. Teilweise finden hier die nicht interpretierten Phänomene in Sandwich-Temperspektren ihre Deutung (s.o.).

7.2.3.4 Matrixspektren (Ar)

7.2.3.4.1 Vorbemerkung zur Versuchsdurchführung

Die Sandwich-Technik kam nicht zur Anwendung. Um die Zuordnung der Heteroassozi-ate aus den Spektren der N_2 -Matrizen abzusichern, wurden einige vergleichende Ar-Aufnahmen gefahren.

7.2.3.4.1.1 Pyrrol-Aceton im Bereich der ν_{CO} und heterogebundener ν_{NH} -Schwingungen

7.2.3.4.1.1.1 ν_{CO} und $\nu_{CO}^{cd.}$

Die Oberschwingung der Aceton-Monomeren und -Dimeren kommt deutlich bei

$$\begin{aligned}\nu_{CO} &\cong 3429.8 \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ \nu_{CO}^{cd.} &\cong 3415.5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

auch im nichtverstärkten Spektrum zum Vorschein. In anderen Ar-Spektren liegt ν_{CO} bei 3431.3 cm^{-1} und $\nu_{CO}^{cd.}$ bei 3413.5 cm^{-1} .

7.2.3.4.1.1.2 Heteroassoziat I und II im Gefüge der Selbstassoziat und der ν_{CO} -Oberschwingung - Gemischspektren

Ein Spektrum von Pyrrol/Aceton/Ar im Verhältnis 1:1.32:1642, Schichtdicke 50 mbar in 140 min. in Extinktion aufgenommen, wurde wegen zu geringer Intensitäten - im Bereich zwischen 3440 und 3380 cm^{-1} bezüglich der Ordinaten 10-fach verstärkt - feinvermessen. Der Bereich der cyclischen Dimeren des Pyrrols in Argon, der bei höheren Konzentrationen zwischen

$$3421 \text{ cm}^{-1} > \nu_{NH}^{cd.} > 3410 \text{ cm}^{-1}$$

liegt wird hier in der Weise gestört, daß er etwa ab 3416 cm^{-1} von der $\nu_{CO}^{cd.}$ -Bande teilweise überlagert wird. Nun sind aber der Bande der cyclischen Dimeren-Oberschwingung $\nu_{NH}^{cd.}$, die gemittelt bei

$$\nu_{NH}^{cd.} \cong 3414.5 \text{ cm}^{-1}$$

in Argon bei Anwesenheit von Aceton bereits an Intensität verliert, kleinere zusätzliche Maxima "aufgeprofft", die mithin dem Heteroassoziat I entsprechen müssen. Diese liegen, errechnet aus Werten von mehreren Aufnahmen, bei

$$\begin{aligned}\nu_{NH}^{Het.Ia} &\cong 3418.5 \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ \nu_{NH}^{Het.Ib} &\cong 3410.3 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

In Argon unterscheiden sich beide Lagen daher um

$$\Delta\nu_{NH}^{\Delta Het.I} \cong 8.2 \text{ cm}^{-1}$$

Die zweite Bande wird beim Tempern viel intensiver als die erste. An der nach niedrigeren Wellenzahlen fallenden Flanke ist bei $\nu_{\text{NH}} \approx 3408.6 \text{ cm}^{-1}$ vermutlich eine weitere 1:1 Absorption.

Das durch die charakteristische Bande $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ in Argon gekennzeichnete Spektrum offener Dimerer des Pyrrols sieht in Anwesenheit von Aceton völlig verändert aus:

Ab 3386 cm^{-1} beginnt ein Absorptionsbereich, bei dem die $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ nur noch wenig zur Absorption beiträgt, und der den höherwelligen Fuß dreier Absorptionsmaxima bildet, die ursächlich mit der Ausbildung von Heteroassoziaten II in Zusammenhang stehen. Sie werden zugeordnet bei:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIa}} &\approx 3365.0 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIb}} &\approx \underline{3358.5} \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIc}} &\approx 3354.0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

In der späteren Betrachtung wird die zweite Absorption als Bezugsbande verwendet. Mit der 3. Bande ist der Bereich der 1:1 Heteroassoziate II abgeschlossen.

Sehr schön sind beide Heteroassoziate der 1:1 Pyrrol-Aceton-Komplexe dann zu sehen, wenn der Aceton- und Argonanteil erhöht wird.

So sind in einer Matrix der Schichtdicke 60 mbar in 150 min. mit Pyrrol/Aceton/Ar = 1:2.113:2038 in dem ebenfalls um den Faktor 10 verstärkten Bereich zwischen 3440 und 3320 cm^{-1} die beiden Heteroassoziate I und II bei 3410.3 und bei 3358.5 cm^{-1} als intensive und schmale Banden zu sehen, wobei die Bande von Heteroassoziat I auch die ν_{CO} leicht an Intensität übertrifft. Da die benachbarte Bande bei 3418.5 cm^{-1} in der Absorption zurückbleibt, beziehen sich weitere Ausführungen auf

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \approx 3410.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Somit beträgt die Verschiebung relativ zu $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ in Argon

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}} \approx 110.5 \text{ cm}^{-1}$$

Wird dieselbe Probe mit einer Unterbrechung insgesamt 35 min. bei 35 K getempert, so schreitet neben der Dimerisierung des Pyrrols und des Acetons offensichtlich, und nunmehr ohne Ordinaten spreizung sichtbar, die Heterodimerisierung fort, wie die Maxima bei 3411 cm^{-1} (Heteroassoziat I) und bei 3359 cm^{-1} (Heteroassoziat II) deutlich werden lassen (Abb.12).

Typisch für die molekularen Gefüge der Proben ist auch hier, daß die Erhaltung wohldefinierter Lagen für das Heteroassoziat II doch weitgehend gewährleistet ist, und andererseits Anteile von elektrostatisch wechselwirkenden Heterodimeren aus dem Bereich der Selbstassoziate mit zunehmender Temperaturerhöhung verschwinden.

Heteroabsorbtbildung in Argon

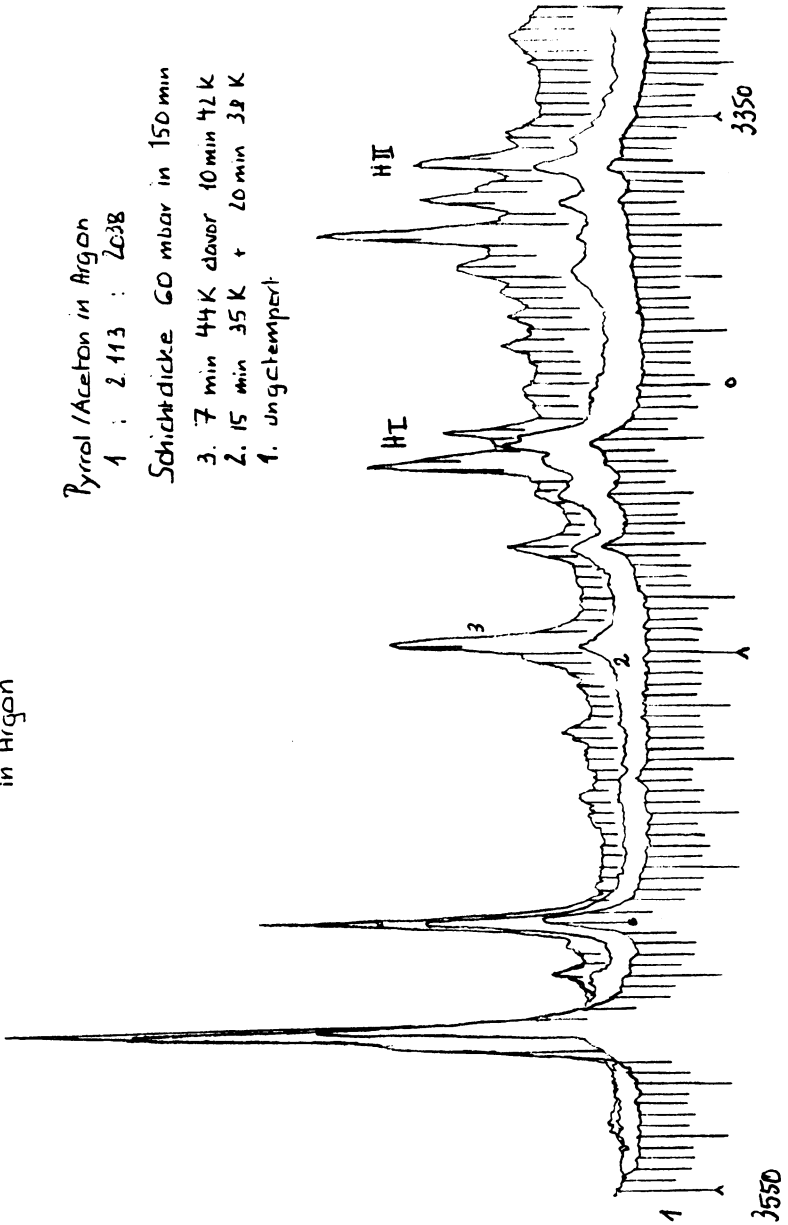
Pyroly / Aceton in Argon
1 ; 2.113 ; 2038

Schichtdicke 60 mbar in 150 min

3. 7 min 44K dann 10 min 42K

2. 15 min 35K + 20 min 32K

1. Jungtemperat



Bei einer stufenweise fortgeführten Temperaturerhöhung bis hin zu 44 K (7 Minuten) ist ein angenähert kontinuierlicher Rückgang an Heteroassoziat I und Aceton-Selbstassoziaten zu verzeichnen.

Ganz analog und bei nahezu denselben Wellenzahlen wie in N₂-Matrices, bilden sich komplexe höhere Heteroassoziate aus, für die die Banden bei ca.:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het. kompl. IIa}} &\cong 3314.0 \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het. kompl. IIb}} &\cong 3307.0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

bezeichnend sind. Die Bezugsbande für Het.II in Ar ist wegen des Intensitätszuwachses bei mäßigem Tempern

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIb}} &\cong 3358.5 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.IIb}} &\cong 162.3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Der Abstand zur Monomeren ν_{NH} entspricht dann der Verschiebung durch die stärkere Art der 1:1 Heterodimerisierung in Argon-Matrices.

7.2.3.5 Zusammenfassung

In N₂ wurde das Assoziationsverhalten von Pyrrol-Aceton nach Anwendung der Sandwich-Technik und nach Direktaufgaben ternärer Gemische aus der Gasphase geprüft. Aufgabegeschwindigkeiten, Konzentrationen und Temperaturen wurden manipuliert, letztere oft bis dicht an die Grenze der Ablösung des Matrixmaterials von der Probenhalterung. Es wurde festgestellt, daß sich zwei unterschiedliche Typen von Heteroassoziaten auszubilden vermögen. Diese wurden Heteroassoziat I und als Heteroassoziat II benannt. Die Zuordnung, resultierend aus mehreren Proben und nach verschiedenen Temperaturbelastungen dieser Proben sind

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ia}} &\cong 3417.4 \text{ cm}^{-1} \text{ und} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ib}} &\cong 3409.8 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Dies besagt, daß in N₂-Matrices auch für die gegenüber Heteroassoziat II scheinbar weniger stabilen Heterodimeren I unter günstigen Voraussetzungen Lageeffekte beobachtbar sind. Die Zuordnung bedeutet nicht, daß genau zwei Absorptionen vorkommen. Vielmehr treten auch, nach tieferen Wellenzahlen hin, weitere kleine Absorptionen auf, bei denen aber u.a mit Störungen, durch gleiche Moleküle, Selbstassoziate und unerwünschte Teilchen wie z.B. H₂O, bezüglich der Lage und Bindungsstärke des 1:1-Heterodimeren zu rechnen ist.

Es wurde dargelegt, daß auch die Selbstassoziation von Aceton sich mit der Bande des Obertones des Dimeren mit (Abb. 13 a+b)

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}} \cong 3422.8 \text{ cm}^{-1} (\text{N}_2)$$

störend bemerkbar macht, weil sie sich nach Temperprozessen in den Absorptionsbereich von Heteroassoziat I ausbreitet.

Andererseits ist neben Heteroassoziat I, besonders auch bei Sandwich-Spektren sichtbar, der Bereich der offenen Pyrrol-Selbstassoziate wassersensitiv, was in unmittelbarer Nachbarschaft der mit Heteroassoziat I korrelierten ν_{NH} -Lagen zu neuen Absorptionen und Fehlzuordnungen führen kann.

Die Sandwich-Spektren führten zur Beobachtung der Lebensdauer von Heteroassoziat I. Mangels Konzentration der Probanden wurden hier die Heteroassoziate II weniger gut identifiziert.

Ein Fortschritt wurde mit der Direktaufgabetechnik bei höheren Konzentrationen der Probanden erreicht. Es wurde hierbei eine mächtige Bevorzugung in der Bildung von Heteroassoziaten II gegenüber Heteroassoziaten I nachgewiesen. Unabhängig von der höheren Konzentration, konnten auch für diese Typen von 1:1-Heterodimeren zwei Lagen aufgezeigt werden. So sind bei folgenden Frequenzen H-Brücken im Spiel:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het. IIa}} &\cong 3352.4 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het. IIb}} &\cong 3347.0 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

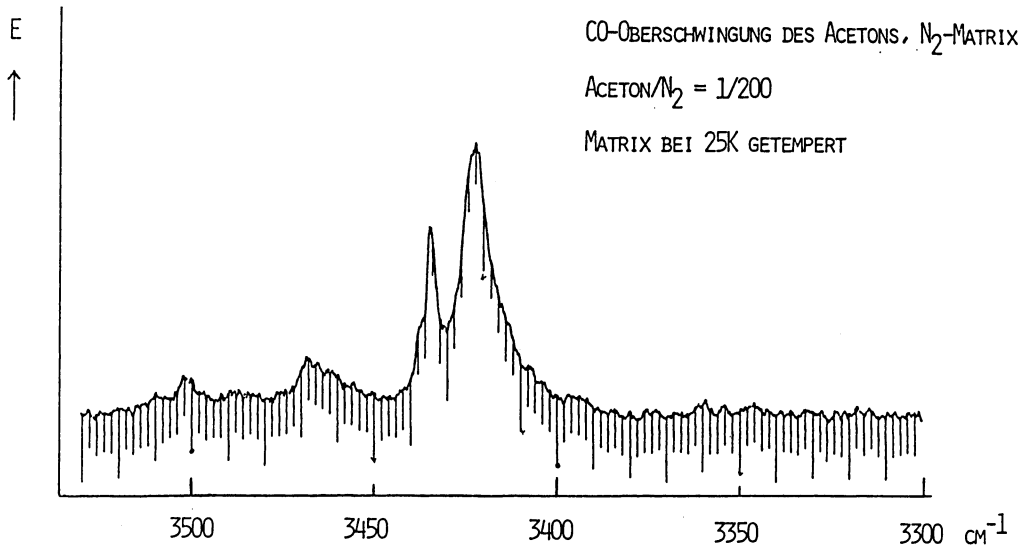
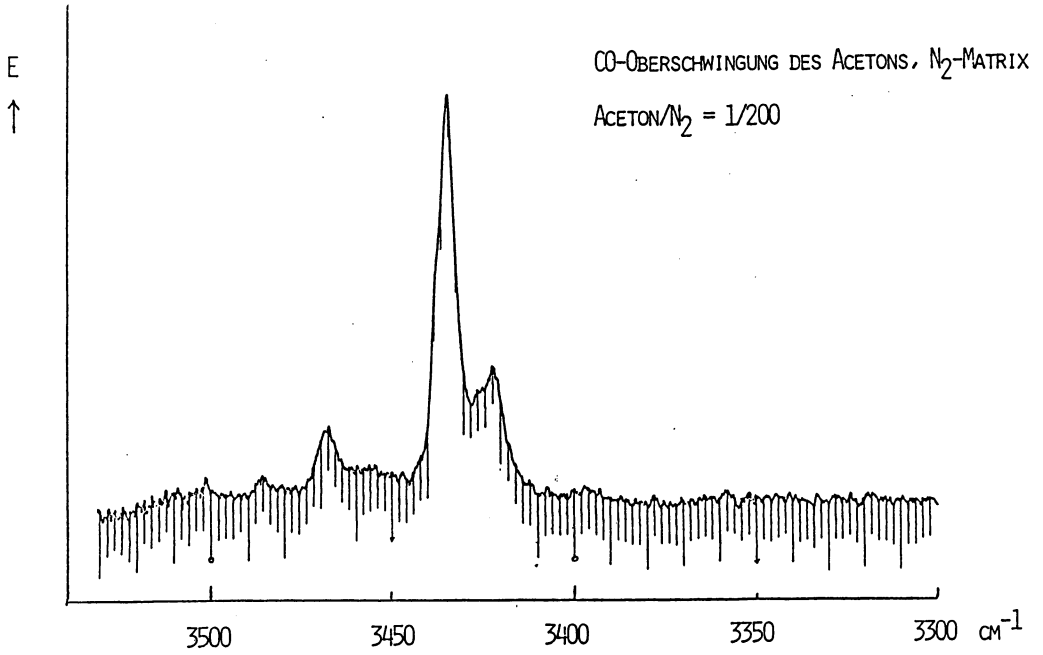
wie aus diversen Aufnahmen zu ermitteln ist.

Mit der Temperung geht in N_2 die Bildung höherer Selbst- und Heteroassoziate einher. Letztere seien nochmals mit der komplexen Absorption bei 3310 cm^{-1} angesprochen. Auch bei Heteroassoziaten vom Typ II werden Störungen wirksam, die sich in zusätzlichen Verschiebungen nach tieferen Wellenzahlen manifestieren.

Zur Überprüfung der getroffenen Zuordnungen wurden Pyrrol/Aceton/Ar-Matrices unterschiedlicher Zusammensetzung im Direktaufgabeverfahren erzeugt und Spektren der nichterwärmten und der stufenweise getemperten Proben aufgenommen.

Es konnte nachgewiesen werden, daß sich simultan die beiden Heteroassoziate I und II in relativ guter Stabilität darstellen lassen und selbst bei längeren und drastischen Aufweich- und Einfriermanipulationen zu sicheren Zuordnungen führen. Gleichzeitig konnten auch hier Lageeffekte nachgewiesen werden, die gegenüber N_2 -Matrizen zu geringfügig größeren Aufspaltungen führen. Der Überschaubarkeit wegen, wurde die stärkste Absorption als Bezugsbande gewählt, ein etwas willkürliches Vorgehen!

Abb. 13 a+b



Auch in Argon konnte die Problematik der Acetondimerisation über den Oberton nachgewiesen werden, der bei

$$\nu_{\text{CO}}^{\text{cd.}} \cong 3415.5 \text{ cm}^{-1},$$

analog wie bei N_2 -Matrixisolationenaufnahmen über die Verbreiterung und Intensivierung seiner nach tieferen Wellenzahlen fallenden Flanke die 1:1 Heteroassoziatbande $\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$ empfindlich stört. Positiv ist die relativ stabile und insoweit temperaturunabhängige Beobachtungsmöglichkeit der Heterodimeren in Ar-Spektren bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ia}} \cong 3418.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.Ib}} \cong \underline{3410.3} \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIa}} \cong 3365.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIb}} \cong \underline{3358.5} \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.IIc}} \cong 3354.0 \text{ cm}^{-1},$$

die aus diversen Spektren ermittelt werden konnten und im Bereich der Heterodimerisation weitgehend das Spektrum bestimmten. Die Bande bei 3365.0 cm^{-1} ist noch nicht verständlich.

Analog zu den Vorgängen in N_2 -Matrixproben sei auf die Bildung komplexer Heteroassoziate etwa um 3307 cm^{-1} hingewiesen.

Pyrrrol absorbiert auch in N_2 -Matrizen, die Aceton enthalten, mit seiner Monomeren- ν_{NH} bei 3513.8 cm^{-1} im Mittel. Dies entspricht einer Lage I im Wirtsgitter, die die geringsten Störungen aufweist.

Bezogen auf diese ν_{NH} betragen die Verschiebungen durch Heterodimerisation für die Heteroassoziate I und II in N_2

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}} \cong 96.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II}} \cong 161.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Zur Berechnung der Verschiebung wurde die stärkste Bande herangezogen.

Kurz gefaßt ergibt sich folgendes Bild: Argon-Matrizen lassen die ν_{NH} -Hauptbande der Monomeren des Pyrrols bei 3520.8 cm^{-1} in Erscheinung treten. Im Gebiet der ν_{NH} -Verschiebung durch Heteroassoziation sind zwei Absorptionen angezeigt, denen die nachfolgenden Verschiebungen entsprechen:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 110.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 162.3 \text{ cm}^{-1}$$

Es wurde auf die intensivsten Absorptionen bezogen. Die Abweichungen der Frequenzlagen betragen bei verschiedenen Aufnahmen i.a. 1 bis 2 cm^{-1} .

7.3 3.4-Dichlorpyrrol

7.3.1 Bereich der freien NH-Valenzschwingungen

7.3.1.1 Gasaufnahmen

Aus der Literatur sind keine Daten, die Gasphase der Substanz betreffend, bekannt. Die Substanz wurde bei 20,7 °C in einer Wilks-Gaszelle gemessen. Der Dampfdruck lag bei ca. $4,7 \cdot 10^{-2}$ Torr. Die Schichtdicke betrug 21,75 m. Der Bereich der freien NH-Valenzen wurde zwischen 3560,0 und 3490,0 cm^{-1} in Transmission feinvermessen. Er zeigt ab 3520 cm^{-1} eine komplexe Struktur, da offenbar mindestens drei Assoziationsformen auftreten. Dies ist belegt :

- 1.) Durch eine Schulter die bei 3516,3 cm^{-1} aus der ν_{NH} -Hauptbande austritt.
- 2.) Durch die Schulter, die bei 3513,8 cm^{-1} , bei niedrigerer Intensität, stärker aus der ν_{NH} -Hauptbande austritt.
- 3.) Durch schlechter differenzierbare Maxima mit niedrigerer Intensität bei 3508,6, 3503,9 und 3494,6 cm^{-1} .

7.3.1.1.1 Die Monomerenbande

Die Absorption ist hier vom B-Typ mit den Q-Zweigen bei 3531,6 sowie 3523,6 cm^{-1} . Das Zentrum liegt bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3527,6 \text{ cm}^{-1}.$$

Der gemessene Q-Q-Abstand beträgt 8 cm^{-1} .

7.3.1.1.2 Die Dimerenbande

Die freie Bande ν_{NH} offener Dimerer des H...NH-Typs kann aus den genannten Gasaufnahmen nicht isoliert werden. Die Konzentration der Dimeren mit H...NH-Bindung ist auch mit Sicherheit in der Gasphase sehr gering.

7.3.1.1.3 Weitere Assoziate - die hot band

Folgende Zuordnungen haben auf Grund der Konzentrationsverhältnisse, der schlecht festlegbaren Schulteransätze in der Bandenkontur und der Rauscheinflüsse auf die Bandenkontur einen etwas spekulativen Charakter.

a) Die freie Bande ν_{NH} offener Dimerer des H...Cl-Typs

Auch in der Gasphase sind Assoziate mit Brücken des NH...Cl-Typs anzunehmen. Ihre Konzentration wird stark druckabhängig sein. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die schwächste Absenkung der ν_{NH} primär über eine -H...Cl-Brücke eines Dimeren geht, und daß das entsprechende Maximum mit der 1. starken Schulter der Übersichtsaufnahmen zusammenfällt. Als Kürzel für die Zuordnung steht hier (ein H dimerisiert zwei Moleküle durch Wechselwirkung mit einem Cl)

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H.d.Cl.}} \approx 3513.0 \text{ cm}^{-1}$$

und die Verschiebung gegenüber des Monomeren ν_{NH} beträgt

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.H.d.Cl.}} \approx 14.6 \text{ cm}^{-1}$$

b) Die freie Bande ν_{NH} offener Dimerer des H : : $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ -Typs

Es wird angenommen, daß $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ jetzt noch etwas mehr, aber immer noch weniger als durch H...NH-Wechselwirkung abgesenkt wird. Für die Gabelung NH : : $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ wird zugeordnet:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H.d.2Cl}} \approx 3509.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.H.d.2Cl}} \approx 30.6 \text{ cm}^{-1}$$

Da nur eine brauchbare Gasaufnahme vorliegt, sind die Zuordnungen sehr unsicher. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die Qualität der nicht-starren H...Cl-Brücken gasförmiger Dimerer stark von entsprechenden Anordnungen im eingefrorenen Zustand unterschieden.

c) Die hot band

Der Bereich der NH-Streckschwingung von 3,4-Dichlorpyrrol ist, was die Kontur im IR der Gasaufnahme betrifft komplex, da zwischen 3510 und 3500 cm^{-1} weitere schwache und sich in der Intensität wenig unterscheidende Absorption befinden. In diesem Bereich stören die Rauschpegel am stärksten. Es wird bei etwa:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{hb.}} \approx 3503.9 \text{ cm}^{-1}$$

ebenfalls das Zentrum einer hot band angenommen. Der Abstand zur ν_{NH} der Monomeren beträgt dann

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.hb.}} \approx 23.7 \text{ cm}^{-1}$$

Die schwache Absorption bei 3495.6 cm^{-1} entspricht wahrscheinlich dem Q-Zweig dieser "hot band". Besonders die Übersichtsaufnahmen von 3.4-Dichlorpyrrol mit der Wilkszelle bei 21 m Weglänge zeigen, daß die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ durch mehrere Absorptionen nach tieferen Wellenzahlen hin überlappt wird.

7.3.1.2 Lösungsspektren

Motekaitis et al.¹⁶ legen $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ des 3.4-Dichlorpyrrols in einer CCl_4 -Lösung bei 3497 cm^{-1} und in Nujol bei 3436 cm^{-1} fest. Der ν_{NH} -Wert des Monomeren in CCl_4 scheint relativ zu hoch. Begründung: ν_{NH} des 2-(3'.4'.-Dichlorpyrrolmethyl)-3.4-Dichlorpyrrols absorbiert nach Angaben der Autoren in CCl_4 bei 3472 cm^{-1} . Bei der Messung in Nujol kann andererseits keine freie NH-Schwingung bei 3436 cm^{-1} vorliegen. Eigene Untersuchungen eines Dichlorpyrrol-KJ-Preßlings und IR-Aufnahmen amorpher und quasi-kristalliner Strukturen beweisen in Übereinstimmung mit Röntgendaten, daß $\nu_{\text{NH}} \cong 3436 \text{ cm}^{-1}$ Assoziaten mit $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brücken zuzuordnen ist. Unter diesem Aspekt bedürfen auch andere seitens der Autoren als freie NH-Schwingungen deklarierten Absorptionen einer umfangreichen Überprüfung.

Nach Literaturangaben ist also bei Raumtemperatur:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3497 \text{ cm}^{-1} (\text{CCl}_4)$$

Die von Motekaitis et al. publizierten Angaben der ν_{NH} verschiedener 3.4 substituierter Halogenpyrrole, die die Frage nach einer Verschiebung der NH-Valenzschwingung durch Halogensubstituenten benachbarter Moleküle bzw. die Frage nach Wasserstoffbrücken des Typs $\text{NH}\cdots\text{X}$ aufwerfen, soll anhand des eigenen Kristallspektrums noch einmal gesondert aufgegriffen werden.

7.3.1.3 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.3.1.3.1 Die Monomerenbande

Bei Temperaturen zwischen 60 und 80°C wurde auch das schwerer flüchtige 3.4-Dichlorpyrrol im N_2 -Strom über einem kurzen Überleitungsweg der Probenkammer zugeführt und auf das Fenster gesprüht (Dampfdruck von DCIP bei Raumtemperatur $\cong 4 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}$).

Die freie NH-Valenz ist in den untersuchten Spektren nur mäßig reproduzierbar.* Es ergibt sich im Mittel aus Feinmessungen:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(1)} \cong 3501.8 \text{ cm}^{-1}$$

Die Bande erscheint fast nie isoliert. Häufig kommt sie als Schulter oder Teilbande mittlerer Intensität innerhalb eines Gesamtkomplexes vor.

Dichlorpyrrol neigt offenbar in stärkerem Umfang als Dimethylpyrrol und die Mutter-spezies zur Selbstassoziation. Die Bandenkultur der freien NH-Streckschwingung läßt ebenfalls auf eine Lageabhängigkeit der DCIP-Moleküle im N_2 -Gitter schließen. Diese wird auch in Spektren mit Aceton, Dichlorpyrrol und N_2 beobachtet. Bei nur mäßiger Reproduzierbarkeit erscheint ein zweites Absorptionsmaximum bei gemittelt

$$\nu_{NH}^{mon.(2)} \cong 3500.4 \text{ cm}^{-1}$$

Es ist einer anderen Lage von Monomeren zuzuordnen. Vergleichende Untersuchungen mit den ν_{NH} -Bereichen der N_2 -Matrices von 3.4-Dichlorpyrrol und Pyrrol einerseits und dem ν_{NH} -Bereich des 3.4-Dichlorpyrrols in Stickstoff andererseits legen nahe, eine dritte Orientierung des Cl-substituierten Moleküls anzunehmen. Dies führt zu einer Zuordnung

$$\nu_{NH}^{mon.(3)} \cong 3498.1 \text{ cm}^{-1}$$

Die genannte Bande ist intensitätsmäßig noch stark und unterscheidet sich deutlich von Absorptionen freier ν_{NH} , die von den verschiedenen gebundenen Dimeren herrühren.

* möglicherweise durch H_2O -Spuren

7.3.1.3.2 a Die Dimerenbande $\nu_{NH}^{m.\pi d.}$

Nach der zuletzt getroffenen Zuordnung absorbiert die freie NH-Valenzschwingung $NH \cdots \pi$ -gebundener Dimerer bei ca.

$$\nu_{NH}^{m.\pi d.} \cong 3494.7 \text{ cm}^{-1}$$

Abweichungen um ca. $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ wurden beobachtet. Der Abstand zur höchstgelegenen Monomeren beträgt dann etwa

$$\Delta \nu_{NH}^{m.\pi d.} \cong 7.1 \text{ cm}^{-1}$$

Es ist wichtig hier mit "πd" zu indizieren, da auch andersartige Dimere auftreten.

7.3.1.3.2 b Die Dimerenbanden ν_{NH} von $-Cl \cdots NH$ -Assoziaten

Wir unterscheiden bei diesen Absorptionen zwei Absorptionstypen, da das Proton der N-H-Bindung entweder mit beiden Cl-Atomen eines vorgeordneten Moleküls wechselwirken kann, oder nur eine C-Cl-Bindung "sieht".

7.3.1.3.2 b1 Die Dimerenbande $\nu_{\text{NH}}^{2\text{Cl},\text{d}}$

Hier liegt die freie ν_{NH} eines Dimeren vor, das endständig ein weiteres 3,4-Dichlorpyrrol über eine symmetrisch gegabelte $2\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ Wasserstoffbrückenbindung koppelt. Eine entsprechende, deutlich isolierbare Bande mittelstarker bis starker Intensität tritt in zwei Lagen aus der nach tieferen Wellenzahlen abfallende Flanke des $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ -Bereiches heraus. Die Absorptionen liegen bei

$$\nu_{\text{NH}}^{2\text{Cl},\text{H},1} \cong 3481.6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{2\text{Cl},\text{H},2} \cong 3479.3 \text{ cm}^{-1}$$

und wurden aus mehreren N_2 -Matrix-Aufnahmen erhalten. Bezogen auf die höchstgelegene ν_{NH} von Dichlorpyrrol-Monomeren betragen die Verschiebungen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},2\text{Cl},\text{H},2} \cong 20.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},2\text{Cl},\text{H},1} \cong 22.5 \text{ cm}^{-1}$$

7.3.1.3.2 b 2 Die Dimerenbande $\nu_{\text{NH}}^{1\text{Cl},\text{d}}$

Sie ist nach den vorliegenden Aufnahmen nur in Übersichtsspektren zu sehen. Die Zuordnung ergibt daher einen Wert von

$$\nu_{\text{NH}}^{1\text{Cl},\text{H}} \cong 3490.0 \text{ cm}^{-1}$$

Die entsprechende Verschiebung beträgt

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},1\text{Cl},\text{H}} \cong 11.8 \text{ cm}^{-1}$$

Nach den getroffenen Zuordnungen ist die freie NH-Bindung des gegabelt verbrückten Dimeren 3,4-Dichlorpyrrol etwas stärker "acidifiziert", als die freie NH-Bindung eines linear $\text{NH}\cdots\text{Cl}-\text{C}$ -gebundenen Dimeren.

Es wird sich das Gegenteil für die an Cl gebundenen NH-Bindungen ergeben.

7.3.1.3.3 Weitere Assoziate

Die starke Verbreiterung, die sowohl die ν_{NH} der Monomeren, als auch der verschiedenen Dimeren nach tieferen Wellenzahlen und bis in den Bereich der ν_{NH} -Kristallbande hin erfährt beweist, daß die freien ν_{NH} von höheren Assoziaten in stark abnehmender Konzentration entfallen. Definierte Häufungen bestimmter Oligomeren sind also nicht zu registrieren.

7.3.2 Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen

7.3.2.1 Cyclische Assoziat



7.3.2.1.1 Gasaufnahmen



Es liegen für den Bereich gebundener $\text{NH}\cdots\pi$ -Dimerer nur Übersichtsaufnahmen in Transmission vor.

Die Konzentrationen dieser cyclischen Dimerer sind relativ gering. Dennoch wird angenommen, daß 3,4-Dichlorpyrrol mit cyclischen Dimeren auch in der Gasphase vorkommt. Dafür sprechen Absorptionen bei ca. 3400, 3382 und 3364 cm^{-1} . Vermutlich ist die geringfügig intensivere Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3359.0 \text{ cm}^{-1}$$

einem cyclischen Assoziat zuzuordnen. Dann ist

$$\Delta\nu^{\text{m.cd.}} \cong 168.6 \text{ cm}^{-1}.$$

7.3.2.1.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

Eine Zuordnung cyclischer Dimerer in N_2 ist ausgesprochen problematisch, da keine Feinaufnahme aus dem entsprechenden Bereich 3430 bis 3350 cm^{-1} gemacht wurde. Aus Übersichtsaufnahmen ist einem Bandenkomplex sehr schwach absorbierender Banden ein Wert von gemittelt

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3370.5 \text{ cm}^{-1}$$

zu entnehmen. Er sollte dem cyclischen Dimeren entsprechen. Mit diesem, ohne Feinmessung sehr unsicheren Wert errechnet sich eine relative Frequenzabsenkung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 131.3 \text{ cm}^{-1}.$$

Der hier angegebene Wert streut, wenn auch die Temperspektren berücksichtigt werden, um wenigstens $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Er ist von anderen und höheren Assoziaten nur unbefriedigend abzugrenzen. In der N_2 -Matrix ist das cyclische Dimere des Dichlorpyrrols nur in kleinen Mengen gegenwärtig, zumindest nach den bisherigen Untersuchungen.

Ferner fällt bei Betrachtung der Übersichtsspektren auf, daß der genannte kleine Anteil cyclischer Dimerer zwar auch in Spektren mit Aceton noch zusehen ist, aber beim Tempern schnell verschwindet, während das nachfolgende Gebiet der $\text{NH}\cdots\pi$ -gebundenen Selbstassoziate auch dann noch an Intensität gewinnt.

7.3.2.2 Offene Assoziate

7.3.2.2.1 Gasaufnahmen

7.3.2.2.1a Dimere (NH $\cdots\pi$)

Es liegen nur drei Übersichtsaufnahmen in Transmission vor. Aus diesen ist zu entnehmen, daß auch in der Gasphase Dimere mit eventuell nur lockerer NH $\cdots\pi$ -Bindung, also π -Komplexe vorhanden sind.

Geringe Absorptionen liegen bei ca. 3386, 3362 und 3355 cm $^{-1}$. Die Absorptionen sind schwach und im Mittel liegt für diese Assoziate die zuzuordnende Frequenz bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3272.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Zuordnung entspräche eine NH-Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 255.6 \text{ cm}^{-1}$$

7.3.2.2.1b Dimere (NH $\cdots\text{Cl}_x$)

Die Dimeren mit linearen und gegabelten H $\cdots\text{Cl}$ -Brücken müssen Äquivalente im Bereich der gebundenen ν_{NH} aufweisen. Tatsächlich sind bei 3330 und 3260 cm $^{-1}$ schwache Absorptionen zu finden, die diesen ν_{NH} entsprechen. Die Zuordnung ist gewagt, da die Intensitäten dieser Absorption so gering sind, und folglich mehrere Messungen bei unterschiedlichen Druckverhältnissen zu einer abschließenden sicheren Beurteilung notwendig wären.

7.3.2.2.2 Matrixisolationsspektren (N $_2$)

7.3.2.2.2.1 Die gebundenen ν_{NH} von NH $\cdots\text{Cl}$ -Assoziaten

Bei diesen Absorptionen sind wieder zwei Typen zu unterscheiden, je nachdem ein Proton eine oder zwei C-Cl-Bindungen sieht.

7.3.2.2.2.1a Die Dimerenbande $\nu_{\text{NH}}^{\text{d.1Cl}}$

Sie konnte ebenfalls nur in einem Spektrum zugeordnet werden und erscheint dort als eigenständige Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{d.1Cl}} \cong 3459.0 \text{ cm}^{-1}$$

Eine lageverschobene weitere Bande absorbiert bei 3460.3 cm $^{-1}$ mit nahezu gleicher Intensität.

Die Kopplung einer NH- an eine Cl-C-Bindung führt nach dieser Zuordnung zu einer Absenkung der ν_{NH} von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.1Cl.}} \cong 42.8 \text{ cm}^{-1}$$

7.3.2.2.1b Die Dimerenbande $\nu_{\text{NH}}^{\text{d.2Cl.}}$

Wesentlich mehr Teilchen scheinen sich in der Art von Dimeren mit symmetrisch gegabelten H...Cl-Brücken zu arrangieren. So ist die Intensität der entsprechenden Absorption bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{d.2Cl.}} \cong 3454.1 \text{ cm}^{-1}$$

signifikant größer als die der einfachverbrückten Addukte, und es ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.2Cl.}} \cong 47.7 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Frequenzdifferenz zwischen den gebundenen ν_{NH} beträgt

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Ad.1.2Cl.}} \cong 4.9 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei etwas tieferen Wellenzahlen tritt eine weitere Bande innerhalb des $\nu_{\text{NH}}^{\text{d.2Cl.}}$ -Komplexes auf. Sie liegt bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{d.2Cl.*}} \cong 3447.7 \text{ cm}^{-1}$$

und entspricht einer weiteren Lage. Bei ihrem Entstehen ist jedoch wahrscheinlich aus Undichtigkeiten stammendes H_2O beteiligt. Sie tritt auch im Kristallspektrum von 3,4-Dichlorpyrrol auf.

* H_2O -Beteiligung

7.3.2.2.1c Weitere Assoziat

Es wird bezüglich der gebundenen ν_{NH} mit H...Cl-Kopplungen ein Intensitätsabfall mit kontinuierlichem Verlauf bis in den Bereich der Kristallbande

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{krist.}} \cong 3437.5 \text{ cm}^{-1}$$

beobachtet. Auf das Kristallspektrum wird aber gesondert eingegangen.

7.3.2.2.2 Dimere mit NH... π -Wechselwirkung

Aus den Übersichtsaufnahmen mit Dichlorpyrrol in N_2 allein und zusammen mit Aceton ist ein Absorptionsgebiet zwischen 3300 und 3400 cm^{-1} zu sehen, das im wesentlichen durch vier Maxima ausgezeichnet ist. Sie liegen etwa um 3370 cm^{-1} einerseits, sowie 3345 , 3329 und 3320 cm^{-1} andererseits. Der erste Absorptionsbereich wurde bereits erwähnt.

Da beim Tempern das Gebiet der folgenden Absorptionen an Intensität im Spektrum gewinnt, sind hier die $\text{NH}\cdots\pi$ -gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ offenkettiger Dimerer zu suchen. Aus Feinaufnahmen erhalten wir im Mittel Banden bei 3343.0 und 3328.4 cm^{-1} . Die erste der Absorptionen soll hier als die ν_{NH} der gebundenen NH -Dimerenvalenz zugeordnet werden.

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3343.0 \text{ cm}^{-1}$$

Begründung: in allen Spektren von 3.4-Dichlorpyrrol reagiert die Bande bei 3343.0 cm^{-1} beim Tempern mit starkem Zuwachs. So ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 158.8 \text{ cm}^{-1}$$

Die Bande bei 3328.4 gewinnt ebenfalls, aber erheblich langsamer, an Intensität. Hier ist H_2O aus Undichtigkeiten vermutlich mitbeteiligt.

Auch aus cyclischen Assoziaten erfährt die erste Bande beim Tempern vermutlich einen Intensitätszuwachs, weshalb der Bereich um 3364 cm^{-1} dabei relativ rasch an Intensität verliert.

7.3.2.2.3 Weitere Assoziate

Bei noch stärkerem und längerem Tempern bildet sich aus dem vorgenannten Gebiet eine neue Bande aus, die ihr Maximum bei ca. 3280 cm^{-1} hat. Vorläufig ist ihre Interpretation nicht möglich.

7.3.3 Bereich der heterogebundenen NH -Valenzschwingungen

7.3.3.1 NH in Heteroassoziaten mit Aceton

7.3.3.1.1 Matrixspektren (N_2)

7.3.3.1.1.1 allgemeine Bemerkungen

Die Sandwich-Meßtechnik erwies sich mit unserem Dosierstand als ungeeignet. Spektren von Ar -Matrizen wurden nicht aufgenommen. Die aussagefähigsten Aufnahmen wurden aus den Proben erhalten, die durch Überleiten von Aceton/ N_2 -Gemischen über erwärmtes Dichlorpyrrol erzeugt worden waren. Grundsätzlich konnte einerseits starke Selbstassoziation über $\text{NH}\cdots\pi$ und andererseits eine solche über gegabelte $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken nachgewiesen werden.

Dies führte zu einer nur sehr geringen Heteroassoziation I, sodaß eine Analyse nur mittels der weniger präzisen Übersichtsspektren möglich war. Ungeachtet der genann-

ten Konkurrenzreaktionen wird ein beachtlicher Teil der Wirtskomponenten zur Bildung der Heteroassoziante II herangezogen, welche schließlich einen breiten und relativ intensiven Raum mit komplexer Bandenkontur einnehmen.

7.3.3.1.1.2 Spektren aus Direktaufgaben Heteroassoziante I

Das Spektrum eines ternären Gemisches, erzeugt durch Überleiten von Aceton/N₂ ≅ 1:300 über 3,4-Dichlorpyrrol liefert drei Bereiche, die auf Heteroassoziation schließen lassen. Sie liegen wie folgt:

- 1.) 3340 - 3322 cm⁻¹
- 2.) 3302 - 3286 cm⁻¹
- 3.) 3248 - 3227 cm⁻¹

Die Intensitäten sind in allen drei Gebieten sehr gering und fallen vor dem Tempern zunächst zum dritten Gebiet hin noch ab. Aus Feinaufnahmen der getemperten Matrix ist es möglich, für das Heteroassoziat I einen Absorptionsbereich zu ermitteln. Er ist beschrieben durch:

$$3340 \approx \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \approx 3332 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Grobfestlegung resultiert daraus, daß im Bereich zweier beim Tempern sich stärker heraushebenden Selbstassoziationsmaxima unbekanntem Ursprungs bei 3343 und 3328 cm⁻¹ zusätzlich kleine Banden auftreten, die etwa bei 3338,7, 3334,5 und 3332,3 cm⁻¹ absorbieren, solange die Aufweichtemperatur 30 K nicht übersteigt, die aber bei starkem Tempern verschwinden. Von diesen ist

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,1}} \approx 3338,7 \text{ cm}^{-1}$$

bei einer relativen ν_{NH} -Verschiebung von

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,1}} \approx 163,1 \text{ cm}^{-1}$$

dem 1:1 Heteroassoziat I aus Dichlorpyrrol/Aceton zuzuordnen. Sehr wahrscheinlich ist die Bande um 3334,5 cm⁻¹ als $\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,2}}$ zu deklarieren. Hierbei ergibt sich dann

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,2}} \approx 167,3 \text{ cm}^{-1},$$

als relative Verschiebung. Der mit Faktor 10 ordinatengespreizte Aufnahmebereich zeigt weiterhin beim Tempern eine Absorptionszunahme zwischen 3305 und 3287 cm⁻¹.

Die Aufspaltung ν_{NH} der Heteroassoziante I beträgt

$$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\Delta \text{Het.I}} \approx 4,2 \text{ cm}^{-1}$$

7.3.3.1.3 Heteroassoziat II

Es gewinnen drei eng beieinanderliegende kleinere Peaks an Intensität, nämlich bei 3300, 3298 und 3295.1 cm^{-1} . Das Maximum des an Intensität gewinnenden Bereiches verschiebt sich aber gegen 3287.3 cm^{-1} . Der Bereich der drei erstgenannten Banden ist nicht einwandfrei reproduzierbar. Aus anderen Aufnahmen und unter Hinzuziehung von Übersichten treten am deutlichsten neue Absorptionen bei

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,1}} &\cong 3298.0 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,2}} &\cong 3289.5 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

auf. Damit betrüge

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\text{NH}}^{\Delta\text{Het.II}} &\cong 8.5 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,1}} &\cong 203.8 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,2}} &\cong 212.3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Benachtbarte Absorptionen, die vereinzelt auch in anderen Spektren nach tieferen Wellenzahlen hin beobachtet werden, so bei 3292, 3286 und 3280 cm^{-1} , sind trotz schlechter Reproduzierbarkeit als Lageeffekte aufzufassen, die allerdings hier unter dem Einfluß des stärker in die Apparatur gelangten Wassers beim Tempern drastischen Veränderungen unterliegen.

Der dritte bei 3248 cm^{-1} beginnende Bereich fällt als ungewöhnlich auf. Er tritt beim Tempern stark absorbierend mit einem Maximum bei 3234 cm^{-1} aus dem Untergrund heraus (Abb.14).

7.3.3.1.4 Komplexere Heteroassoziat

Das Maximum wird nach dem Stehenlassen der Probe, vermutlich unter Einfluß von H_2O , bei weiterer Temperung nach 3230 cm^{-1} verschoben, und fällt dann ohne sichtbare Struktur nach tieferen Wellenzahlen intensitätsmäßig ab. Dieses komplexe ν_{NH} Maximum von Heteroassoziaten bei

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.k}} &\cong 3232.0 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.k}} &\cong 269.8 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

kann vorerst nicht gedeutet werden. Für diese Arbeit ist festzuhalten: es tritt insbesondere in Spektren von solchen Proben auf, die höhere Acetonanteile enthalten. Gleichzeitig ist zu bedenken, daß auch diverse $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -verbrückter Assoziat selbst mit ihren freien NH -Bindungen noch an Aceton anlagern können.

Abb. 14

3.4 - Dichlorpyrrol - Aceton in N_2 (Temperpektrum)

Gemisch N_2 / Aceton = 300 : 1 - ca. 75 mbar über erwärmtes 3.4 - Dichlorpyrrol
Matrix 8' bei 34 K getempert.

Auflösung : ca. 0.95 cm^{-1}



7.3.3.1.1.5 Zusammenfassende Übersicht zur Heteroassoziation in N₂

Absorptionen im ν_{NH} -Bereich der Heteroassoziate II übertreffen die mit den Heteroassoziaten I korrelierten $\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. I}}$ an Intensität. Auch bei nichtgetemperten Matrizen scheinen sich spontan NH \cdot O=C Bindungen auszubilden. Zwischen 3300 und 3270 cm⁻¹ hebt sich in Übersichtsspektren (in Transmission) ein Gebiet ab, das mit einem Maximum bei 3300 cm⁻¹ eindeutig auf eine Wechselwirkung der Probanden schließen läßt. Es läßt sich bei genauerer Betrachtung mehrerer Übersichten und Feinaufnahmen in weitere Absorptionsbereiche unterteilen, ist also etwas strukturiert. Bereits durch Stehenlassen einer Probe (während ca. 12 min.) bei rund 13 K nimmt die Intensität der Absorptionen von Selbst- und Heteroassoziaten zu, und das Maximum von Heteroassoziat II liegt etwa bei 3295 cm⁻¹ in der Übersicht, in Feinmessungen bei ca. 3298 cm⁻¹. Der Intensitätsgewinn resultiert in solchen Fällen aus Nachströmeffekten der Aufsprüh-düse und molekularen Orientierungsmechanismen auf dem Fenster. Anstelle der Dublettstruktur im Bereich der Dichlorpyrrol-Dimeren deutet sich in den Proben ternärer Mischungen eine Tripletstruktur in Übersicht bei folgenden Wellenzahlen an: 3343, 3336 und 3325 cm⁻¹.

Ein Intensitätsvergleich verschiedener 3.4-Dichlorpyrrol/N₂-Spektren zeigt, bei Berücksichtigung der Bandenkontur, daß ein Teil der DCIP-Monomeren und Selbstassoziate zur Bildung von DCIP-Aceton-Komplexen herangezogen wird, wobei die mittlere Absorption (Feinvermessung 3338.7 cm⁻¹) neu auftritt. Sie entspricht dem Heteroassoziat I.

Temperversuche z.B. 30 min. bei 21 K und 10 min. bei 24.5 K zeigen außer Störungen der Heterodimerisierung II durch Selbstassoziation auch Verschiebungen der ν_{NH} , die als Lageeffekte zu deuten sind. Diese führen z.B. zu einer verstärkten Absorption bei ca. 3287 cm⁻¹ (fein: 3289.5 cm⁻¹).

Ab 28 K bilden sich höhere Heteroassoziate des Typs II aus. Sie sind erkennbar am Intensitätszuwachs im Absorptionsbereich zwischen 3270 und 3240 cm⁻¹, mit einem Zwischenmaximum bei 3252 cm⁻¹ in den Übersichtsspektren.

Die 1:1 Heteroassoziate II nehmen nunmehr diverse Raumlagen ein, so in Übersichtsmessungen mit Absorptionen bei 3299, 3287, und 3278 cm⁻¹. Die Feinvermessung gestattet eine Hauptabsorption bei 3289.5 cm⁻¹, wie bereits erwähnt, zuzuordnen. Höhere Selbstassoziate, das Maximum erscheint intermediär bei 3232 cm⁻¹, gewinnen bei Temperaturen oberhalb 28 K zunehmend an Einfluß, doch spielen Acetonselbstassoziate (Dimere) dabei zunehmend als Komplexbildner eine Rolle, sodaß dadurch beim Tempern

eine weitere Verschiebung gegen 3230 cm^{-1} verständlich wird. Verschiedene Feinmessungen legen nahe für Heteroassoziate I

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} &\approx 3338.7 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,1}} &\approx 163.1 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} &\approx 3334.5 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,2}} &\approx 167.3 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

sowie für Heteroassoziat II

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} &\approx 3298.0 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,1}} &\approx 203.8 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} &\approx 3289.0 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,2}} &\approx 212.8 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

zuzuordnen, obgleich auch höhergelegene Absorptionen bei 3299.5 und 3291.3 cm^{-1} hinzuzurechnen sind.

Mit kräftigerem Tempern über 30 K geht offenbar eine Bildung von Clustern unbekannter Struktur einher*.

*Die starke Störungen der Matrix durch H_2O mit seinen Multimeren ist an der ν_{CO} -Kontur festgestellt worden. Wir ordnen dem Aceton-Wasserkomplex die Absorption bei 1717.25 cm^{-1} zu. Er überlappt stark mit der Grundschiwingung $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd}}$.

Auf verschiedene Assoziationsformen unter Ausbildung von $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brücken wurde eingegangen. Neben linearen $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Kopplungen konnten solche mit symmetrischer $\text{NH}\cdots 2\text{Cl}$ -Gabelung zugeordnet werden. Allen gebundenen ν_{NH} von Dimeren entsprechen im Bereich der freien ν_{NH} ebenfalls Absorptionen.

7.3.4 3.4-Dichlorpyrrol: Kristall und Kristallspektrum

7.3.4.1 Präparation eines Einkristalls von 3.4-Dichlorpyrrol

Aus dem pulverisierten dritten Sublimat des 3.4-Dichlorpyrrol wurde durch wiederholte langsame Umkondensationen, zuletzt aus dem verwendeten Vakuumgefäß in ein gut vorgekühltes Dreihalskölbchen, bei ca. 0.5 Torr ein etwa $2*2*4 \text{ mm}$ Kantenlänge messender Großkristall rhombischer Gestalt gewonnen.

Das Ziehen des Kristalls aus der Gasphase dauerte ca. 1.5 Tage. Er wurde vom übrigen kristallinen Material isoliert. Aus dem vollkommen farblosen und stark lichtbrechenden Kristall wurde der Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse geschnitten.

7.3.4.2 Röntgenstrukturanalyse von 3.4-Dichlorpyrrol (Dr.W. Winter)

Sie wurde mit einem Nonius-Cad 4-Diffraktometer ausgeführt. Zur Anwendung kam Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Gemessen wurden bei -130°C unter Stickstoffstrom 841 Reflexe im ω/θ -scan. 3.4-Dichlorpyrrol zeichnet sich durch ein vorzügliches Streuvermögen aus. Mit Hilfe des Plotterprogramms ORTEP wurde eine stereographische Darstellung erarbeitet. Eine vergleichbare Anordnung von Wasserstoffbrücken in Molekülkristallen wurde bisher nicht beschrieben. Das Van der Waals-Kriterium der H-Brückenbindung besagt, daß für die Ausbildung einer A-H...B Bindung der Abstand A...B kleiner als die Summe aus dem A-H-Kovalenz-Bindungsabstand, dem Van der Waals-Radius von H und dem van der Waals Radius von B ist⁷⁸. Bei Annahme der nachfolgenden Werte für die Van der Waals-Radien R und die Atomradien r.

Van der Waals-Radien [\AA]	Atomradien [\AA]
R(H): $1.1 \leq R_H \leq 1.2$	$r_H \cong 0.28$
R(N): $R_N \cong 1.5$	$r_N \cong 0.70$
$R_{Cl} \cong 1.8$	

ergibt sich aus der Röntgenstrukturanalyse von 3.4-Dichlorpyrrol bei einem beobachteten N...Cl-Abstand von 3.471 Angström, daß der H...Cl-Abstand kleiner sein muß, als die Summe aus dem Kovalenzabstand von NH und den Van der Waals Radien von H und Cl. Tatsächlich besteht die Ungleichung:

$$3.471 \text{ \AA} < [(0.98 + 1.2 + 1.8)] \text{ \AA} = 3.98 \text{ \AA}$$

und das genannte Kriterium ist gut erfüllt.

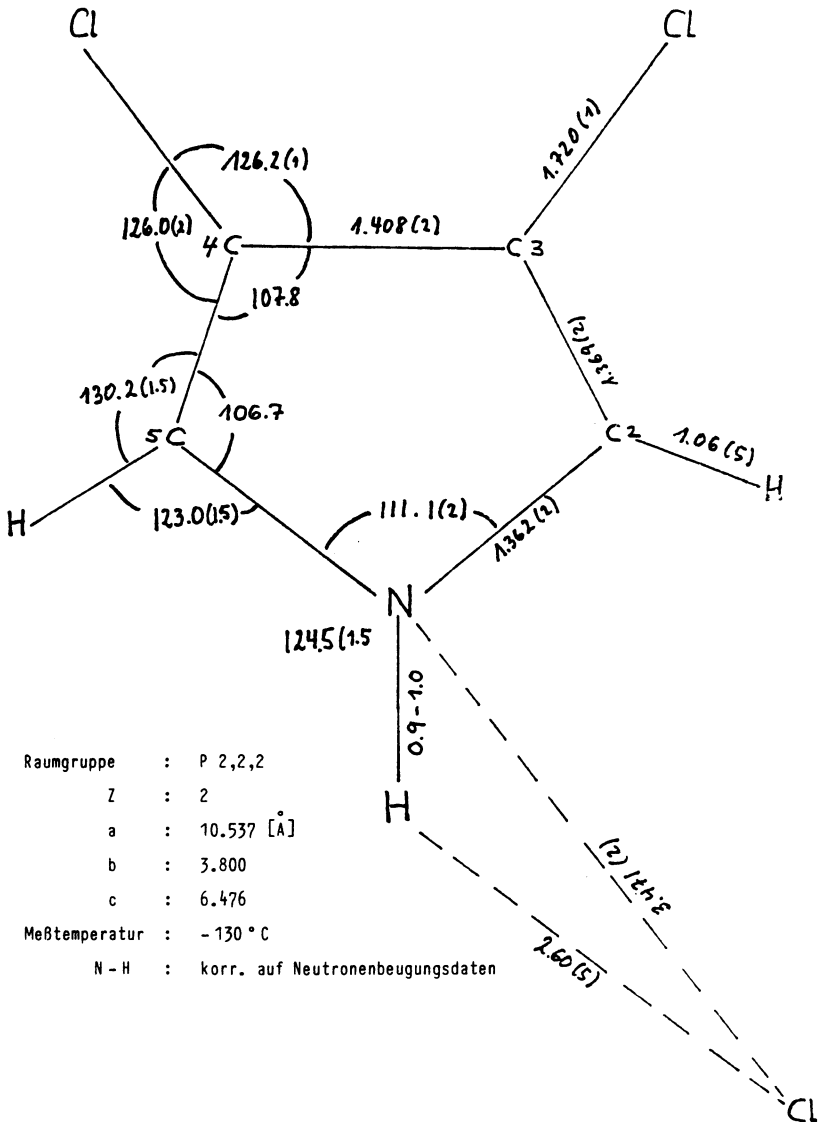
Die folgenden Abbildungen zeigen die molekulare Anordnung im 3.4-Dichlorpyrrolkristall (Abb.15+16).

7.3.4.3 ν_{NH} im Dichlorpyrrol - Kristallspektrum (vergl. Abb.17)

Wird reines Dichlorpyrrol während einer halben Stunde auf das optische Fenster gedampft, so liefert das Kondensat ein Spektrum aus vorwiegend amorphen Anteilen. Dessen Bande hat nach der Transmissionsaufnahme in der Übersicht ihr Maximum bei 3295 cm^{-1} . Dieser Absorption entsprechen die ν_{NH} der NH... π -gebundenen oligomeren Assoziante. Die Halbwertsbreite der "amorphen" Bande beträgt $\Delta\nu_{1/2} \cong 300 \text{ cm}^{-1}$, im Übersichtsspektrum ausmeßbar. Nach höheren Wellenzahlen folgt die etwas intensivere "kristalline" Bande bei 3437.3 cm^{-1} in der Feinvermessung des Transmissionsspektrums und mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\nu_{1/2} \cong 35 \text{ cm}^{-1}$, die aus der höherwelligen Flanke der Absorption des amorphen Bereichs hervortritt. Diese Bande resultiert aus Cl- ge-

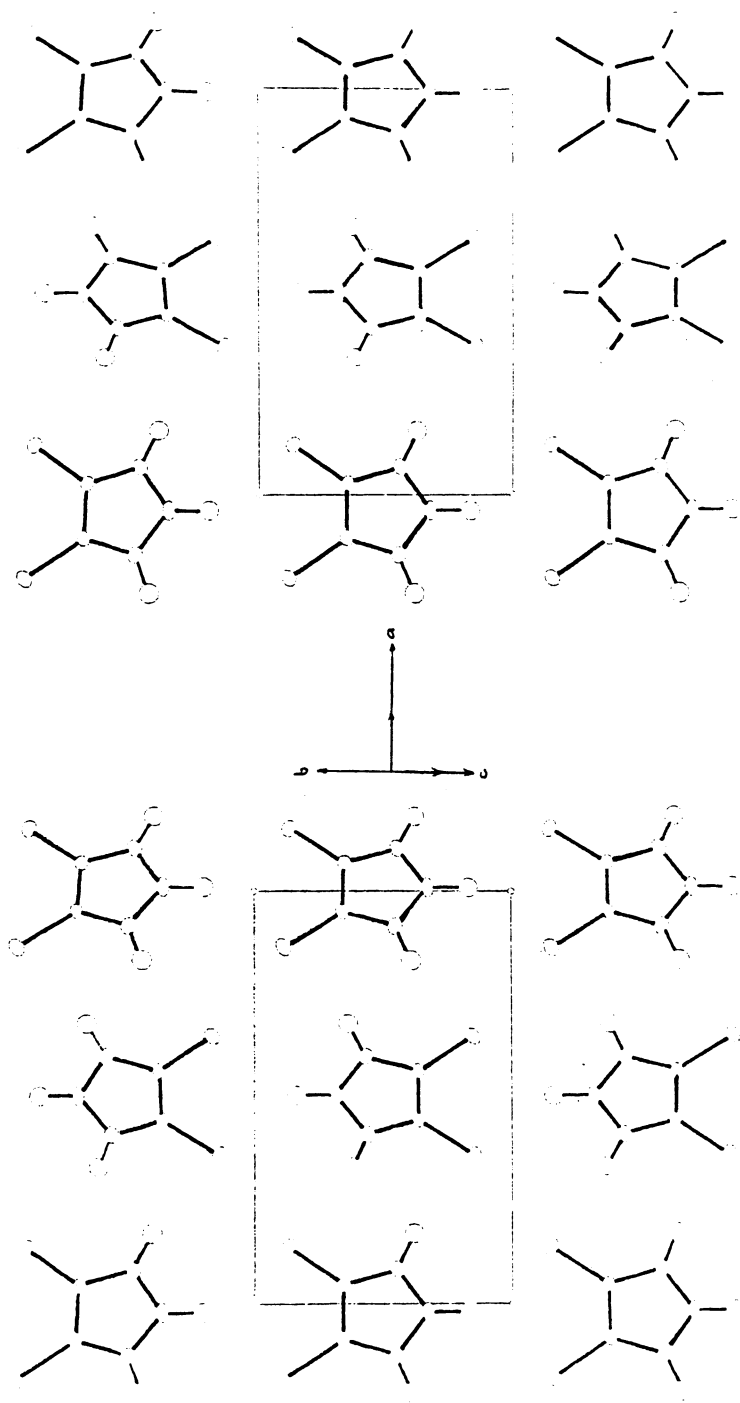
Abb. 15

Struktur des 3,4-Dichlorpyrrols



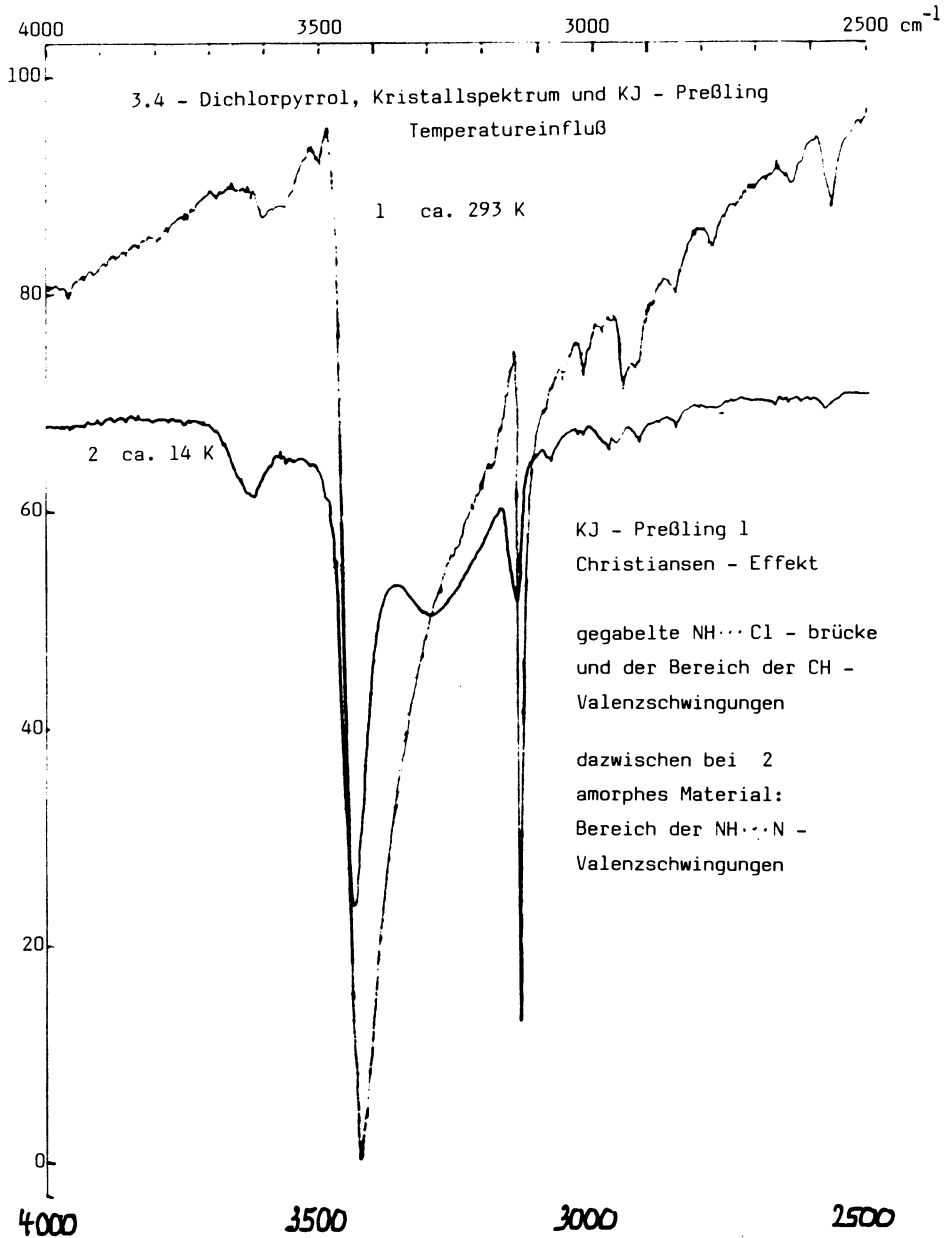
Raumgruppe : P 2,2,2
Z : 2
a : 10.537 [Å]
b : 3.800
c : 6.476
Meßtemperatur : -130 °C
N-H : korr. auf Neutronenbeugungsdaten

Abb. 16



Stereographische Darstellung der Kristallstruktur von 3,4-Dichlorpyrrol

Abb. 17



gebundenen ν_{NH} . Nach weiterem Aufdampfen von nunmehr etwa 2.5 h Dauer, erhält man nach dem Tempern einen intensiveren Anteil der Absorption des kristallinen Bereiches der $\nu_{\text{NH}\cdots\text{Cl}}$ auf Kosten des amorphen Bereiches, jetzt mit $\Delta\nu_{1/2} \cong 260 \text{ cm}^{-1}$, der sich vor der Temperaturerhöhung als der offensichtlich stabilere Zustand erweist. Mit dem Aufweichprozeß geht also eine Nachkristallisation des Dichlorpyrrols einher, und die ordnenden Kräfte im mikrokristallinen Bereich sind nunmehr von mehr "linearen" und zunehmend gegabelten $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken mitbestimmt.

Die kristalline Bande mit dem Maximum bei 3437.3 cm^{-1} trägt noch eine schwache Schulter bzw. Absorption in der Feinvermessung bei 3447.5 cm^{-1} , die von Resten offenkettiger Dimerer mit nicht gegabelten $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Bindungen bei H_2O -Einfluß stammen könnte. Der Wert 3437.3 cm^{-1} als Maximum des Kristallspektrums stimmt recht gut mit dem Wert 3436 cm^{-1} des Nujolspektrums von Motekaitis et al.¹⁶ überein. Offensichtlich führt die Temperaturdifferenz zu keiner nennenswerten Verschiebung der NH-Substituentenwechselwirkung (Abb.17).

7.3.4.4 ν_{NH} im KJ - Preßling (Abb.17)

Das Übersichtsspektrum von kristallinem in Kaliumjodid gepreßtem 3,4-Dichlorpyrrol, wurde bei Zimmertemperatur in Transmission von 4000 bis 250 cm^{-1} aufgenommen. Es liefert ein vom Kristallspektrum bei 14 K im gleichen Bereich aufgenommen abweichendes Spektrum. Die Hauptbande der über zwei C-Cl-Bindungen symmetrisch gegabelten Wasserstoffbrückenbindung $\text{N-H}:\ddot{\text{C}}\text{Cl}$ ist ebenfalls sehr intensiv, liegt aber mit dem Maximum der gebundenen ν_{NH} bei ca. 3425 cm^{-1} . Sie ist also um ca. 10 cm^{-1} gegenüber dem Kristallspektrum nach tieferen Wellenzahlen hin verschoben.

Die Kristallbande der NH-Valenzschwingung im KJ-Preßling fällt nach tieferen Wellenzahlen bis in den Bereich der CH-Kristallbande mit zunehmender Verbreiterung zunächst kontinuierlich ab.

Sobald der hier entgegen dem Tieftemperatur-Kristallspektrum nicht separierbare Bereich amorpher Strukturen mit $\text{NH}\cdots\pi$ -Bindungen spektroskopisch durchlaufen wird, treten in der Bandenkontur Diskontinuitäten in der Form von Schultern und kleiner Maxima auf. Das letzte, bei ca. 3182 cm^{-1} , fällt bei mittelstarker Intensität wieder steiler gegen die bei ca. 3140 cm^{-1} scharf heraustretende CH-Bande ab. Der Bereich zwischen etwa 3480 cm^{-1} und 3140 cm^{-1} zeigt dem entsprechend Störungen in der Kristallinität der Probe durch $\text{NH}\cdots\pi$ -Bindungen, die u.a. bei Versetzungen wirksam werden. In der nachfolgenden Abbildung werden KJ- und Kristallspektrum im Bereich von 4000 bis 2500 cm^{-1} zum Vergleich dargestellt.

7.3.4.5 Transmissionsspektrum der Dichlorpyrrol-KJ-Tablette und Christiansen-Effekt (vergl. Abb.17)

Das zwischen 4000 und 2500 abgeblendete Spektrum eines KJ-Preßlingses von 3.4-Dichlorpyrrol zeigt im Bereich der NH- und CH-Valenzschwingungen auffallend asymmetrische Banden:

Die höherfrequente Flanke der NH-Bande nimmt einerseits zwischen dem Absorptionsmaximum bei ca. 3425 cm^{-1} und dem Bandenfluß bei 3485 cm^{-1} einen sehr steilen Verlauf unter nahezu linearer Zunahme der Durchlässigkeit. Diese nimmt nach der niederfrequenten Seite hin einen flacheren Verlauf und die Bandenkontur ist bis zur Basislinie hin, also etwa bis 3180 cm^{-1} langgezogen.

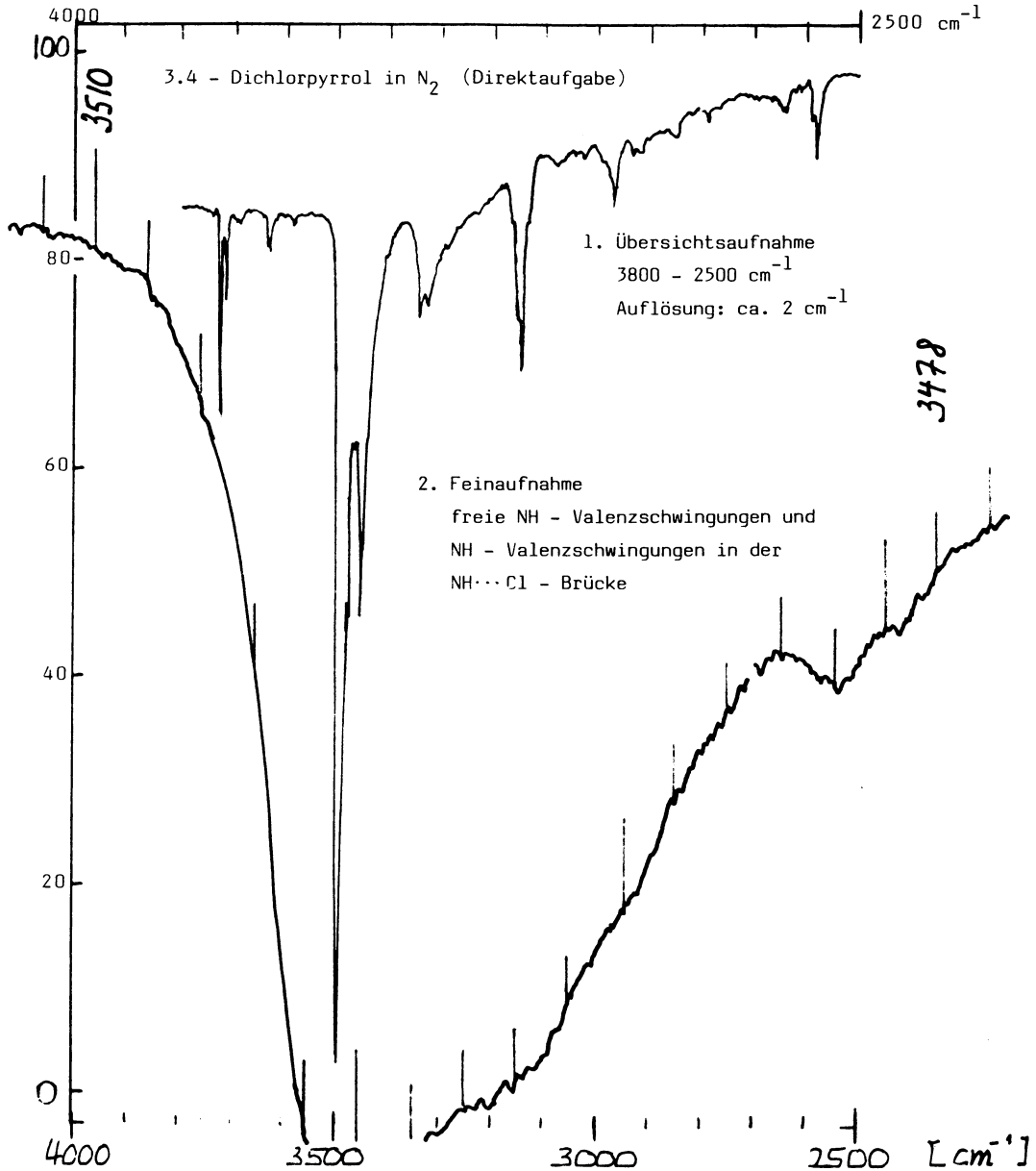
Die Basislinie fällt nach niedrigeren Wellenzahlen hin stark ab und schneidet die 100%-Linie bei etwa 2480 cm^{-1} unter etwa 40° .

Die nächst stärkere, aber erheblich schmalere CH-Bande zeigt eine vergleichbare Asymmetrie. Zwischen etwa 3135 und 3142 cm^{-1} wird in nahezu vertikalem Verlauf die maximale Durchlässigkeit erreicht und bei etwa 3140 cm^{-1} die Durchlässigkeit der Basislinie übertroffen. In der Nähe des niederfrequenten Bandenflusses nimmt die Bande dagegen wiederum einen flacheren Verlauf und nähert sich der Basislinie asymptotisch.

Die Bandenasymmetrie gekoppelt mit einem Abfall der Basislinie nach höheren Wellenzahlen hin und eine Verschiebung der Bandenmaxima nach tieferen Wellenzahlen um mehrere cm^{-1} sind typische Anzeichen des Christiansen-Effektes, der dann häufig beobachtet wird, wenn jeweils ein großer Unterschied in den Brechungsindices von Substanz und Matrix besteht und eine bestimmte Korngröße der durch Zermahlen erzeugten Preßlingsmasse nicht erreicht wird. Die Korngröße der Analysesubstanz, hier Dichlorpyrrol, sollte zur Vermeidung des Christiansen-Effektes kleiner als die Wellenlänge der IR-Strahlung sein, in der Regel also $\leq 2\ \mu$. Der Christiansen-Effekt kann bei Ausbildung kristalliner Strukturen infolge starker Selbstassoziation der zu analysierenden Substanz auch im IR-Spektrum einer Inertgas-Matrix auftreten (Abb.18). In diesem Fall sind eine hohe Verdünnung und die Untersuchung der Matrix bei möglichst tiefen Temperaturen die einzigsten Möglichkeiten zu seiner Vermeidung.

Umgekehrt deuten Banden mit Christiansen-Effekt in der Matrix-Isolationsspektroskopie, die sich trotz hoher Verdünnung einstellen auf die Ausbildung von Elementarzellen und höheren mikrokristallinen Strukturen hin, wozu die thermischen Bedingungen der Matrix und das M/A-Verhältnis eine gewisse Selbstassoziation zulassen müssen.

Abb. 18



Sind die strukturellen Voraussetzungen und die thermodynamischen Voraussetzungen innerhalb der chemischen Umgebung der Absorbermoleküle für die Ausbildung kristalliner Grundstrukturen gewährleistet, so ist das Auftreten des Christiansen-Effektes auch mit dem Auftreten spezifischer Selbstassoziatbanden gekoppelt. Das Fehlen dieser für Kristallbildung typischen Absorptionen bei demselben M/A-Verhältnis würde auf eine bevorzugte Ausbildung amorpher Strukturen hinweisen.

In Spektren des Dichlorpyrrols, in denen das Ausbilden amorpher Strukturen durch andere zur Selbstassoziation führenden Wechselwirkungen begünstigt wird, ist der Christianseneffekt - und damit die Anomalie der Dispersion starker Absorptionsbanden zunehmend nach höheren Frequenzen - von wesentlich geringerer Bedeutung.

Im IR-Matrixisolationsspektrum ist die Bande bei 3454.1 cm^{-1} ein Beweis für die Ausbildung kristalliner Selbstassoziate, in denen sich die 3.4-Dichlorpyrrolmoleküle über symmetrisch gegabelte $\text{NH}\cdots 2\text{Cl}$ -Brücken organisieren.

Die Bande bei ca. 3435 cm^{-1} im Übersichtsspektrum des KJ-Preßlings, die bei Zimmertemperatur gemessen wurde, liegt im feinvermessenen Kristallspektrum bei 3437.3 cm^{-1} und dokumentiert eine Verstärkung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen über die linearen Ketten hinweg und möglicherweise zwischen den gegenläufig geordneten Ketten in größeren Kristallstrukturen.

7.4. 3,4-Bistrifluormethylpyrrol

7.4.1 Bereich der freien NH-Valenzschwingungen

7.4.1.1 Gasaufnahmen

7.4.1.1.1 Monomerenbande

Aus der Literatur sind bislang keine Untersuchungen bekannt. Bei der vorliegenden Arbeit wurde das Vorratsgefäß mit dem kristallinen Festkörper auf ca. 80°C erwärmt und der Dampf in die evakuierte Gas-Meßzelle überführt. Gemessen wurde eine Schichtdicke von 11,25 m bei Raumtemperatur.

Im Übersichtsspektrum ist bei nicht zu hoher Konzentration eine B-Typ Monomerenbande festzustellen. Die Feinvermessung liefert die Zweige Q bei 3524,9 und 3521,1 cm⁻¹. Sie sind von mittlerer bis starker Intensität. Als Monomerenfrequenz ist das Zentrum dieser Bande anzusehen

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3523,0 \text{ cm}^{-1}.$$

Gasphasenspektren größerer Konzentration zeigen in der Übersicht nach höheren Wellenzahlen noch eine deutliche Schulter. Sie liegt in der Feinvermessung bei ca.:

$$\nu \cong 3519,5 \text{ cm}^{-1}$$

und kann vorläufig nicht interpretiert werden.

Ein ähnliches Bild wird übrigens auch der $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ -Bereich der Argon-Matrix liefern, wo noch bei 3519,5 cm⁻¹ eine Absorption um 10,2 cm⁻¹ höher als die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ beobachtet wird.

7.4.1.1.2 Die Dimerenbande

In der Gasphase gibt es vermutlich nur sehr kleine Anteile offener Dimerer. Die freie ν_{NH} dieser Komplexe kann nicht isoliert werden, zumal mit der Monomerenbande auch eine hot band von beachtlicher Intensität auftritt.

Zusätzlich sind Absorptionen zu finden, bei denen eine Absenkung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ vermutlich durch Dimerisierung über NH...F₃C stattfindet und die freie ν_{NH} offener Dimerer überlagert wird. Alle Aussagen über Brücken des Typs NH...F₃C-Typs haben hier einen vorläufigen Charakter.

7.4.1.1.3 Weitere Absorptionen - die hot band

Bei geringerer Konzentration der Probanden in der Gasphase erscheinen im Transmissionspektrum noch weitere Absorptionen, die mit Schultern bei ca. 3505 und 3497 cm^{-1} deutlich aus der Bande der freien ν_{NH} von Monomeren heraustreten.

Bei höherer Konzentration tritt im Übersichtsspektrum eine stark ausgeprägte Schulter bei 3482 cm^{-1} auf. Die übrigen Schultern sind jetzt an der steil abfallenden Monomerenbande nicht mehr zuzuordnen. Es wird angenommen, daß innerhalb des feinvermessenen Spektrums von Bistrifluormethylpyrrol

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{hb.}} \cong 3501.6 \text{ cm}^{-1}$$

dem Q-Zweig der genannten hot band entspricht. Zwischen den zugeordneten Banden liegen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.hb.}} \cong 21.4 \text{ cm}^{-1}.$$

7.4.1.1.4 Die freie ν_{NH} in $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Dimeren

Die Absorptionen bei 3504.4 cm^{-1} , die dem Q-Zweig der hot band "aufsitzt", wird der freien NH-Schwingung von solchen Dimeren zugeordnet, bei denen vermutlich die NH-Bindung des Folgemoleküls mit einer CF_3 -Gruppe intermolekular wechselwirkt. Wahrscheinlich weist die oben beschriebene Absorption bei 3482 cm^{-1} , nur in Übersichtsspektren deutlich sichtbar auf eine freie ν_{NH} eines $\text{NH}\cdots 2\text{CF}_3$ -Dimeren hin. Die Intensitäten sind nahezu gleich groß.

Bei einer NH-Kopplung an einen CF_3 -Substituenten sieht ein Proton primär 3 nahe CF-Bindungen. Bei einer $\text{NH}\cdots(\text{F}_3\text{C})_2$ -Gabelung sieht es, falls mehr symmetrisch positioniert, 6 F-Atome in 4 näheren und 2 ferneren CF-Bindungen. Dann liegen theoretisch 3 Paare mit zwei unterschiedlich starken $\text{H}\cdots\text{F}$ -Brücken vor. Die erste Anordnung ist immer asymmetrisch, die zweite ist symmetrisch eventuell für Übergangszustände und die Gasphase. Sie kann aber wegen der α -CH-Acidität keine Gleichgewichtsstruktur ausbilden. Im IR-Spektrum werden somit wenigstens zwei $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Brücken erwartet, während Unterschiede der ν_{NH} in Gabelungen der $\text{H}\cdots 2\text{F}_3\text{C}$ nicht auflösbar sind. Mit den Zuordnungen:

$$\nu_{\text{NH}}^{3\text{F.H}} \cong 3505.4 \text{ cm}^{-1} \text{ und}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{6\text{F.H}} \cong 3482.0 \text{ cm}^{-1}$$

betragen die Verschiebungen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.3F.H}} \cong 17.6 \text{ cm}^{-1} \text{ und}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.6F.H}} \cong 41.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Zugegebenermaßen ist die hier getroffene Entscheidung für eine Gabelung der Brücke als Übergangszustand willkürlich. Für die Gasphase sind sowohl Beeinflussungen der $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ durch intermolekulare Dimerisierungen über $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$, als auch intramolekulare Wechselwirkungen der relativ aciden α -Protonen mit den vicinalen CF_3 -Substituenten und CF_3 -Gruppen eines weiteren Moleküls wahrscheinlich. Zudem könnten zwei Moleküle sogar Selbstassoziate bei einer simultanen Aktivierung der NH- und α -CH-Bindung durch eine bis zwei CF_3 -Gruppen bilden, was mit einem weitgehenden Verlust der Komplex-Symmetrie einhergehen würde. Auch in diesem Fall wäre noch eine freie ν_{NH} im Dimeren gegeben.

7.4.1.2 Lösungsspektren

Die Präparatoren¹⁸ geben für die freie NH der in CCl_4 gelösten Substrate folgenden Wert an:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{m.}} \cong 3470 \text{ cm}^{-1}.$$

Lösungsspektren wurden für diese Arbeit nicht angefertigt. Untersuchungen in einem größeren Rahmen stehen noch an. NMR-Untersuchungen wurden im Arbeitskreis durchgeführt.

7.4.1.3 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.4.1.3.1 Die Monomerenbande

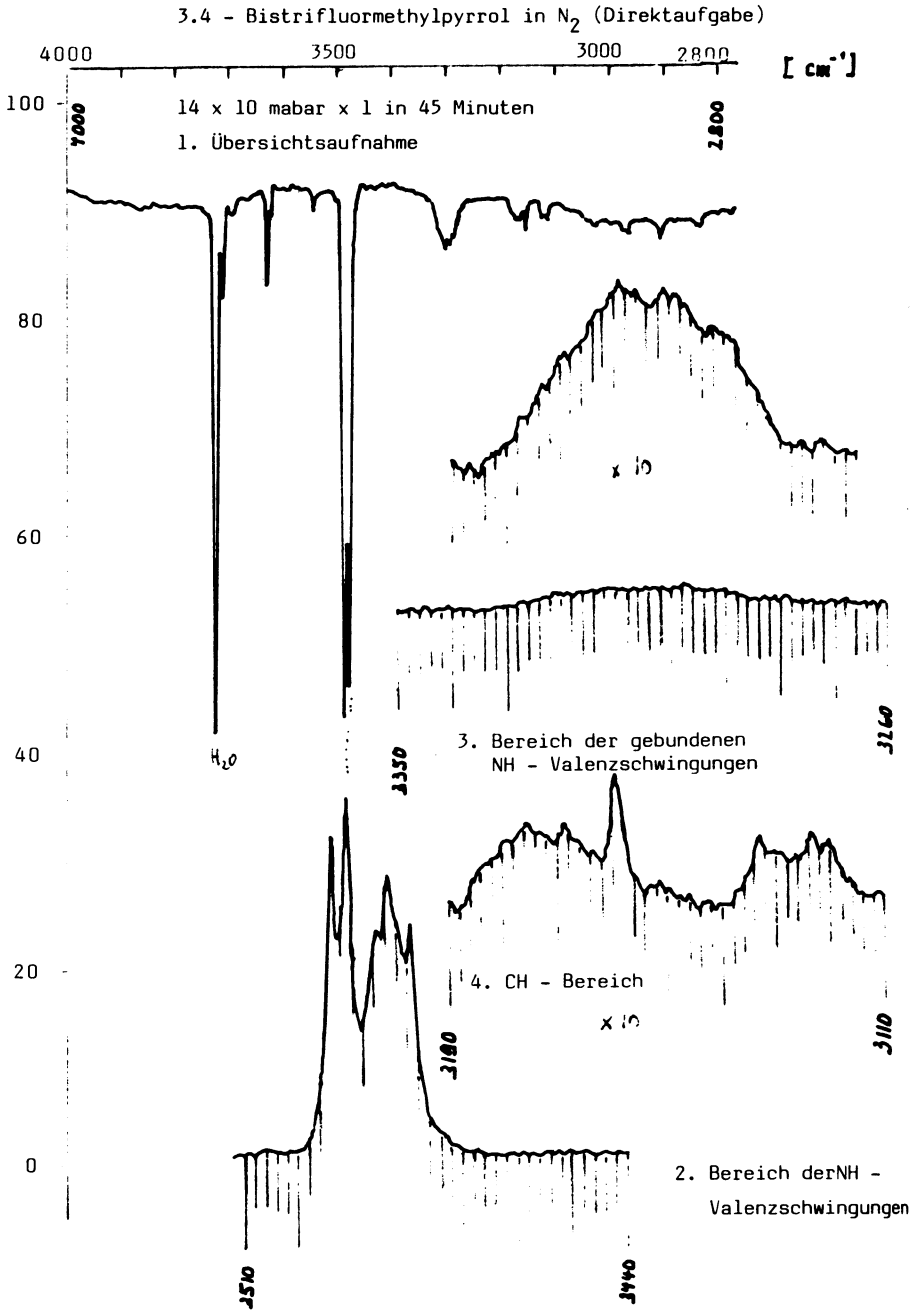
Ausgewertet wurde das Spektrum einer Schichtdicke von $14 \cdot 10 \text{ mbar} \cdot \text{l N}_2$, aufgedampft in 45 min. Die Matrix wurde durch Überleiten des Stickstoffes über den auf ca. 80°C erhitzten Festkörper und der nachfolgenden Einspeisung der binären Gasmischung durch die Aufsprühdüse in die auf 10^{-5} bis 10^{-6} Torr evakuierte Probenkammer realisiert. Untersucht wurde bei einer Auflösung im ν_{NH} -Bereich von ca. 1 cm^{-1} .

Der Bereich der freien NH-Valenzschwingungen gliedert sich in zwei intensive Bereiche. Die etwas stärkere höherwellige Doppelbande resultiert, wie üblich aus einem N_2 -Matrix -Lageeffekt. Wir ordnen wie folgt zu:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{m.}(1)} &\cong 3493.8 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{m.}(2)} &\cong 3490.8 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nach höheren Wellenzahlen erscheint eine schwache Absorption bei 3505.5 cm^{-1} , die ähnlich wie die Absorption bei 3543.5 cm^{-1} in der Gasphase und jene bei 3519.5 cm^{-1} in Ar bis jetzt nicht zuzuordnen ist. Beim Tempern wechseln die Intensitätsverhältnisse. Die erste Lage absorbiert dann stärker (vgl. unten) und (Abb.19).

Abb. 19



7.4.1.3.2a Die Dimerenbande

Der zweite Bereich der freien NH-Streckschwingungen schließt sich an das Paar der Monomerenfrequenzen mit etwas geringerer Intensität an. Dabei liegen die Absorptionen wie folgt und müssen zum Teil freien ν_{NH} von $\text{NH}\cdots\pi$ gebundenen Dimeren entsprechen: 3485.3, 3483.7, 3482.3 (sh) und 3479.5 cm^{-1} . Auch hier sind Lageeffekte anzunehmen. Versuchsweise sind die Hauptabsorptionen der freien NH-Valenzschwingungen von Dimeren π -Komplexen zuzuordnen bei:

$$\begin{aligned}\nu_{\text{NH}}^{\text{dim.1}} &\cong 3483.7 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{dim.2}} &\cong 3479.5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Die Verschiebungen sind:

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.1}} &\cong 10.1 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.d.2}} &\cong 14.3 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

bezogen auf die höchste ν_{NH} . Die angegebenen Frequenzen gelten für die ungetemperte Matrix.

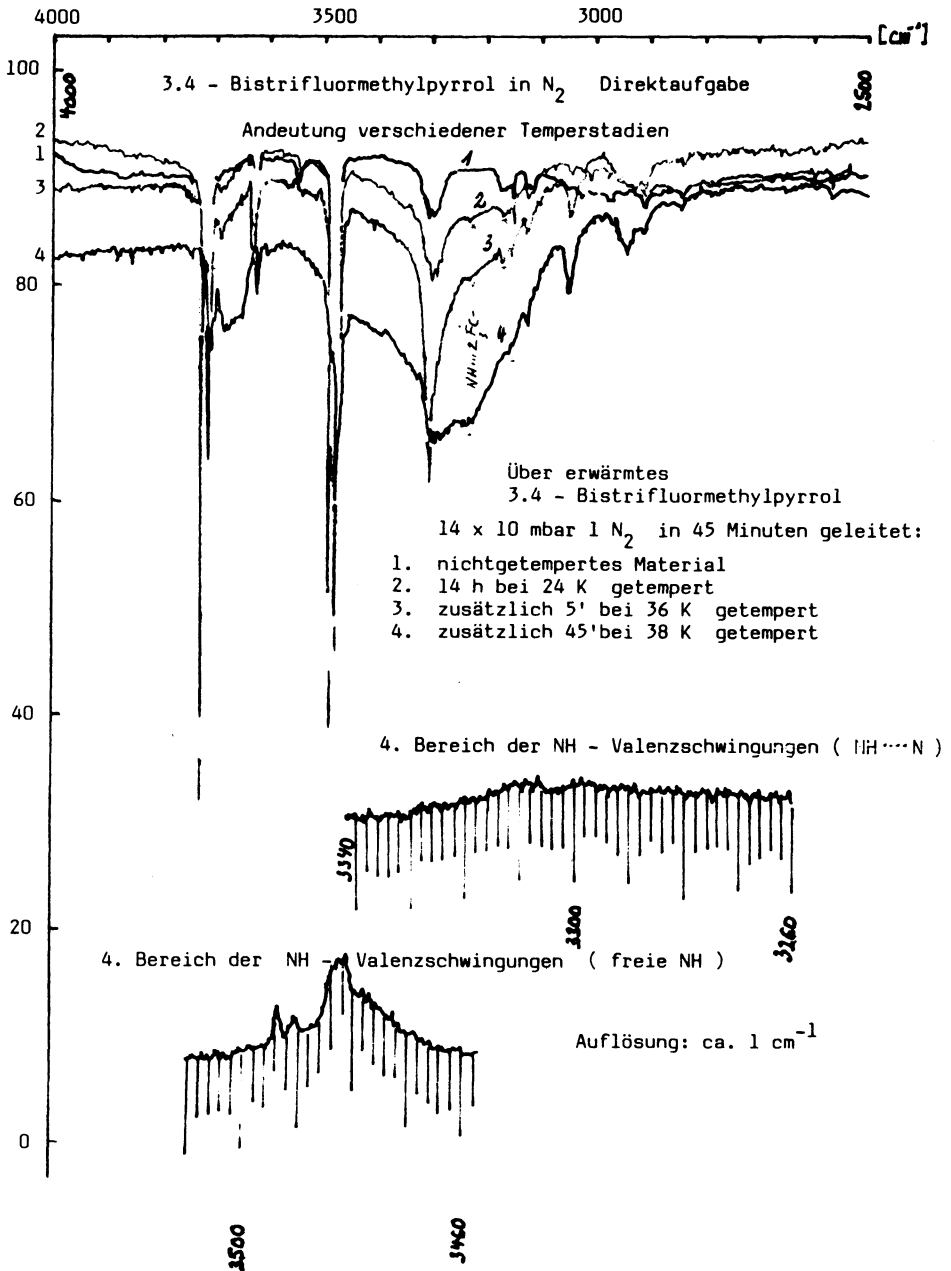
7.4.1.3.2.b Die Dimerenbanden in $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Assoziaten

Das Auftreten von 4 Absorptionen im zweiten Bereich läßt vermuten, daß zusätzliche Verschiebungen der freien $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ durch konkurrierende $\text{NH}\cdots\text{CF}_3$ -Dimerisierungen erzeugt werden. Das legen auch die Schulter bei 3482.3 cm^{-1} und die erste Absorption bei 3485.3 cm^{-1} nahe.

Das entsprechende Temperenspektrum ($14^{\circ} 24 \text{ K}$, $5^{\circ} 36 \text{ K}$, Auflösung $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) zeigt einen Rückgang des 5-Peak-1sh- ν_{NH} -Komplexes auf eine nur noch mittelstarke Intensität, wobei die Monomerenbanden ihre Intensitätsverhältnisse wie erwähnt wechseln. Die erste Absorption der Hauptbanden wird bei 3485.3 cm^{-1} in eine Schulter überführt. Bei 3482.3 cm^{-1} tritt deutlich eine weitere mittelschwache Absorption auf. Diese Bande ist möglicherweise auch der freien ν_{NH} von Dimeren mit $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Assoziation zuzuordnen. Im wesentlichen behalten die obengenannten freien ν_{NH} der Dimeren ihre Intensität und Lage auch nach stärkerem Tempern bei (Abb.20). Die Dimeren mit $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Bindungen erhalten hier folgende Zuordnung für die freien ν_{NH} :

$$\begin{aligned}\nu_{\text{NH}}^{3\text{F,H.1}} &\cong 3485.3 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{3\text{F,H.1}} &\cong 3482.3 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Abb. 20



Falls die Zuordnung korrekt ist, sind die entsprechenden Verschiebungen zur ν_{NH} -Hauptbande in der Stickstoffmatrix:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.3F,H.1}} \cong 8.5 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.3F,H.2}} \cong 11.5 \text{ cm}^{-1}$$

Die freie NH von Dimeren mit gegabelter $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Wechselwirkung wird der Bande bei

$$\nu_{\text{NH}}^{6\text{F,H}} \cong 3466.0 \text{ cm}^{-1}$$

zugeordnet. Deren Verschiebung zur NH-Monomerenbande beträgt:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.6F,H}} \cong 27.8 \text{ cm}^{-1}.$$

7.4.1.3 Höhere Assoziante

Das offensichtliche Bestreben der Bistrifluormethylpyrrol-Molekeln Assoziante zu bilden äußert sich darin, daß bei kräftigerem Tempern auch Bereiche unterhalb der Dimeren- ν_{NH} an Intensität gewinnen. So finden sich im Spektrum der Matrix (14' 34 K, 5' 36 K) auch bereits Absorptionen schwächerer Intensität von offenen Assoziaten, so bei 3477 (sh), 3474.6 und 3469.0 cm^{-1} . Es wird angenommen, daß es sich hierbei um freie ν_{NH} von Trimeren handelt, bei denen weitere NH-Bindungen mit zwei CF_3 -Gruppen wechselwirken. Ferner deuten Veränderungen im Bereich der CH-Valenzschwingung von 3190-3144 cm^{-1} und von 3140-3110 cm^{-1} auch auf eine zunehmende C-H $\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Wechselwirkung hin.

7.4.1.4 Matrixisolationsspektren (Ar)

7.4.1.4.1 Die Monomerenbande

Das Selbstassoziationsverhalten des CF_3 -substituierten Pyrrols gestaltete sich auch hinsichtlich der Gewinnung geeigneter Ar-Matrices schwierig. Vielfach gingen bei den vorgestellten Experimenten Assoziante bis hin zu Clustern im Ar-Strom über. Es gelang jedoch ein Übersichtsspektrum aus einer Matrix mit höheren Monomeranteilen aufzunehmen, das in der Feinvermessung und 10-fach verstärkt, eine brauchbare Zuordnung gewährleistete. Die Meßwerte und ihre Differenz

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{m.(1)}} \cong 3509.7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{m.(2)}} \cong 3505.2 \text{ cm}^{-1}$$

entsprechen den freien ν_{NH} -Valenzschwingungen monomerer Teilchen. Die zweite Bande wird wegen größerer Intensität Bezugsbande. Die vorgelagerte schwache Absorption bei 3519.5 cm^{-1} ist vorläufig nicht zu interpretieren. Möglicherweise hat diese Absorption ihr Analogon in der bei 3543.5 cm^{-1} beobachteten Bande des Gasspektrums.

7.4.1.4.2 Die Dimerenbande

Sie erscheint ganz im Gegensatz zur N_2 -Matrix hier mit nur geringer Intensität, doch ebenso in zwei etwa vergleichbar schwachen Absorptionen:

$$\nu_{NH}^{dim.(1)} \cong 3497.1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{NH}^{dim.(2)} \cong 3493.0 \text{ cm}^{-1}$$

Zwischen der Bezugsmonomerenbande (3505.2 cm^{-1}) und den freien Dimeren- ν_{NH} liegen

$$\Delta\nu_{NH}^{m.d.1} \cong 8.1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{NH}^{m.d.2} \cong 12.2 \text{ cm}^{-1}$$

7.4.1.4.2 Die Dimerenbanden von $NH \cdots F_3$ -Assoziaten

In Ermangelung einer ausreichenden Zahl von Argon-Aufnahmen entfallen Aussagen über die freien ν_{NH} solcher Dimerer. In den vorhandenen Spektren werden auch die erwarteten Banden durch die $\nu_{NH}^{mon.}$ überlagert, die nach partieller Zerstörung von Clustern aus der Gasphase beim Auftreten auf dem Fenster zu stark zu absorbieren beginnt.

7.4.2 Bereich der selbstgebundenen NH-Valenzschwingungen

7.4.2.1 Cyclische Assoziate



7.4.2.1.1 Gasaufnahmen:

Die Transmissionsübersichtsspektren zeigen bei höherer Bistrifluormethylkonzentration in der Gasphase, daß in bescheidenen Umfang auch hier cyclische Dimere gebildet werden. Bei sehr schwacher Absorption erfolgt die Zuordnung unter Berücksichtigung von nur zwei Aufnahmen wie folgt:

$$\nu_{NH}^{cd.} \cong 3310.0 \text{ cm}^{-1}$$

Falls diese Zuordnung korrekt ist, beträgt die Verschiebung relativ zur $\nu_{NH}^{mon.}$ der Gasphase

$$\Delta\nu_{NH}^{m.cd.} \cong 213.0 \text{ cm}^{-1}$$

7.4.2.1.2 Matrixisolationspektren (N_2)

Die Identifizierung der cyclischen Dimeren über die NH-Valenzschwingung gestaltet

sich bei Betrachtung der Feinmessungen schwierig, da die Selbstassoziate ein breites und nicht stark strukturiertes Gebiet von Absorptionen beherrschen, die bei ca. 3360 cm^{-1} beginnen, gegen 3300 cm^{-1} ein Maximum erreichen, und bei ca. 3220 cm^{-1} wieder abklingen. Die Intensität des Gesamtgebietes ist als schwach bis mittelstark zu bezeichnen.

Erst nach mehreren Temperprozeßen können, infolge neu entstandener Schultern, einzelne Absorptionen cyclischer Dimerer von jenen offener $\text{NH}\cdots\text{N}$ -Bindungen separiert werden. Die Hauptabsorption cyclischer Dimerer wird danach bei:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3341.0\text{ cm}^{-1}$$

zugeordnet. Dies entspricht einer Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 152.8\text{ cm}^{-1}.$$

Es scheint sich auch ein Gleichgewicht zwischen cyclischen und offenen Dimeren, sowie Monomeren auszubilden. Dieses wird bei kräftigerem Tempern etwas zur cyclischen ν_{NH} -Assoziation verschoben, die deshalb sogar in Spektren mit Aceton noch nach dem Tempern vergleichbar schwach wie die Überreste der offenen Dimeren absorbieren. Lageverschobene cyclische $\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$ können nicht gesichert werden. Vielleicht spielt in diesem Zusammenhang eine wenig deutliche Absorption bei 3325.8 cm^{-1} eine Rolle. In der Größe der Verschiebung äußert sich der Einfluß des Matrix-Materials N_2 auf die beiden Substituenten $-\text{CF}_3$ relativ zu den beiden H-Substituenten des Pyrrols.

7.4.2.1.3 Matrixisolationspektren (Ar) (Abb.21)

In der Ar-Matrix kommen bei Feinaufnahmen zwei offensichtlich lagebedingte Absorptionen bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}(1)} \cong 3346.0\text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}(2)} \cong 3332.9\text{ cm}^{-1},$$

mit Verschiebungen relativ zur Bezugsbande

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.2}} \cong 3505.2\text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.1}} \cong 159.2\text{ cm}^{-1},$$

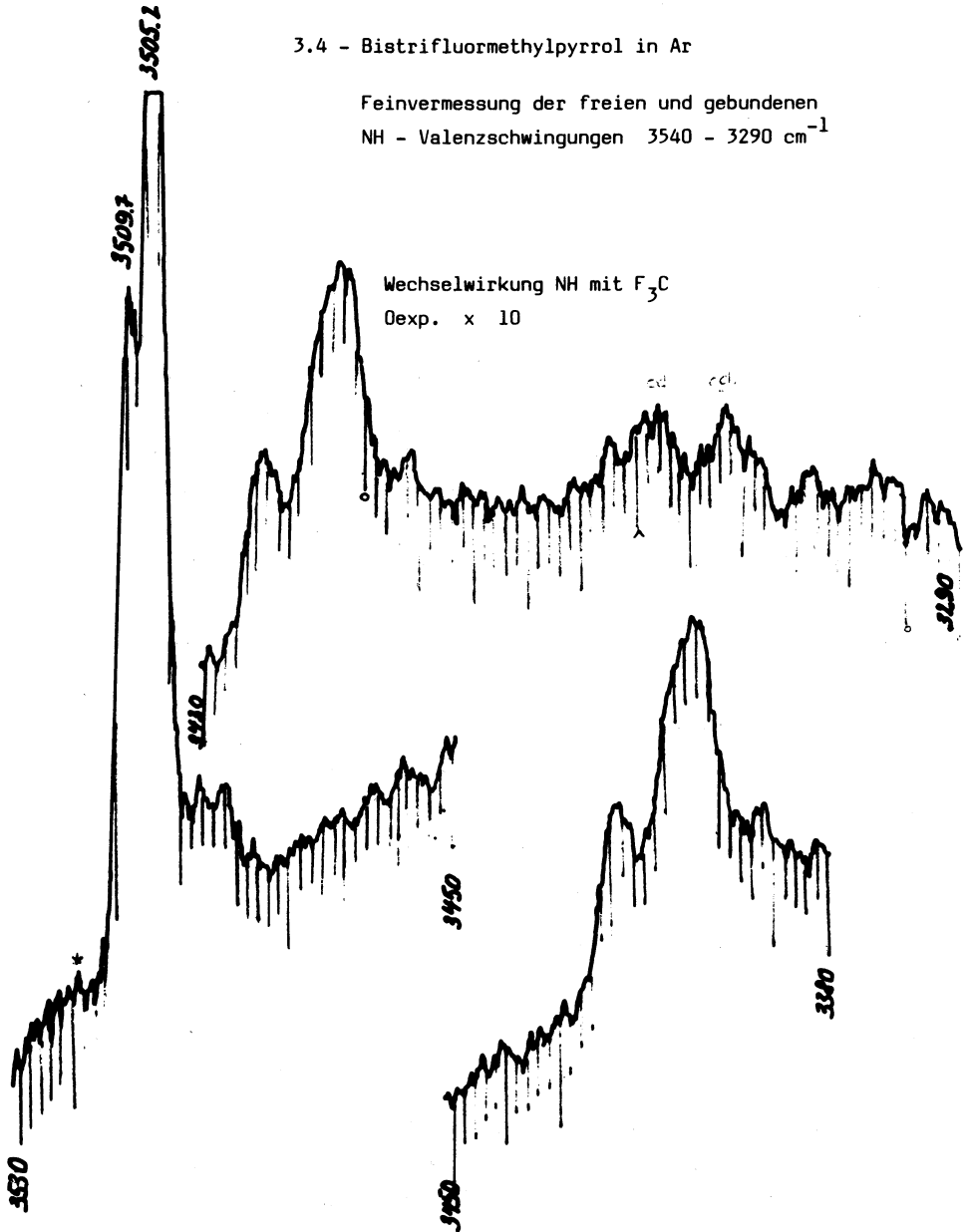
sowie $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.2}} \cong 172.3\text{ cm}^{-1}.$

Ein Vergleich der ersten $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$ mit der ersten $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$ des Pyrrolspektrums in Argon zeigt, daß hier ein Effekt von vergleichbarer Größe vorliegt. Bei Bezug auf die intensivste zweite Monomerenbande war dort bei 3520.8 cm^{-1} zu finden. Sie wurde durch NH-Cyclisierung um:

Abb. 21

3.4 - Bistrifluormethylpyrrol in Ar

Feinvermessung der freien und gebundenen
NH - Valenzschwingungen $3540 - 3290 \text{ cm}^{-1}$



$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 106.0 \text{ cm}^{-1} \text{ verschoben.}$$

3.4-Bistrifluormethylpyrrol ist erheblich NH-acider. Wesentlich ist aber, daß die chemische Umgebung "Ar-Matrix" stärker mit den F₃C-Substituenten wechselwirkt als mit den H-Substituenten des Pyrrols.

7.4.2.2 Offene Assoziate

7.4.2.2.1 Gasaufnahmen (Abb.22)

7.4.2.2.1.1 Dimere (NH...π)

Die NH...N-Brücke bzw. die NH...π-Wechselwirkung konnte wegen der besonderen Bandenkontur des Absorptionsbereichs zwischen 3440 und 3050 cm⁻¹ nicht exakt bestimmt werden. Zwischen diesen Werten steigt die Absorption beiderseits kontinuierlich an. Der Anstieg der längerwelligen Seite ist sehr steil. Das verborgene Maximum dieses Bereiches wird der $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ in NH...π-Dimeren zugeordnet. Es muß wegen zweier charakteristisch überlappender und dabei sehr intensiver Banden graphisch festgelegt werden. Als Mittelwert mag hier probeweise der gebundenen ν_{NH} zugeordnet werden:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3174.0 \text{ cm}^{-1}$$

Dem entspricht eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 349.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Die eigenartige Bandenkontur des Bereichs zwischen der ν_{NH} und der ν_{CH} wird stark und spezifisch von Substituenten -NH- sowie CH-Wechselwirkungen bestimmt. Daher wird der Bereich der gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ weitgehend überlagert. Das offene Dimere der Gasphase absorbiert mit ν_{NH} demnach bei erheblich tieferen Wellenzahlen, als das cyclische Dimere.

7.4.2.2.1.2 Dimere (NH...F₃C-)

Durch die Vielzahl der intra- und intermolekularen Wechselwirkungen dimerer Moleküle, die sich besonders auffällig im Bereich zwischen 3440 und 3050 cm⁻¹ unter Einbeziehung der aciden α-CH-Bindungen bemerkbar macht, sind exakte Zuordnungen der $\nu_{\text{NH...2F}_3\text{C}}$ für die Gasphase kaum mehr gewährleistet. In diesem bis zu den Maxima

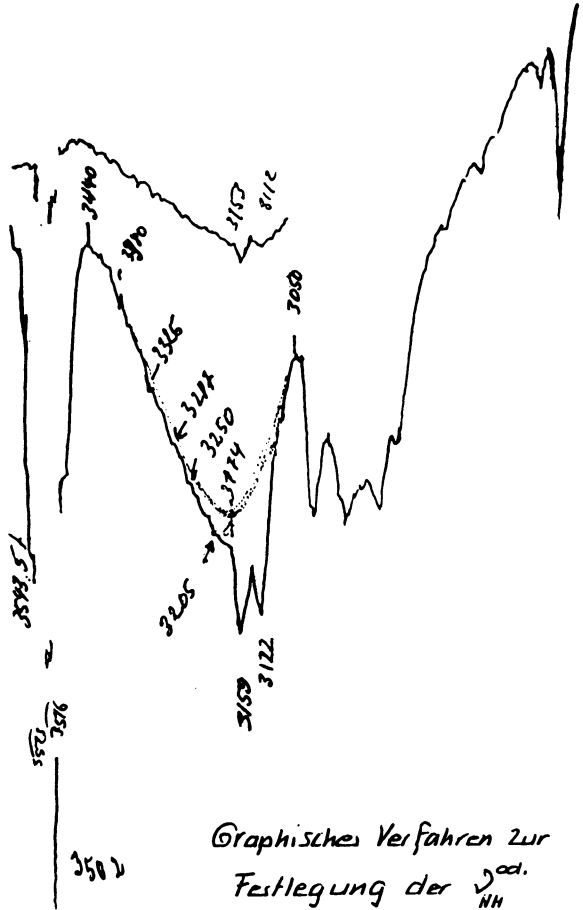
$$\nu_{\text{CH}(1)} \cong 3159.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{CH}(2)} \cong 3122.0 \text{ cm}^{-1*}$$

an Intensität gewinnenden Absorptionsbereich sollten aber Banden bei

Abb. 22

Gaspektrum von 3,4-Bis(trifluormethyl)pyrrol



Graphisches Verfahren zur
Festlegung der $\nu_{\text{NH}}^{\text{act.}}$
in der Gasphase
bei ca. 3174 cm^{-1}

5125
34298

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H},3\text{F}} \cong 3380.0 \text{ cm}^{-1} \text{ (sh, teils kleiner Peak)}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H},6\text{F}} \cong 3196.0 \text{ cm}^{-1} \text{ (sh)}$$

von $\nu_{\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}}$ -Interaktionen herrühren.. Die Lagen der Gasphasenabsorptionen wären teilweise vergleichbar mit dem Befund der Argon-Matrix (siehe dort). Die relative Verschiebung beträgt für die erste Schulterabsorption

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},3\text{F}} \cong 143 \text{ cm}^{-1}$$

Die intensivere und breitere Hauptabsorption ist um

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},6\text{F}} \cong 327 \text{ cm}^{-1}$$

gegenüber der Gas- ν_{NH} -Bande verschoben.

* $\Delta\nu_{\text{CH}} \cong 37 \text{ cm}^{-1}$ durch $\text{CH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Brücke

7.4.2.2.2 Matrixisolationsspektren (N_2)

7.4.2.2.2.1 Dimere ($\text{NH}\cdots\pi$)

Werden über die auf ca. 80°C erwärmte Substanz, die sich im Gleichgewicht mit ihrem Gas befindet, $32 \cdot 10 \text{ mbar} \cdot \text{l}$ N_2 in 2:7 Stunden geleitet, so entsteht auf dem Fenster eine Matrix, die neben einer extrem starken und nicht erfaßbaren ν_{NH} im Bereich monomerer und assoziierter Teilchen, eine deutliche und der Feinmessung gut zugängliche Absorption der offenen $\text{NH}\cdots\text{N}$ gebundenen Dimeren aufweist. Es erscheinen Absorptionen in einem Tripel schwacher Banden bei 3309.0 , 3299.0 und 3292.6 cm^{-1} . Die letzte Bande ist deutlich H_2O -sensitiv. Sie wird beim Tempern auf 3291.6 cm^{-1} verschoben. Die übrigen Banden bleiben in ihrer Lage stabil.

In Spektren mit Aceton verliert demgegenüber der genannte Bereich rasch an Intensität und wird beim Tempern aufgelöst. Die Hauptbezugslage für die offenen BTFMP-Dimeren ist

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3309.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Verschiebung relativ zur Monomeren- ν_{NH} -Frequenz ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{od.}} \cong 184.6 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Differenz zwischen dem cyclischen und offenen Dimeren ist somit mit

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{(\text{c.o.})\text{d.}} \cong 31.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Sie ist in Größe und Trend ($11.3 - 27.5 - 27.5 - 31.8$) cm^{-1} innerhalb der Pyrrol-derivate akzeptabel.

7.4.2.2.2.2 Dimere (NH \cdots F₃C-) Vorbemerkung:

Wir unterscheiden wieder zwei Typen gebundener NH-Valenzschwingungen und gehen wegen der extrem geringen aber mit dem Temperrn zunehmender Intensitäten das Risiko einer Fehlzuordnung ein. Die minimalen Intensitäten finden sich bei 3374 - 3369 - 3364 und 3360 cm⁻¹ vor dem Temperrn. Nach dem Aufweichen der Matrix können für diesen Bereich nur Übersichtsspektren herangezogen werden.

7.4.2.2.2.2 a Dimere (NH \cdots 1F₃C-)

Die erste Bande liegt bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H},3\text{F},1} \cong 3374.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Da geringfügig intensiver, wird die letzte Bande ebenfalls einbezogen:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H},3\text{F},2} \cong 3360.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Bereich steigt beim Temperrn deutlich an. Für die Verschiebungen relativ zu ν_{NH} ist

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},3\text{F},1} \cong 119.8 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},3\text{F},2} \cong 133.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Bandenkontur der Übersichtsspektren wird mit dem Temperrn mehr und mehr mit kleinen Schultern bestückt. Dies spricht für NH \cdots F₃C-Orientierungsprozesse.

7.4.2.2.2.2 b Dimere (NH \cdots 2F₃C-)

Bei stärkerem Temperrn zeigen Übersichtsaufnahmen einen beachtlichen Intensitätsgewinn auch zwischen 3140 und 3250 cm⁻¹. Eine Spitze der Bandenkontur liegt dann bei etwa 3190 cm⁻¹ eine weitere bei etwa 3170 cm⁻¹. Es wird angenommen, daß diese Banden von einer ν_{NH} im Feld zweier CF₃-Gruppen bewirkt werden. Auch in diesem Bereich treten offenbar Orientierungseffekte auf, wie sie für alle $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ der Pyrrolspezies in den N₂⁻ und Ar-Matrices typisch waren. Es ergibt sich mit

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},6\text{F},1} \cong 3190 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},6\text{F},2} \cong 3170 \text{ cm}^{-1}.$$

Das Paar der relativen Frequenzverschiebungen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},6\text{F},1} \cong 303.8 \text{ cm}^{-1} \text{ und}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m},\text{H},6\text{F},2} \cong 323.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Bereich wurde nicht feinvermessen.

7.4.2.2.3 Matrixisolationsspektren (Ar)

7.4.2.2.3.1 Dimere (NH... π)

Es konnte eine Matrix (Verstärkung 10-fach) zwischen 3550 und 2860 cm^{-1} feinvermessen werden. Sie zeigt einen Überhang cyclischer gegenüber offenen Dimeren. Die letzteren weisen zwei Vorzugslagen aus. Sie liegen bei gemittelt:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3188.8 \text{ cm}^{-1}$$

Die Verschiebung zur Hauptbande beträgt dann

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 316.4 \text{ cm}^{-1}$$

gegenüber 142.6 cm^{-1} von Pyrrol in der Ar-Matrix. Auch hier wird wieder deutlich, daß Ar-Matrices dem Gaszustand näher kommen als N_2 -Matrices. $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ wurde als Zentrum eines abfallenden "Absorptionsberges" genommen, dessen "Gipfel" bei 3202.2 cm^{-1} liegt. Die Verschiebung dieses Maximums beträgt $\Delta\nu_{\text{NH}} \cong 303 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande wurde auch für $\nu_{\text{NH}}^{\text{H,6F}}$ verwendet.

7.4.2.2.3.2 Dimere (NH... F_3C -)

Wie bei den N_2 -Matrixisolationsspektren, sollten auch in Argon zwei Fälle unterschieden werden:

7.4.2.2.3.2 a Dimere (NH... $1\text{F}_3\text{C}$ -)

Zwei Absorptionen werden der NH... $1\text{F}_3\text{C}$ -Brücke zugeordnet:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H,3F.1}} \cong 3418.3 \text{ cm}^{-1},$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H,3F.2}} \cong 3404.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die relativen Verschiebungen betragen

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.H,3F.1}} \cong 86.9 \text{ cm}^{-1},$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.H,3F.2}} \cong 100.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei nur einer für diesen Bereich auswertbaren Feinaufnahme in Argon ist die an sich schon vorläufige Aussage bezüglich der Existenz der NH... F_3C -Brücken gewagt. Dieses Zuordnungswagnis schließt ebenso den nächsten Punkt ein.

7.4.2.2.3.2 b Dimere (NH... $2\text{F}_3\text{C}$ -)

In Temperspektren des Bistrifluormethylpyrrols in N_2 (14h 24K, 5min. 26K) wurden

zwei neu entstandene Banden bei ca. 3190 und 3170 cm^{-1} $\text{NH}\cdots\text{6F}$ -Wechselwirkungen zugeordnet. In der einzigsten brauchbaren Feinvermessung des Bereich in Argonspektrum von Bistrifluormethylpyrrol wird die Hauptabsorption bei (vergl. Abb.20)

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{H,6F}} \cong 3202.2 \text{ cm}^{-1}$$

einer Gabelschwingung der NH im Feld von 6CF-Bindungen zugeordnet. Die Verschiebung beträgt dann:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.H,6F}} \cong 303.0 \text{ cm}^{-1}.$$

7.4.2.2.4 Vergleich der $\text{NH}\cdots\text{F}$ mit den $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen

Die Betrachtung der Kristalle von 3.4-Bistrifluormethylpyrrol, die Prüfung der IR-Spektren im Bereich der NH-Valenzschwingung und im Bereich zwischen ca. 3450 - 3380 cm^{-1} läßt deutlich werden, daß eine intermolekulare Wechselwirkung zwischen der NH-Bindung und der bzw. den CF_3 -Gruppen stattfindet. Es erhebt sich nun die Frage, ob dem Dichlorpyrrol entsprechende symmetrische $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Brücken auch die Struktur des Bistrifluormethylpyrrols bestimmen.

Diese Frage kann mit Sicherheit verneint werden. Rein optisch haben die beiden Festkörper nur die starke Lichtbrechung als gemeinsames Kennzeichen. Die Kristalle des CF_3 -substituierten Pyrrols zeigen aber bereits makroskopisch eine gegenüber den Dichlorpyrrolwürfeln und Quadern niedrigere Symmetrie. Auch wurde bisher kein dem Dichlorpyrrolkristall vergleichbares Kristallwachstum festgestellt.

Bei der Diskussion des Dichlorpyrrols wurde in der Übersichts-Transmissionsaufnahme eines KJ-Preßlings die durch $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brücken bedingte Kristallinität zur Begründung des Christiansen-Effektes herangezogen. Es ist gerade auch in Matrix-Spektren sichtbar, das durch Reorganisation der zunächst amorph anfallenden Dichlorpyrrolmoleküle in der N_2 -matrix bei Temperaturen um 12 K zu kristallinen Strukturen der Christiansen-Effekt zu beobachten ist. Etwas vergleichbares ist bei der CF_3 -Spezies nicht zu sehen. Die Betrachtung der NH-Bande aus Übersichtsspektren und Feinvermessungen zeigt eine relativ hohe Symmetrie, wobei der Abfall der höherfrequenten Flanke nur geringfügig steiler ist als der Abfall der Flanke nach niedrigeren Wellenzahlen.

Das für den Christiansen-Effekt so typische Unterschreiten der Basislinie an der steileren Flanke im Sinne einer Durchlässigkeit größer als 100% ist weder in N_2 - noch in Ar-Matrixspektren zu beobachten.

Es gibt daher unter Matrixaufnahmebedingungen keine nennenswerte Reorganisation von amorphen zu kristallinen Strukturen.

Wenn bei Bistrifluormethylpyrrol von "mehr symmetrischen" $\text{NH}\cdots 2\text{F}_3\text{C}$ -Brücken gesprochen ist, beinhaltet dies keine C_s oder gar C_{2v} -Struktur wie etwa in $\text{NH}\cdots 2\text{Cl}$ -Dimeren des Pyrrols.

Die Annahme der hochsymmetrischen $\text{NH}\cdots 2\text{F}_3\text{C}$ -Brücken dürfte im CF_3 -Derivat vermutlich auch wegen der stärker acidifizierten CH-Bindungen und wegen einer Kopplung der NH- und CH-Valenzschwingungen an CF_3 -Substituenten nicht problemlos realisierbar sein.

Eine Röntgenstrukturanalyse des 3,4-Bistrifluormethylpyrrols scheiterte an der Zersetzung des Kristalls und konnte nicht mehr wiederholt werden. Die gegenüber Dichlorpyrrol herabgesetzte Symmetrie läßt eine geringfügige Abstoßung der CF_3 -Gruppen aus der Ebene vermuten. Die geringere Härte und der gegenüber Dichlorpyrrol niedrigere Schmelzpunkt von 35°C gegenüber ca. 74°C sind ebenfalls Hinweise für einen Aufbau des kristallinen CF_3 -Produktes, bei dem keine gleichwertigen $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Brücken ausgebildet werden.

Die Annahme derartiger Brücken ergibt sich aus der komplexen Gestalt der Banden im CH- und NH-Bereich und im Bereich der Selbstassoziate, in welchen nur vor dem Tempern die offenen $\text{NH}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen dominieren. Nach stärkerem Tempern wird dagegen, in den Übersichtsaufnahmen sehr deutlich, der Bereich um 3370 cm^{-1} angehoben, und besonders im Ar-Spektrum von 3,4-Bistrifluormethylpyrrol wurden die $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Wechselwirkungen teilweise von $\text{NH}\cdots\pi$ -Dimeren abgetrennt. Die Verschiebung der NH-Valenzschwingung durch eine bzw. zwei F_3C -Substituenten ist nach der getroffenen Zuordnung stärker als bei Dichlorpyrrol, wenn sie realisierbar ist. Übersichtsaufnahmen zeigen, daß bei stärkerem Tempern asymmetrische $\text{NH}\cdots 2\text{F}_3\text{C}$ -Gabeln vor linearen dominant werden. Darüberhinaus ist eine Beteiligung von CH-Brücken in bifunktionellen Selbstassoziaten der betrachteten NH und CH-Bindungen an zwei vicinale CF_3 -Brücken sehr wahrscheinlich; und wir sind dabei, diese über die Verschiebung der $\alpha\text{-}\nu_{\text{CH}}$ unter Einbeziehung der $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}-$ und der $-\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{C}_\alpha-$ Sonden zu isolieren.

7.4.3 Bereich der heterogebundenen NH-Valenzschwingungen

7.4.3.1 NH in Heteroassoziaten mit Aceton

7.4.3.1.1 Matrixisolationsspektren (N₂)

7.4.3.1.1.1 Vorbemerkung:

Wegen des relativ niedrigen Dampfdruckes konnten, wie bei Dichlorpyrrol, von obiger Spezies keine Matrixspektren in Sandwich-Technik gefahren werden. Die Spektren wurden aus aufkondensierten Gasgemischen basierend auf der Überleitungstechnik gewonnen. Die Heteroassoziate I und II werden nachfolgend gemeinsam abgehandelt.

7.4.3.1.1.2 Spektren aus Direktaufgaben

7.4.3.1.1.2 a N₂-Gemische von Bistrifluormethylpyrrol und Aceton

In mehreren Versuchen wurden Aceton/N₂-Gemische über erwärmtes Bistrifluormethylpyrrol geleitet.

Die erste zur Auswertung geeignete Aufnahme konnte von einer Probe der Schichtdicke 30 * 10 mbarl in 63 min. erstellt werden, bei der 2.8 Torr Aceton und 837 mbar N₂ als Gemisch über Bistrifluormethylpyrrol geleitet wurden (Abb.23). Die Monomerenbanden liegen wie folgt:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(1)} \cong 3493.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}(2)} \cong 3490.8 \text{ cm}^{-1}$$

Die Übersicht zeigt einen Überschub von Aceton gegenüber dem (CF₃)₂-Pyrrol. Der Bereich der gebundenen ν_{NH} offenkettiger Dimerer und auch höherer Selbstassoziate ist gegenüber BTFMP/N₂-Spektren stark verändert. Dies ist sichtbar an der Verschiebung des Selbstassoziate-Absorptionsmaximums S bei 3310 cm⁻¹ zu einem jetzt neuen Maximum H bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{kompI.}} \cong 3237.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Heteroassoziation bewirkt also eine weitere Verschiebung um

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{od.Het.}} \cong 72.0 \text{ cm}^{-1},$$

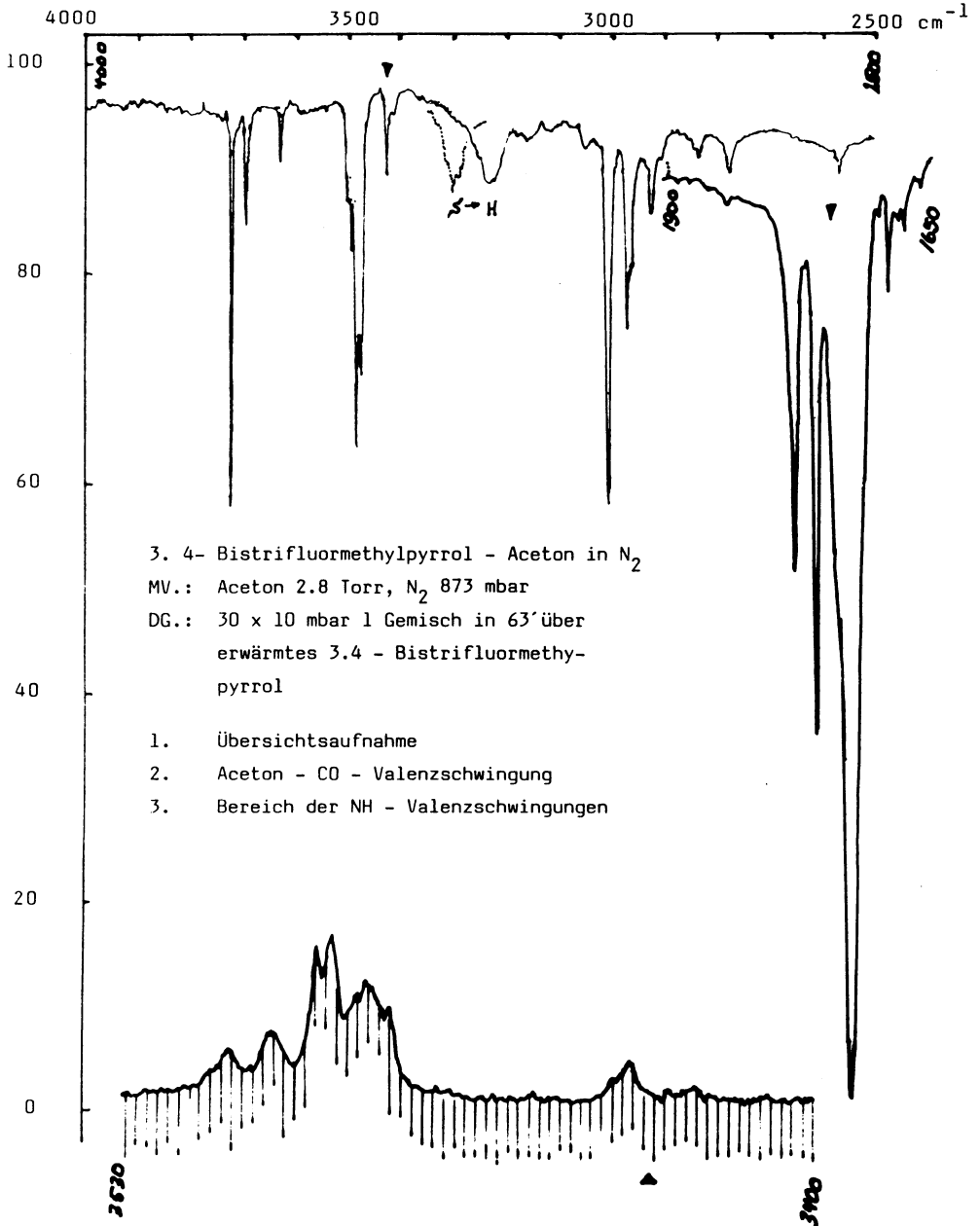
bzw. insgesamt um

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.kompI.}} \cong 256.0 \text{ cm}^{-1}$$

von einfachen und höheren Komplexen amorpher Heteroassoziate.

Die Heteroassoziation nährt sich aus dem Pool der Monomeren und der dimeren Selbstassoziate. Transmissionsaufnahmen grenzen das intensitätsschwache Gebiet: 3360 - 3280 cm⁻¹ von einem stärker absorbierenden Bereich: 3280 - 3190 cm⁻¹, wie in

Abb. 23



Übersichtsaufnahmen zu sehen ist, ab. Im schwächer absorbierenden Gebiet sollten Heteroassoziate des Typs I, daran anschließend solche des Typs II liegen.

Die Feinaufnahme läßt für die Komplexe des Typs II zunächst nur ein wenig strukturiertes Gebiet mit Maxima bei:

$$3251.8, 3248.0, 3234.5 \text{ und } 3226.3 \text{ cm}^{-1}$$

erkennen. Die Typ-I-Heteroassoziate sind mangels Intensität kaum vom Untergrund zu unterscheiden.

Die Übersicht der nicht getemperten Matrix zeigt, daß das Gebiet von Heteroassoziat I auch von jenem der offenen Dimeren teilweise durchdrungen wird. Diese gehen ihrerseits bei ca. 3330 cm^{-1} in das Gebiet der cyclischen Dimeren über. Letztere absorbieren gemäß Übersicht noch bis etwa 3320 cm^{-1} .

Nach einer Feinaufnahme, der bei 28 K und 18 Stunden getemperten Probe, sind folgende Zuordnungen und Frequenzdifferenzen relativ zum Monomeren ν_{NH} gegeben: Das 1:1 Heteroassoziat I absorbiert nach dem Tempern mit einer bereits gegenüber höheren Assoziaten benachteiligten Bande bei:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,a}} \cong 3346.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,a}} \cong 147.6 \text{ cm}^{-1}$$

Eine weitere lageverschobene Bande liegt bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,b}} \cong 3334.4 \text{ cm}^{-1}$$

Dieser entspricht die größere Frequenzabsenkung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I,b}} \cong 159.4 \text{ cm}^{-1}$$

Der Orientierungsunterschied beträgt also in N_2

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\Delta\text{Het.I}} \cong 11.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die fast verschwindenden Anteile cyclischer Dimerer im N_2 -Transmissionsübersichtsspektrum finden offenbar beim Aufweichvorgang eine Nachbildung. Ihr Maximum erscheint bei 3341 cm^{-1} . Eine weitere Lage kann nicht sicher aufgezeigt werden. Statt dessen gibt es nach höheren Wellenzahlen hin kleinere Absorptionen, unter denen die bei 3357 cm^{-1} die stärkste ist. Die betrachtete Aufnahme wurde 5-fach ordinatenverstärkt. Ist hier ein Übergangszustand $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C} \rightarrow \text{NH}\cdots\text{O}$ (Het.I) dokumentiert? Die Banden bei 3405 und 3392 cm^{-1} sind zurückgegangen.

Für das 1:1 Heteroassoziat II ist im Spektrum der nichtgetemperten Probe nur die Absorption bei 3248 cm^{-1} der Feinvermessung als repräsentativ zu bewerten. Eine genauere Übersicht ist wiederum allein aus der mit Verstärkung registrierten Temper-

probe zu erhalten. Dort sind drei Maxima, eine Schulter und ein kleineres Maximum zu sehen, das seinerseits nach tieferen Wellenzahlen hin kleine Folgeabsorptionen aufweist. Die Heteroassoziate des Typs II sind nunmehr wie folgt (mit der Hauptabsorption am Anfang) zuzuordnen:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,a}} &\cong 3247.8 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,a}} &\cong 246.0 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,b}} &\cong 3231.8 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II,b}} &\cong 262.0 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Die Aufspaltung

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\Delta\text{Het.II}} \cong 16.0 \text{ cm}^{-1}$$

ist wieder beachtlich, jedoch mit derjenigen bei Heteroassoziat I vergleichbar. Die Schulter, die oben angesprochen wurde liegt bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{sh.}} \cong 3217.0 \text{ cm}^{-1}$$

und ist eventuell einem höheren Heteroassoziat II zuzuordnen, etwa einem 1:2 Heteroassoziat, bei dem die NH-Bindung zwei Carbonylsauerstoffatome sieht. Höheren Heteroassoziaten II sind auch die vor- und nachgeschalteten kleinen, aufgepropten Absorptionen bei 3231.8, 3226.7 und 3203.9 cm^{-1} .

Was passiert mit den Heteroassoziaten, speziell den Heterodimeren bei noch härterer Temperaturbelastung der Matrix? Die Erfahrung der Änderungen im Spektrum ist wieder nahezu als exemplarisch zu bezeichnen: Die Heteroassoziate des Typs I halten der durch Temperaturerhöhungen eintretenden "Matrix-Unruhe" nicht stand. Stärkeres Tempern läßt den Bereich der Heteroassoziate des Typs I nahezu verschwinden, wohingegen der Bereich der Typ II-Heteroassoziate an Intensität gewinnt. Allerdings treten neben bimolekularen NH...OC-Heteroassoziaten zunehmend auch höhere Aggregate auf. Mono- und bifunktionell greifen in diesem "host-guest-Umgruppierungsgeschehen" auch die CF_3 -Akzeptoren konkurrierend ein.

Der zunächst durch zwei Maxima bei 3247.8 und 3231.8 cm^{-1} gut strukturierten Bereich zwischen 3270 und 3200 cm^{-1} erhält durch zusätzliches Erwärmen (10min. auf 38 K) eine unruhige Kontur mit zahlreichen kleineren Maxima, bis hin zu jenen höherer Heteroassoziate bei 3189.5 bzw. 3183.5 cm^{-1} . Entsprechend findet sich auch eine stärkere Verschiebung der Konzentrationen von kleineren zu höheren Selbstassoziaten, die nunmehr allerdings weniger leicht als die Heteroassoziate gebildet werden.

7.4.3.1.1.2 b Argon-Gemische von Bistrifluormethylpyrrol und Aceton

Es wurde ein Spektrum von Aceton/Argon ($\cong 1:296.0$) + Bistrifluormethylpyrrol bei einer Schichtdicke von 30 mbar*10l in 80 min. Aufdampfzeit erfaßt.

Auch hier fällt in Analogie zu den N_2 -Spektren eine kräftige Verschiebung des Eigenassoziationsbereiches in der Aufnahme des Gemisches auf: Selbstassoziate mit Maxima bei 3346 (S), 3326, und 3290 cm^{-1} , mit dem cyclischen Dimeren bei 3346 cm^{-1} , verschwinden aus dem entsprechenden Bereich der gebundenen ν_{NH} -Absorptionen (Abb.24). Das Hauptmaximum des Gemisches liegt jetzt für den Bereich der 1:1 heterogebundenen ν_{NH} bei 3238 cm^{-1} (H) im ungetemperten Übersichtsspektrum bzw. bei 3237.8 cm^{-1} in der Feinaufnahme.

Die Versuchsdurchführung erbrachte, weitgehend substanzabhängig, einen Niederschlag von vorwiegend dimerisierten BTMFP-Teilchen und Clustern auf dem optischen Fenster mit sich. Dennoch soll

$$\nu_{NH}^{Het.} \cong 3237.8 \text{ cm}^{-1}$$

unter Berücksichtigung aller Spektren als ein 1:1 Heteroassoziat II angenommen und nicht etwa nächst höheren Heteroassoziaten zugeordnet werden.

Ein milderer Tempervorgang (20 min. 34 K) führt denn auch zu einer feineren Strukturierung im Gesamtbereich des Assoziationsverhaltens: so werden im angesprochenen Spektrum 1:1 Heteroassoziate I intermediär mit stärkerer Intensität gefunden, und die entsprechende CO-gebundene ν_{NH} , in der Feinaufnahme des nichtgetemperten Spektrums bei 3357 cm^{-1} ist nunmehr dem 1:1 Heteroassoziat I sicher nach Feinvermessung bei

$$\begin{aligned} \nu_{NH}^{Het.I} &\cong 3356.7 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{NH}^{Het.I} &\cong 148.5 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

zuzuordnen.

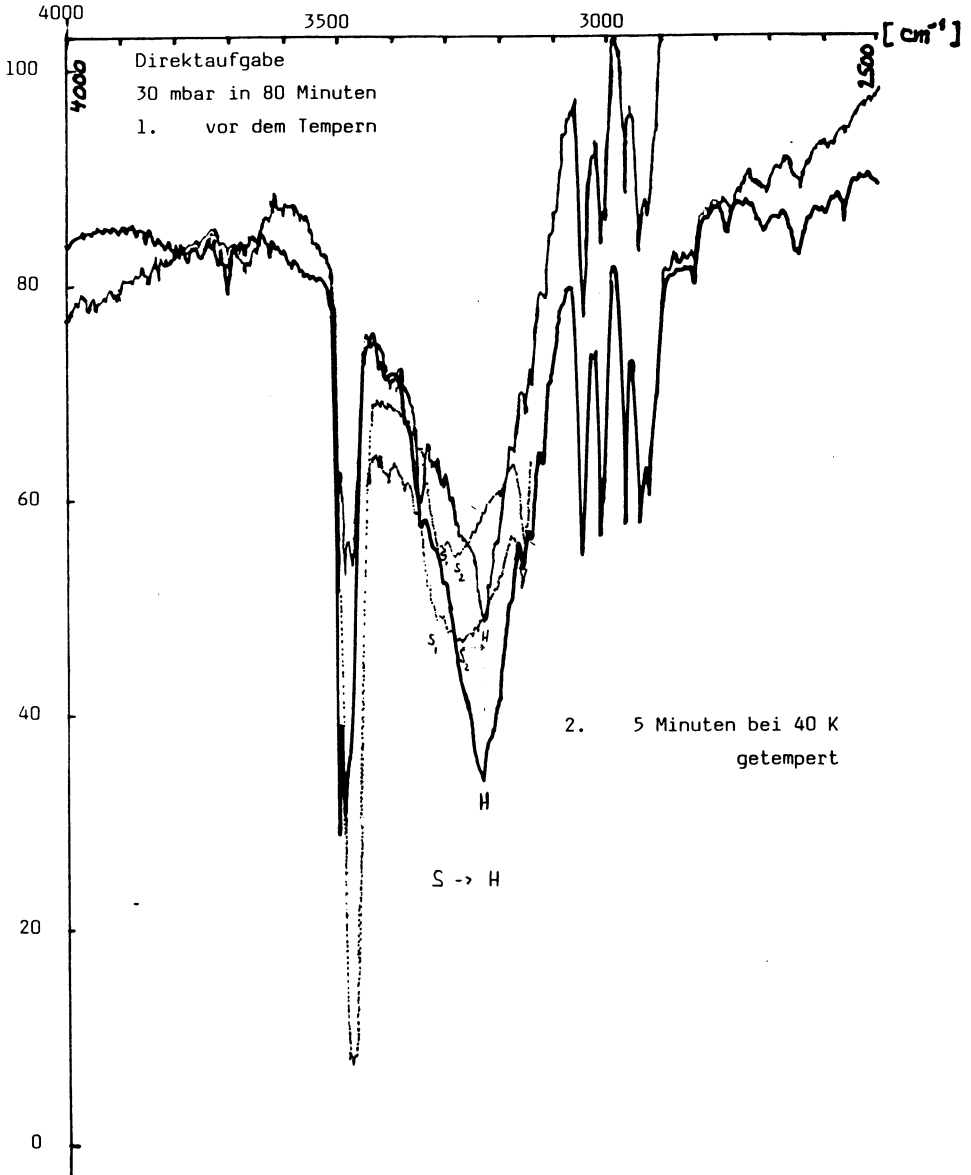
Gleichzeitig ist aber, einhergehend mit einer gewissen Entkopplung der einfachen und höheren Selbstassoziate, die Ausprägung einer Schulter mit kleineren Absorptionsmaxima zwischen 3286 und 3258 cm^{-1} zu beobachten, deren Hauptwerte sich bei 3279, 3276, 3270.3, 3267, 3262.8 und 3257 cm^{-1} finden lassen.

Der Mittelwert verschiedener Aufnahmen liegt dann bei 3268.5 cm^{-1} . Deutet sich darin bereits ein 1:1 Heteroassoziat II an? Ein schärferes Tempern (40 min. 35 K) gestattet eine Festlegung bei

$$\nu_{NH}^{Het.II} \cong 3237.8 \text{ cm}^{-1} \quad (3238.3 \text{ cm}^{-1})$$

Abb. 24

Aceton/Ar \approx 1 : 296.6 über 3.4 - Bistrifluormethylpyrrol bei 0°C



Die Verschiebung zur Monomeren ν_{NH} beträgt dann

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 267.4 \text{ cm}^{-1} \quad (267.0 \text{ cm}^{-1}).$$

Der sich anschließende intensiver absorbierende Bereich sollte höheren Heteroassoziaten ausgehend vom 1:2 Heteroassoziat II zugeordnet werden.

7.4.3.2. Zusammenfassung

Heterodimere aus Bistrifluormethylpyrrol und Aceton sind sowohl in N_2 - als auch in Argon-Matrizen in Proben nachzuweisen, die nach der Direktaufgabe der Probanden aus der Gasmischphase erzeugt wurden.

Gerade bei der letzten Spezies unter den bearbeiteten Pyrrolderivaten, fällt ein starker Übergang von Selbst- zu Heteroassoziaten auf.

Am deutlichsten zeigt hier schon die Übersicht in Transmission aufgenommen: Heterodimerisation geschieht spontan und ohne Temperrn. Der "Selbstassoziatberg" verschiebt sich, wandelt sich in einen um über 70 cm^{-1} tieferliegenden "Heteroassoziatberg" um.

Die Intensitäten sind i.a. für Feinaufnahmen in Extinktion nicht hinreichend, um Heterodimere des Typs I mit letzter Sicherheit zu fassen und sie von den Cyclo- und Isodimeren des Acetons und Pyrrols abzutrennen. Ist aus getempertem Material - und registriert in Verstärkung - eine umfassendere, exaktere Auskunft möglich? Das Experiment bestätigt die Erwartung:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,a}} \cong 3346.2 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I,b}} \cong 3334.4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,a}} \cong 3247.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II,b}} \cong 3231.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Dies sind die zu treffenden Zuordnungen für die N_2 -Einlagerungen der Probanden. Heteroassoziat I wird durch starkes Temperrn (36 K) zerstört. Neben Heterodimeren II werden komplexere Assoziate ausgebildet.

Die Erzeugung der Ar-Matrizen gestaltete sich etwas schwieriger, weil ein beachtlicher Anteil aus der Gasphase als Selbstassoziat überging. Dennoch gibt es für Heteroassoziat I den guten Beleg einer relativen Stabilität auch über längere Temperzeiten hinweg: Wird z.B. (20 min. 34 K und 40 min. 35 K). erwärmt und der erreichte Zustand eingefroren, so ist:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 3356.7 \text{ cm}^{-1}.$$

Diese Bande ist in Argon um

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}} \cong 148.5 \text{ cm}^{-1}$$

relativ zur $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ verschoben.

Eine zweite Lage ist vermutlich unter den Absorptionen überschüssiger offener $\text{NH}\cdots\pi$ -Dimerer verborgen.

Die Hauptbande von Heteroassoziat II absorbiert in Argon bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 3237.8 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II}} \cong 267.4 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Heteroassoziate II beanspruchen ein breiteres Gebiet kleinerer Maxima, die einer ausladenden Schulter um 3270 cm^{-1} - nach höheren Wellenzahlen fallend - aufgepropft sind. Für den um 3268 cm^{-1} gelegenen "stabilen" $\text{Het.I} \longrightarrow \text{Het.II}$ - Übergangsbereich, der zunächst in der Argon-Matrix als Het.II betrachtet wurde, ergibt sich gemittelt:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.U1}} \cong 3268.5 \text{ cm}^{-1},$$

während weitere Lagen bei:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.U2}} \cong 3257.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.U3}} \cong 3249.7 \text{ cm}^{-1}$$

und darunter: 3247.3 , sowie 3214.2 cm^{-1} in den Bereich des stabileren Heteroassoziate II und komplexer gebundener ν_{NH} überleiten. Hierbei spielt auch die Ablösung der $\text{NH}\cdots\text{CF}_3$ durch die $\text{NH}\cdots\text{OC}$ eine Rolle. Dies ist ein Prozeß, der gegenwärtig einer intensiveren Erforschung nicht zugänglich ist. Des weiteren spielen $\text{CH}\cdots\text{OC}$ - und $\text{CH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Wechselwirkungen im Assoziationsverhalten von 3,4-Bistrifluormethylpyrrol eine noch nicht voll überschaubare Rolle, weshalb die Spektren zur Zeit nicht abschließend und sicher diskutiert werden können.

7.5 Spezielle Spektren und Untersuchungsbereiche

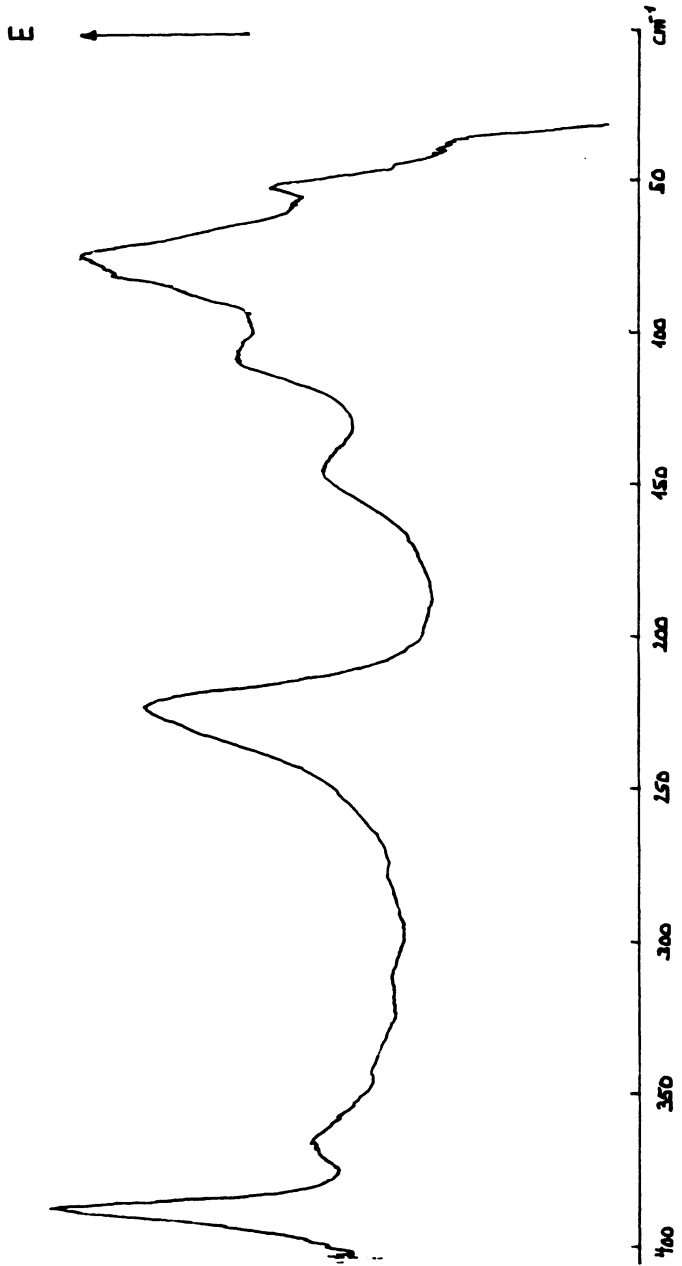
7.5.1 FIR - Spektren (Abb.25-30)

Es sollen nur einige Beispiele zur Erläuterung herangezogen werden. Gemessen wurde von 400 bis ca. 20 cm^{-1} . Von den grundsätzlichen Schwierigkeiten brauchbare Aussagen aus dem genannten Bereich zu erhalten, sind hier besonders zu nennen:

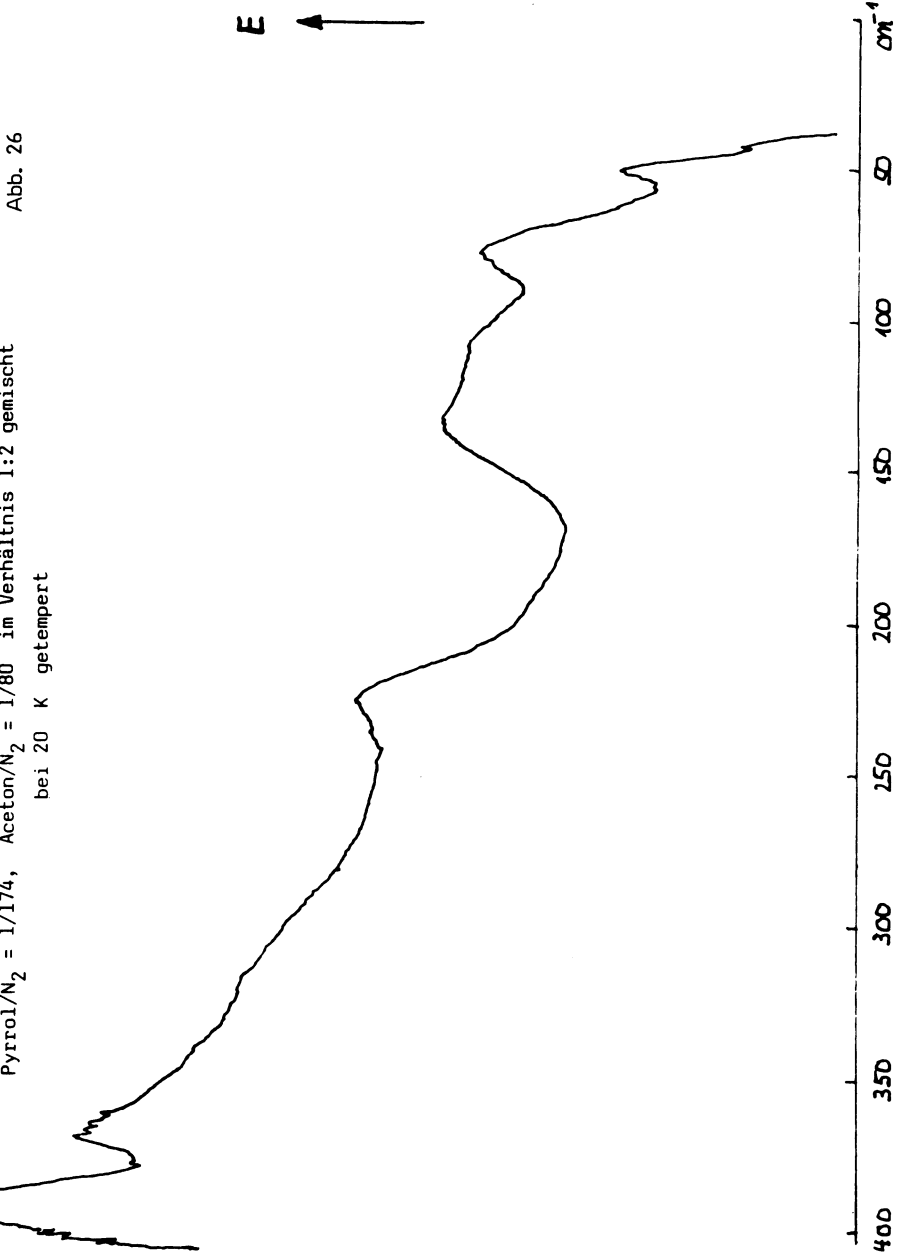
1. die geringe Intensität der Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zu den meisten Absorptionen im IR. Dieser Sachverhalt erzwingt den Übergang zu wesentlich höhere Konzentrationen. Dennoch werden Bewegungen innerer Brückenkoordinaten unter Winkeländerungen nicht gesehen, oder sie treten infolge Überlagerung durch andere Banden nur andeutungsweise als Schultern auf.
2. Ein weiteres Charakteristikum ist die Breite der Banden selbst und das undeutliche Hervortreten der Schultern. Hierdurch können einige Absorptionen nur mit mäßiger Genauigkeit zugeordnet werden.
3. Die Substituentenabhängigkeit der Frequenzen $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}(x)$, ($x \hat{=}$ Substituent), in Heteroassoziatbanden ist gering. Dabei ist nur der stabilere Bindungstyp der Heteroassoziat II festzustellen. Die so begehrte Information über die Umwandlung der Brücken vom Typ I in Typ II ist also mit aus FIR-Messungen aus Experimenten dieser Arbeit nicht zu gewinnen. Die Bildung des Typs II wird durch hohe Konzentrationen, starkes und auch längeres Tempern begünstigt.
4. Die hohen Konzentrationen von Aceton und dem jeweiligen Pyrrol geben Anlaß im Spektrum auch $\text{H}\cdots\pi$ -Absorptionen zu berücksichtigen. So wurde z.B. von M. Lorenzelli und A. Alemagna⁷⁹ die Absorption bei 110 cm^{-1} der vertikalen $\text{NH}\cdots\pi$ -Brücken-Valenzschwingung der offenkettigen Pyrrols zugeordnet. Es konnte allerdings bei den hier durchgeführten Untersuchungen $\nu_{\text{N}\cdots\pi}$ nicht eindeutig gesehen werden. Bei Pyrrol-Aceton wurden alternierende N_2 -Matrixschichten und auch homogene Gemische in N_2 untersucht.

3.4-Dichlorpyrrol-Aceton-FIR- N_2 -Matrix-Spektren wurden durch Überleiten von Aceton- N_2 -Mischungen über erwärmtes kristallines Dichlorpyrrol erzeugt. Letzteres wurde unmittelbar vor der Einlaßkanüle in einem Mischkolben eingebracht. Durch diese Anordnung waren zusätzliche Dichtungsprobleme gegeben, insbesondere was den Ausschluß von H_2O betrifft, das im FIR erheblich stört. Es wurden FIR- und FIR-Differenzspektren aufgenommen. Folgende Banden sind z.B. im Pyrrol-Aceton-FIR-Spektrum zu beobachten:

FIR - Spektrum eines Gemisches Aceton/Pyrrrol in N_2 - Matrix
Pyrrrol/ N_2 = 1/174, Aceton/ N_2 = 1/80 im Verhältnis 1:2 gemischt



FIR - Spektrum eines Gemisches Aceton/Pyrrrol in N_2 - Matrix
Pyrrrol/ N_2 = 1/174, Aceton/ N_2 = 1/80 im Verhältnis 1:2 gemischt
bei 20 K getempert



Pyrrrol - Aceton
Differenzspektrum

Abb. 27

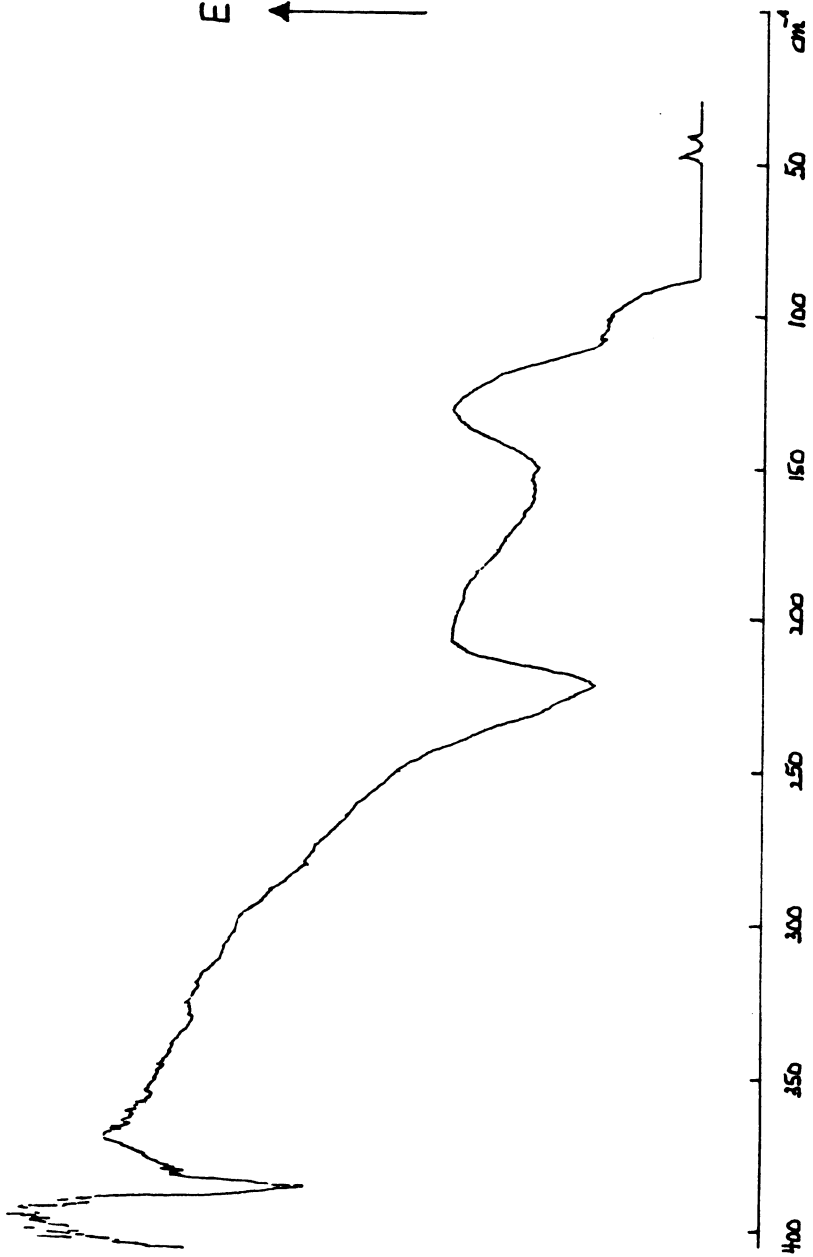


Abb. 28

FIR - Spektrum eines Gemisches Aceton/3.4 - Dichlorpyrrol in N_2 - Matrix
4 Schichten: Aceton/ N_2 = 1/80 und N_2 über 3.4 - Dichlorpyrrol geleitet

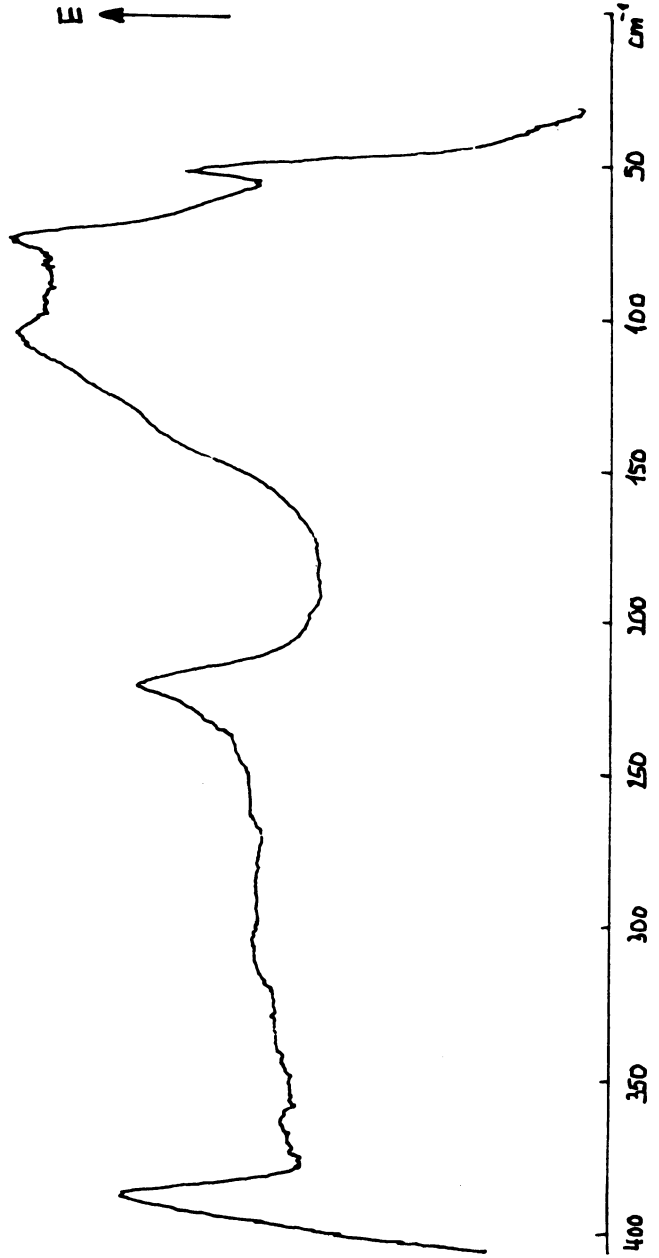


Abb. 29
FIR - Spektrum eines Gemisches Aceton/3.4 - Dichlorpyrrol in N₂ - Matrix
4 Schichten: Aceton/N₂ = 1/80 N₂ über 3.4 - Dichlorpyrrol geleitet
bei 24 K getempert

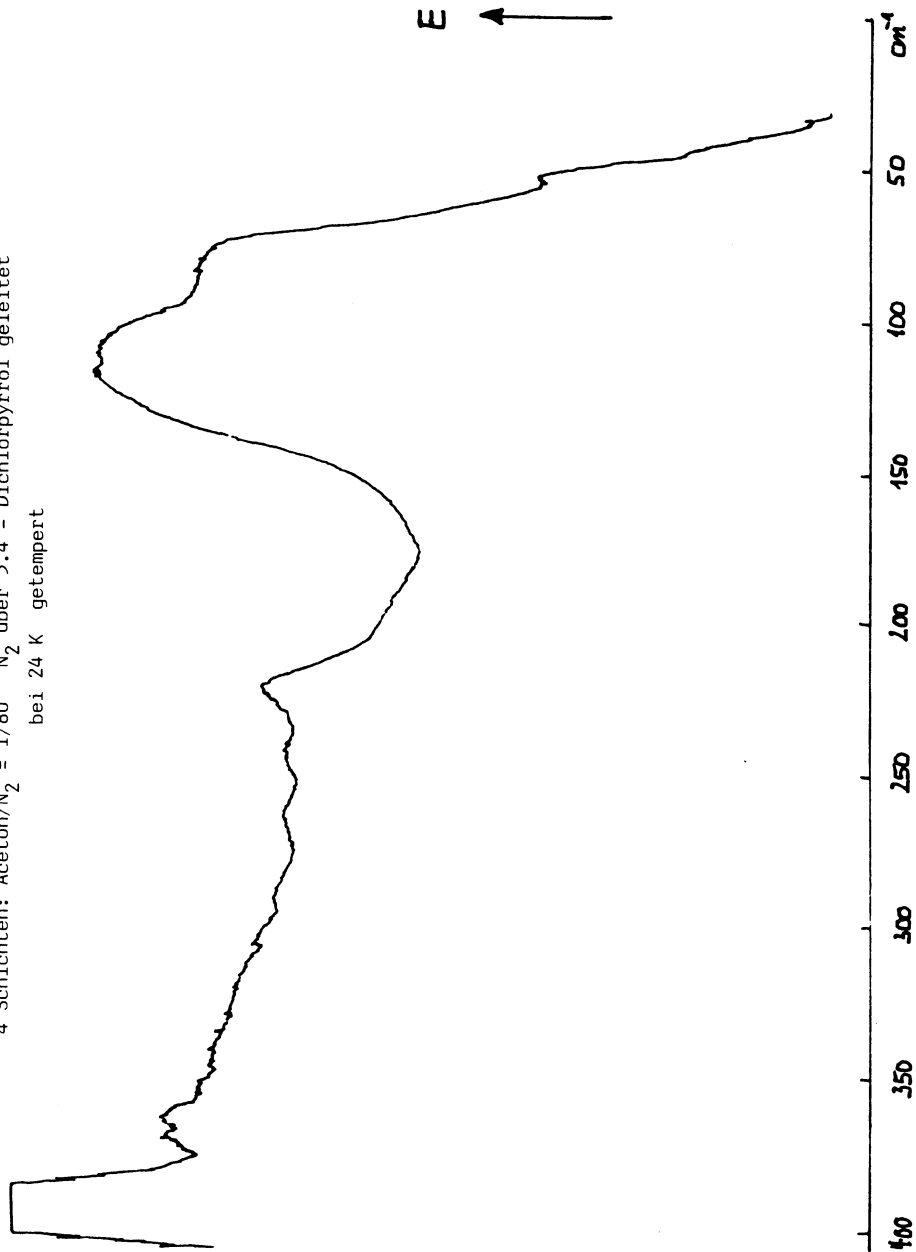
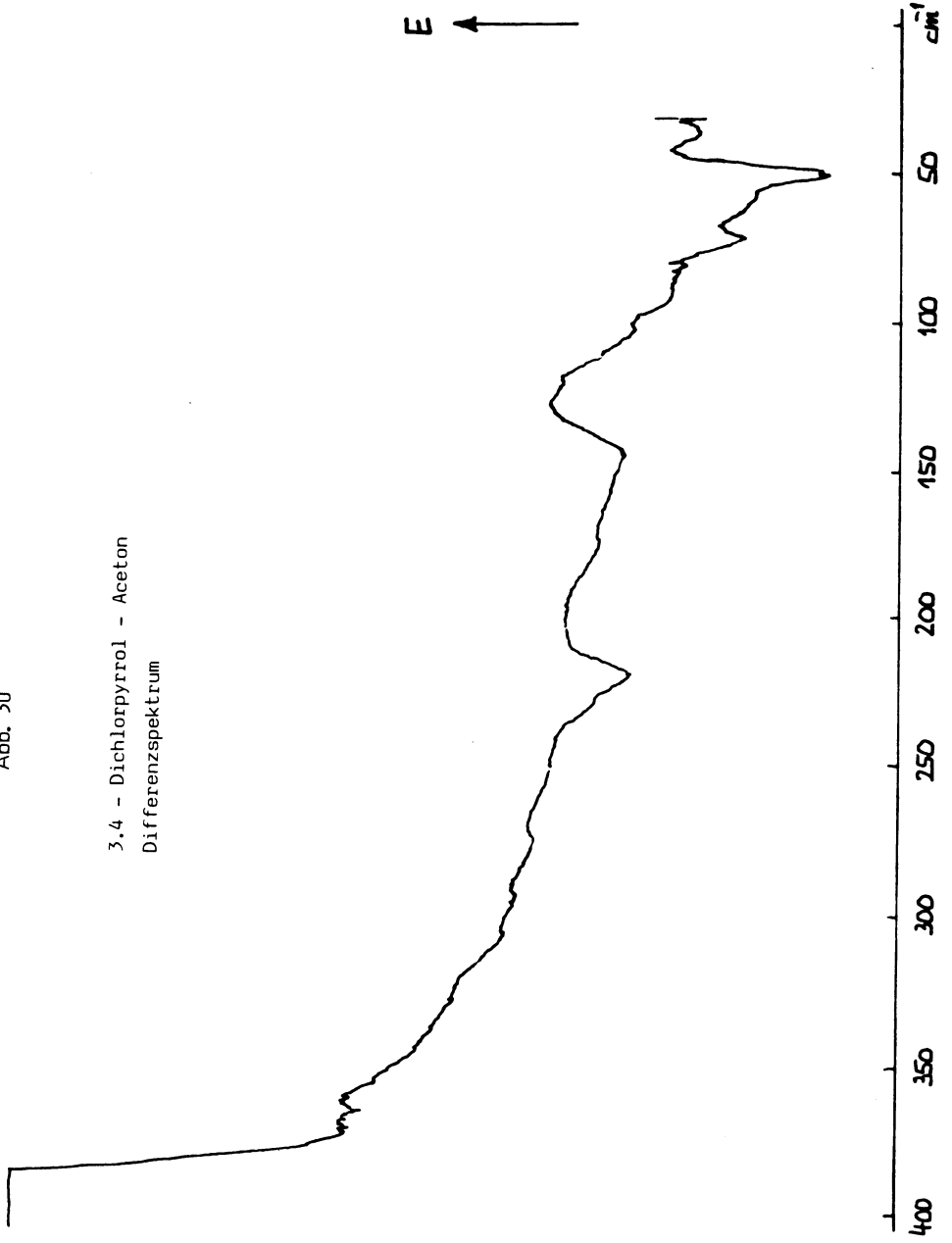


Abb. 30

3.4 - Dichlorpyrrol - Aceton
Differenzspektrum



Aceton: $\nu_{\text{CO}}^{\text{oop}} \cong$	384 cm^{-1}		
H_2O dimer ⁸⁰	243 cm^{-1}	Schulter	intensiv
H_2O monomer ⁸⁰	219 cm^{-1}		intensiv - breit
H_2O monomer ⁸⁰	143 cm^{-1}		weniger intensiv, breit
Aceton $\tau_{\text{CH}_3} \sim$	106 cm^{-1}	(Methylgruppen-Torsionschwingung etwas intensiver)	
N_2	73 cm^{-1}		intensiv
N_2	50 cm^{-1}		weniger intensiv.

Die beiden letzteren scharfen Absorptionen stellen Gitterschwingungen von N_2 -Molekülen in verschiedenen Anordnungen dar.

Die $\text{H}\cdots\text{O}$ -Brücke ist allenfalls als schwach ausgeprägte Schulter bei 131 cm^{-1} zu sehen. Sie kommt deutlich als breiter Buckel nach dem Tempern heraus. Sie ist besonders gut als "Negativ-Bande" im Differenzspektrum "getempert-ungetempert" zu sehen.

$$\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}^{\text{P}} \cong 131 \text{ cm}^{-1}.$$

Auch bei 3.4-Dichlorpyrrol kommt die Absorption für die $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ zunächst als Schulter um 130 cm^{-1} heraus. Daran schließt sich eine weitere Schulter bei ca. 117 cm^{-1} an. Beide Schultern sind von der höherfrequenten Flanke der CH_3 -Torsionsfrequenz bei 106 cm^{-1} nur schwach abgesetzt. Das ausgefrorene Material ist bei der ersten Betrachtung noch nicht getempert. Beim Tempern der Probe nimmt die Schulter bei 117 cm^{-1} an Intensität deutlich zu, und es bildet sich ein Maximum bei 118 cm^{-1} neben der Absorption von τ_{CH} (106 cm^{-1}) aus, also neben der Methylgruppen-Torsionsschwingung. Die Schulter bei 130 cm^{-1} wird nunmehr undeutlich, da sie in einen intensiven konvexen Buckel übergeht.

Das Differenzspektrum liefert die $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ bei ca. 127 cm^{-1} als "negative Absorption" neben einer weiteren bei 118 cm^{-1} . Gemittelt ergibt sich aus den Spektren

$$\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}^{\text{DCIP}} \cong 129 \text{ cm}^{-1}$$

Die Bande bei 119 cm^{-1} kommt in den anderen Spektren nicht vor. Sie mag der Bewegung des Wasserstoffs an die Cl-Substituenten entsprechen:

$$\nu_{\text{H}\cdots\text{Cl}} \cong 119 \text{ cm}^{-1}$$

Aus den Messungen im FIR-Bereich ergeben sich insgesamt folgende Zuordnungen:

	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{Cl}$	$-\text{CF}_3$	
ν_{b}	123	131	129	121.5	$[\text{cm}^{-1}]$

Die ν_b sind hier die "Brückenfrequenzen" $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}^{\text{Het. II}}$ im FIR-Bereich.

7.5.2 Der Ring-CH-Bereich: Gasspektren

Unter dem Ring-CH-Bereich ist hier einerseits das Absorptionsgebiet der ν_{CH} α -ständiger Protonen zu verstehen, die speziell bei Pyrrol nicht ohne weiteres von den β - ν_{CH} und den asymmetrischen Bewegungen der 2,4- bzw. 3,5- ständigen CH-Bindungen im Bereich der Valenzschwingungen abgetrennt werden können. Andererseits ist hierunter auch die Summe aller C-H-Valenzschwingungen zu verstehen, die 1. durch $\text{NH}\cdots\pi$ -Bindungsbildung in Dimeren bzw. Oligomeren, 2. durch intramolekulare Wechselwirkung der α -CH mit Substituenten (-Cl, $-\text{CF}_3$) und 3. durch intermolekulare "Acidifizierung" der Substituenten benachbarter Teilchen nach tieferen Wellenzahlen verschoben sind.

3,4-Dimethylpyrrol:

Feinmessungen in Extinktion von Spektren in der 21m-Zelle zeigen für 3,4-Dimethylpyrrol ein Überlappen des Bereiches der ν_{CH} α -ständiger Protonen mit dem sehr viel intensiveren Bereich der Methylprotonen-Valenzschwingungen. Die Absorptionen aller α - ν_{CH} von monomeren und $\text{NH}\cdots\pi$ -gebundenen Dimeren überlagern den gegen 3050 cm^{-1} intensitätsmäßig verschwindenden $-\text{CH}_3$ -Valenzschwingungsbereich. Der α -CH-Valenzbereich absorbiert danach mit geringer Intensität bei $\nu_{\text{CH}} \cong \underline{3138.0}$, $\underline{3101.5}$, $\underline{3083.0}$, 3056.3 , 3046.7 , $\underline{3032.0}$, $\underline{3016.0}$ [cm^{-1}] Die unterstrichenen Absorptionen sind besonders in Übersichtsspektren (Transmission) deutlich.

$$\nu_{\alpha\text{-CH}} \cong 3138.0\text{ cm}^{-1}.$$

In der Anzahl der eingegebenen Bandenmaxima kommt zum Ausdruck, daß die ν_{CH} α -ständiger Protonen bezüglich einer $\text{NH}\cdots\pi$ -Dimerisierung sensitiv ist und erwartungsgemäß nach tieferen Wellenzahlen "rutscht", wenn derartige Komplexbildungen stattfinden.

Die Methylprotonen haben im Valenzschwingungsbereich des gasförmigen 3,4-Dimethylpyrrols ihre Hauptmaxima bei 2970.7 , 2947.2 cm^{-1} und eine breite Bande mit einem Maximum geringerer Intensität bei 2884 cm^{-1} .

Die höchstgelegene α - ν_{CH} -Absorption liegt tiefer als die höchstgelegene ν_{CH} in Pyrrol. Dies ist zunächst schwer verständlich, weil Methylgruppen mit einem +J und +M-Effekt

die π -Elektronenringdichte verstärken. Dieser Befund läßt vermuten, daß im Pyrrol-Monomeren die β -ständigen C-H-Bindungen etwas stärker als die α -ständigen C-H-Bindungen sind. Ferner muß dort mit einer Kopplung der CH-Streckschwingungen in α - und β -Stellung gerechnet werden.

Pyrrol:

Hier ergeben verschiedene Aufnahmen ν_{CH} :

$$\nu_{\text{CH}} = 3145.8, 3126.7, 3138.3 \text{ und } 3119.2 \text{ cm}^{-1}.$$

3.4-Dichlorpyrrol:

Das Übersichtsspektrum zeigt außer den eigentlichen Absorptionen der ν_{CH} weitere deutliche Maxima mittlerer Intensität (Transmission) bei

$$2972, 2949 \text{ und } 2882 \text{ cm}^{-1} \text{ bzw.}$$

$$2970.0 \text{ und } 2949.2 \text{ cm}^{-1}$$

feinvermessen. Die Absorption um 2882.0 cm^{-1} wurde dabei nicht aufgenommen. Darüberhinaus sind sehr schwache Absorptionen bei 3158 und 3080 cm^{-1} zusehen, die in der Feinmessung des Gasspektrums nicht auffallen.

Bistrifluormethylpyrrol zeigt im CH-Bereich bezüglich Absorptionen und Bandenkonturen komplexe Verhältnisse. Bei einer geringeren Konzentration längs 11.25 m Weglänge fallen zunächst zwei deutlich bei ca. 3055 cm^{-1} getrennte Absorptionsbereiche mittelschwacher Intensität und beachtlicher Halbwertsbreite ($> 100 \text{ cm}^{-1}$) aber auch relativ deutlichen Maxima bei ν_{CH} 3153 und 2963 cm^{-1} auf. Bis auf zwei schwächere Absorptionen bei ca. 3118 und 3008 cm^{-1} ist dann nur noch eine wenig ausgeprägte Schulter bei ca. 2908 cm^{-1} zu sehen.

Wird die Konzentration bei einer Weglänge von 11.25 cm^{-1} verdoppelt, werden beide Bereiche, insbesondere das tieferliegende Gebiet erheblich strukturiert. Das die beiden Gebiete trennende Zwischenminimum liegt jetzt bei ca. 3054 cm^{-1} . Folgende mittelstarke Maxima treten auf: 1.Gebiet: $3160, 3112 \text{ cm}^{-1}$. 2.Gebiet: etwas schwächer $3020, 2963, 2905, 2868$ und 2774 cm^{-1} . Ab 2868 cm^{-1} fällt die Gesamtintensität stark ab. Der zweite Bereich spricht mit seiner ungewöhnlichen Bandenkontur für starke intramolekulare Wechselwirkungen im Bereich der α - ν_{CH} . Eine Feinmessung des Bereiches wurde für diesen Bereich der Gasphase nicht durchgeführt.

7.5.3 Der Ring-CH-Bereich: Kristallspektren und Matrix

Für 3.4-Dimethylpyrrol sind Intensitäten bei

$$\nu_{\text{CH}} \cong 3115.0, 3083.0, 3075.5 \text{ cm}^{-1},$$

sowie sehr schwache Absorptionen bei 3041 und 3015.5 cm^{-1} festzustellen.

Kristallines Pyrrol wurde hier nicht untersucht. Lautiè und Novak⁶³ geben an:

$$\nu_{\text{CH}} \cong 3129 \text{ und } 3113 \text{ cm}^{-1}.$$

Danach liegen die ν_{CH} -Banden auch hier höher als in 3.4-Dimethylpyrrol.

3.4-Dichlorpyrrol zeigt zwei stark auseinanderklaffende Absorptionsgruppen:

$$\nu_{\text{CH}} \cong 3135(\text{s}) \text{ und } 2948 (\text{mw}) \text{ cm}^{-1}$$

im Übersichtsspektrum des KJ-Preßlings. Die erste Absorption ist stark und scharf, die zweite mittelschwach und von flankierenden Absorptionen geringerer Intensität bei 3017, 2908(vw), 2920(mw) und 2848(w) umgeben.

Warum ist die starke ν_{CH} nur im Pressling bei 3135 cm^{-1} zusehen, nicht aber in der Gasphase? Warum treten im Gasspektrum nur nennenswerte Intensitäten um 2970 und 2949 cm^{-1} auf? Das Maximum der CH-Valenzschwingung liegt im Tieftemperatur-Kristallspektrum bei 3141.0 cm^{-1} (Feinvermessung in Transmission).

Von Bistrifluormethylpyrrol existiert bislang kein Kristallspektrum. Für den CH-Bereich dieser Substanz läßt sich jedoch ein Spektrum vergleichsweise dem des DCIP-Preßlings prognostizieren, jedoch noch etwas komplexer. Dafür sprechen insbesondere auch Argon-Matrixaufnahmen der Substanz.

N₂-Matrix:

3.4-Dimethylpyrrol zeigt hier zwei Banden im Bereich der α -CH, die nur in Übersicht (Transmission) aufgenommen wurden.

Sie liegen bei ca. 3132 und 3089 cm^{-1} und haben eine nur geringe Intensität. Der α -CH Bereich kommt nur bei hohen Konzentrationen von Dimethylpyrrol in N₂ deutlicher zum Vorschein.

Pyrrrol absorbiert mit α - und β -ständigen CH-Bindungen in Extinktionsfeinaufnahmen bei 3126, 3109 cm^{-1} einerseits schwach bis mittelstark. Weitere sehr schwache Banden liegen bei 3069.5 und 3065 cm^{-1} .

Eine äußerst schwache Absorption ist auch der ersteren Bande bei 3135 cm^{-1} vorgelagert.

3,4-Dichlorpyrrrol: Übersichtsspektren (Transmission) zeigen komplexe Verhältnisse: Die Hauptbande liegt bei ca. 3147 cm^{-1} . Sie ist stark strukturiert.

Die nächststärkere Absorption folgt bei etwa 2962 cm^{-1} . Dazwischen liegen sehr schwache Banden um 3072 und 3028 cm^{-1} . Der Bande bei 2962 cm^{-1} folgt nochmals eine schwächere Absorption mit dem Maximum bei ca. 2913 cm^{-1} .

3,4-Bistrifluormethylpyrrrol: Hier finden sich einerseits zwei Gruppen mittelschwacher Intensität mit scharfen Maxima bei (Feinvermessung)

$$\nu_{\text{CH}} \cong 3159.8 \text{ cm}^{-1}$$

und vorgelagerten Satelliten vergleichbarer Intensität und größerer Breite bei 3178.3 und 3168.8 cm^{-1} . Nachfolgend liegt bei 3152.0 cm^{-1} eine schwache Absorption. Die Bande bei

$$\nu_{\text{CH}} \cong 3133.0 \text{ cm}^{-1} \text{ (mw)}$$

entspricht der Lage des Hauptmaximums im anschließenden Bereich, der auf breitem mittelschwachem Fuß Folgeabsorptionen bei 3124.1 und 3120.6 cm^{-1} ausweist. Andererseits kommen auch hier tieferliegende Absorptionen vor, wie z.B.:

$$\nu \cong 3032.5 \text{ cm}^{-1}$$

mit Satelliten beiderseits (mittelschwacher Komplex), und außerdem eine weitere Bande bei

$$\nu \cong 2982.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Fortsetzung folgt in der Übersicht: Die Absorption bei

$$\nu \cong 2914.0 \text{ cm}^{-1}$$

bildet ein schwächeres, sehr scharfes Maximum mit Begleitintensitäten höherer und niedrigerer Frequenzen. Die letzte Teilbande des "CH-Bereichs" in Übersicht liegt bei

$$\nu \cong 2868.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei der hier notierten Bandenzahl spielen Assoziatbildungen und auch Lageeffekte eine nicht überschaubare Rolle. Intensitätsverhältnisse und Lagephänomene können hier kaum noch korrekt diskutiert werden. Folgende Aspekte sollten aber bei der Betrachtung des ν_{CH} -Bereiches bedacht werden:

Die Gasphase ist nicht frei von Selbstassoziaten. Bei Monomeren spielen Kräfte, die zu einer unerwarteten tiefen Absorption unterhalb der erwarteten ν_{CH} -Banden führen offensichtlich jedoch nur bei Substituenten $-\text{Cl}$ und $-\text{CF}_3$ eine größere Rolle, nämlich in Form einer zusätzlichen intramolekularen $-\text{H}\cdots\text{Halogen}$ -Wechselwirkung von der die ν_{CH} betroffen sind.

Unter diesen Aspekten ist der Unterschied im mesomeren Substituenteneffekt bei $-\text{Cl}$ und $-\text{CF}_3$ besonders deutlich. $-\text{M}$ und $-\text{I}$ -Effekte ziehen die π -Elektronen einerseits am stärksten gegen die α -C-Atome, wo die ν_{CH} heraufgesetzt wird. Andererseits ist ungeachtet intermolekularer $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Brücken im Kristall die ν_{CH} wegen des $+\text{M}$ -Effektes von $-\text{Cl}$ höher als bei Pyrrol und DMP. Acidifizierungen unterschiedlichen Grades, von denen die ν_{CH} der α -CH-Bindungen betroffen sind, entstehen durch Bewegungen der C-Cl- und C- CF_3 -Substituenten in unmittelbarer Nähe zur vicinalen α -CH-Bindung. Isolierte Monomere geben daher andere Aussagen über die Lage der α -CH-Valenzschwingungen als Molekeln in Matrices und erst recht im Kristall, wo weitere Wechselwirkungen Einfluß auf die Bindungsstärke der CH nehmen können. Absorptionen, Intensitätsverhältnisse und Bandenkonturen im Bereich der α - ν_{CH} vermitteln also aus Spektren verschiedener Zustände den Eindruck komplexer Vorgänge, die bereits intramolekular stattfinden, darüberhinaus aber vom isolierten zum assoziierten Molekül weiter zunehmen. Der Bereich der $\nu_{\text{CH}}(\alpha)$ deutet halogen-substituenten-bedingte Nachbargruppeneffekte im IR-Spektrum an.

So gesehen zeigen die Transmissions-Übersichtsaufnahmen von 3.4-Dichlorpyrrol (N_2) und 3.4-Bistrifluormethylpyrrol (N_2) Ähnlichkeiten im ν_{CH} -Bereich.

7.5.4 Die δ_{NH} -Deformation

Gerüst- und Deformationsschwingungen sind für Pyrrol und seine 3.4-substituierten Derivate, sowie auch für Aceton im Bereich von $1600 - 220 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Die NH-Deformationsschwingungen sind stark mit Ringschwingungen gekoppelt. Es treten also ganz im Gegensatz zu den Absorptionen der $\text{C}=\text{O}$ die in-plane - und out-of-plane Deformationen, in welche die NH-Bindung involviert ist weniger eindeutig auf, was die Verteilung der potentiellen Energie im Rahmen von Normalkoordinatenanalysen bestätigt.

Bei den 3,4-symmetrischen Pyrrolen gehen höhere Anteile der NH-Deformationsschwingung auch in folgende Absorptionen ein:

3,4-Dimethylpyrrol:	1436 cm ⁻¹
	1233 cm ⁻¹
	1102 cm ⁻¹
Pyrrol:	1421 cm ⁻¹
	1289 cm ⁻¹
	1137 cm ⁻¹
3,4-Dichlorpyrrol:	1454 cm ⁻¹
	1358 cm ⁻¹
	1210 cm ⁻¹
3,4-Bistrifluormethylpyrrol:	1457 cm ⁻¹
	1232 cm ⁻¹
	1126 cm ⁻¹

7.5.5 Die CO-Valenzschwingung und die CCO-Deformation im Komplex

In der Gasphase liegt die C=O-Valenzschwingung von Aceton bei 1731 cm⁻¹. Dagegen absorbiert das monomere Aceton in der N₂-Matrix entsprechend einer ν_{CO} von 1723 cm⁻¹. Der Verschiebung durch Assoziation entspricht eine Erniedrigung der ν_{CO} von Aceton-Monomeren. Sie beträgt nach unseren Zuordnungen beim 1:1 Dimethylpyrrol-Aceton Komplex 2,3 cm⁻¹, beim 1:1 Pyrrol-Aceton Komplex 4 cm⁻¹ und beim 1:1 Dichlorpyrrol-Aceton Komplex 3,5 cm⁻¹. Da die Unterschiede in den Frequenzverschiebungen sehr klein sind und die CO-Valenzschwingungen der 1:1 Assoziate von 1720,3, 1719 und 1719,5 cm⁻¹ relativ breit absorbieren, da weiterhin bei vorsichtigem Tempern, insbesondere im ν_{CO} -Bereich der 3,4-Dimethyl- und 3,4-Dichlorpyrrol-Aceton-Addukte Absorptionen weiterer Assoziate auffallen, kann eine Systematik in der Abhängigkeit der gebundenen CO-Valenzschwingung von den Substituenten in der 3,4-Stellung des Pyrrols nicht erkannt werden.

Nachfolgend werden einige Beobachtungen am Verhalten der ν_{CO} Absorptionen diverser Matrizen zusammengestellt, die Aussagen über die relative Wirkung der C=O...NH-Bindung in der ν_{CO} zumindest qualitativer Art gestatten: Die Ausbildung der H-Brücke bewirkt bei der ebenen Aceton-CO-Deformationsschwingung eine Verschiebung von $\Delta\nu = 10 \text{ cm}^{-1}$. Auch die nicht-ebene CO-Deformationsschwingung ist mit einer Erhö-

hung von $\Delta\nu \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ noch stark betroffen. Der Einfluß der Substituenten des Pyrrol auf die Frequenzverschiebung infolge Assoziation läßt auch bei Deformationsschwingungen unter Beteiligung der CO-Bindung keinen systematischen Gang erkennen.

3.4 Dimethylpyrrol ~ Aceton: $\nu(\text{CO})$

1. Bei der nicht getemperten Probe finden wir eine starke Absorption bei 1723.4 cm^{-1} und eine noch stärkere bei 1716.5 cm^{-1} . Da praktisch keines der hygroskopischen Pyrrole mit Aceton, auch wegen Dichtungsschwierigkeiten ganz wasserfrei gemessen werden konnte, muß angenommen werden, daß an der kräftigen zweiten Bande eine $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ oder eine Hydratbildung beteiligt ist. Eine stärkere Spreizung zwischen 1722 und 1719 cm^{-1} zeigt dagegen geringfügige Änderungen im Absorptionsverhalten, die schon bei der nichtgetemperten Bande den Einfluß der ν_{NH} auf die ν_{CO} als wahrscheinlich erscheinen lassen und zwar bei 1720.7 und 1719.8 cm^{-1} , was Verschiebungen von 2.7 und 3.6 cm^{-1} entspräche.
2. Das starke Tempern der Probe verschiebt die Hauptabsorptionen nach niedrigen und höheren Wellenzahlen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Deutlicher treten die dazwischenliegenden Absorptionen hervor, die bei Hochauflösung vorwiegend um 1719.6 cm^{-1} liegen. Die Absorptionen bei 1720.3 , 1719.6 , 1718.8 und 1716.2 cm^{-1} zeigen, daß die ν_{CO} in verschiedenartigen Wechselwirkungen mit sich selbst und mit 3.4-DMP beteiligt ist, die beim Tempern zuungunsten der freien ν_{CO} -Intensität zunehmen.

Pyrrol ~ Aceton: $\nu(\text{CO})$

1. Die nichtgetemperte Probe in Sandwich-Anordnung $\text{N}_2 \sim \text{Aceton} + \text{N}_2 \sim \text{Pyrrol}$ absorbiert kräftig bei 1723.4 cm^{-1} . Bei 1717 cm^{-1} dürfte u.a. ein $\text{Aceton} \sim \text{H}_2\text{O}$ -Komplex liegen.
2. Starkes Tempern der Probe führt zu einer Aufspaltung in folgende drei Komponenten nahezu gleicher Intensität: 1723.3 , 1719.5 und 1717.3 cm^{-1} . Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann also eine Verschiebung von $\sim 3.8 \text{ cm}^{-1}$ gegenüber " ν_{CO} " frei konstatiert werden, die auf eine $\text{C}=\text{O}\cdots\text{HN}$ -Bildung schließen läßt. Diese steht sichtbar in Konkurrenz zu einer wie immer gearteten Hydratisierung der CO-Bindung des Acetons. Sie konkurriert auch mit der Grundschiwingung des cyclisch-dimerisierten Acetons $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd}}$.

3.4 Dichlorpyrrol ~ Acteon $\nu(\text{CO})$ (Abb.31)

1. Bei 1723.5 cm^{-1} liegt die freie ν_{CO} . Der H_2O -Komplex mit Aceton macht vermutlich den Hauptanteil der Absorption bei 1716.8 cm^{-1} . Die Intensitäten können bei verschiedenen Proben für beide Absorptionen stark variieren, selbst bei nahezu gleichen H_2O -Anteilen.
2. Eine etwas stärker getemperte Bande zeigt bei Hochauflösung eine Aufspaltung in 1722.7 und 1717.1 cm^{-1} für die ν_{CO} -Hauptabsorptionen.
3. Noch stärkeres Tempern liefert Hauptabsorptionen* bei 1722.8 und 1717.2 cm^{-1} . Während bei der ersten Probe ein Tempern kurzzeitig bis 25 K keine zwischengelegenen Banden entstehen läßt, finden sich in der zweiten Probe nach geringfügig stärkerem Tempern Absorptionen bei 1719.1 , 1718.8 und 1720.8 cm^{-1} . Die beiden ersteren werden mit der Temperaturerhöhung auf 34 K dramatisch verstärkt und gehen schließlich in eine schulterartige breite Absorption zwischen 1722.8 und 1717.2 cm^{-1} über. Wieder läßt die Intensität der freien ν_{CO} über verschiedene Temperaturerhöhungen hinweg beachtlich zugunsten der verschobenen ν_{CO} nach. Die betrachtete $\Delta\nu_{\text{CO}}$ hat sichtbar mehrere Komponenten. Wegen der schlechten Lokalisierungsmöglichkeit, legen wir eine Verschiebung von $\sim 3.5 \text{ cm}^{-1}$ für unser 1:1 Heteroassoziat zugrunde.

* Diese enthalten auch die $\nu_{\text{CO}}^{\text{cd}}$.

3.4-Bistrifluormethylpyrrol~Aceton

Die ν_{CO} wurde in Hochauflösung nicht untersucht.

7.6 Die Absicherung der getroffenen Zuordnung durch Ar-Spektren von Pyrrol und Bistrifluormethylpyrrol

7.6.1 Cyclische Dimere

7.6.1.1 Pyrrol

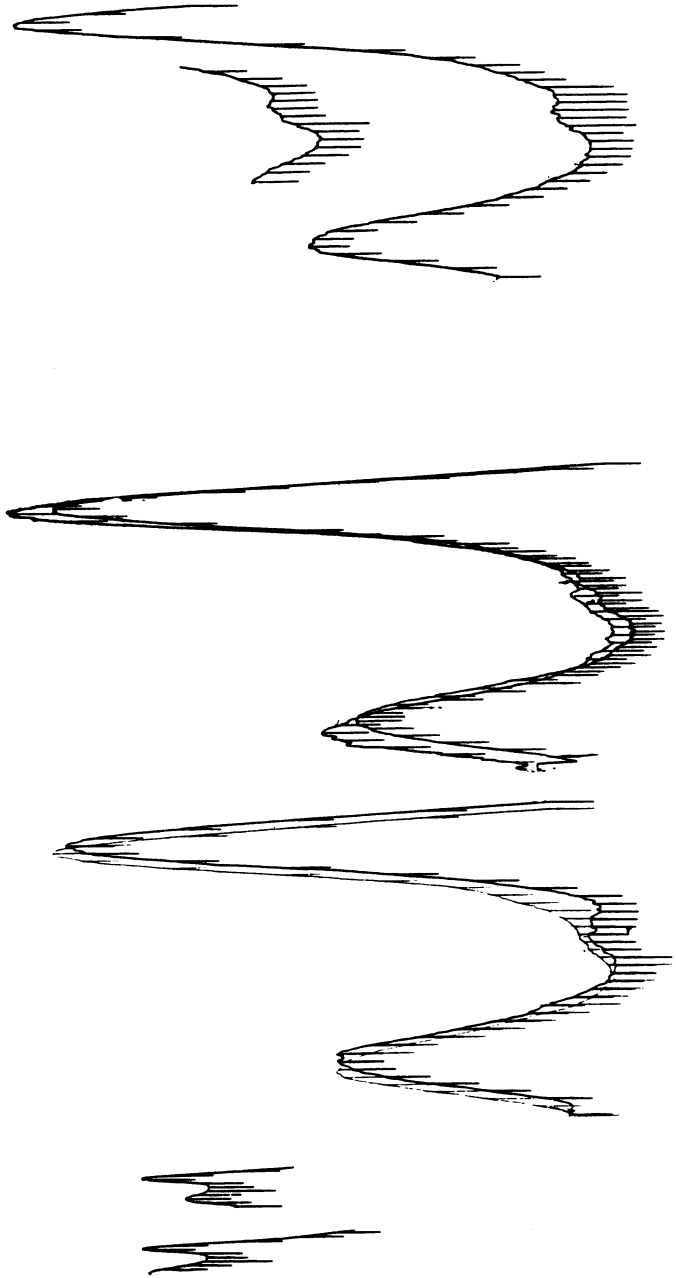
Beobachtet wird ein Bandentriplett im Ar-Spektrum der ungetemperten Matrix. Es ist

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd}} \cong 3420.2, 3417.8 \text{ und } 3414.8 \text{ cm}^{-1}.$$

Die dritte Bande wird beim Tempern verstärkt. Damit ergibt sich eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 106.0 \text{ cm}^{-1}.$$

Abb. 31 3.4 - Dichlorpyrrol-Aceton
Bandenkopf der CO-Valenzschwingung
hoch aufgelöst



7.6.1.2 Bistrifluormethylpyrrol

Hier existiert ein Dublett mit Absorptionen bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3346.0 \text{ und } 3332.9 \text{ cm}^{-1}.$$

Die erste Bande bleibt am längsten nach Temperungen erhalten:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} 159.2 \text{ cm}^{-1}.$$

Zusammengefaßt sind die Absorptionen und Verschiebungen für cyclische Dimere in Ar [cm^{-1}]:

	Pyrrol	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3414.8	3346.0
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	106.0	159.2

7.6.2 Offene Dimere

7.6.2.1 Pyrrol

Pyrrol: offene Selbstassoziate in Argon

Die stärksten Komponente im Spektrum der Selbstassoziate ist hier

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3378.2 \text{ cm}^{-1}$$

Sie liefert eine Verschiebung von

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 142.6 \text{ cm}^{-1}$$

Diese Bande nimmt beim Tempern beachtliche Intensität an und ist zunächst ohne Struktur. Bei starkem Tempern sind bei 3393 und 3363 cm^{-1} weitere Absorptionen mit bedeutend geringeren Intensitäten zu sehen.

7.6.2.2 Bistrifluormethylpyrrol

Im Ar-Spektrum erscheint ein Triplet etwa gleich starker Banden bei 3329.2, 3317.6 und 3302 cm^{-1} . Die Verschiebung bezogen auf die letzte Bande beträgt 203.2 cm^{-1} , auf die erste Bande 176 cm^{-1} und auf die zweite Bande 187.6 cm^{-1} . Die dritte Bande ist auch Übersichtsspektren zu entnehmen und erweist sich gegenüber Tempervorgängen als relativ stabil. Sie soll darum die eigentliche Bezugsbande sein. Absorptionen und Verschiebungen lauten somit [cm^{-1}]:

	Pyrrrol	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	3378.2	3302.0
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	142.6	203.2

7.6.3 Heteroassoziat I (Argon)

7.6.3.1 Pyrrrol

folgende Frequenzen wurden gefunden:

$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$	3413.5	3410.3	3408.6	$[\text{cm}^{-1}]$
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.I}}$	107.3	110.3	112.6	$[\text{cm}^{-1}]$

Die zweite Absorption ist die stärkste.

7.6.3.2 Bistrifluormethylpyrrrol

Die Bande bei

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 3357.7 \text{ cm}^{-1}$$

zeigt ein meta stabiles Produkt an und tritt nur in Anwesenheit von Aceton auf. Sie verliert bei längerem und stärkerem Tempnern an Intensität.

7.6.4 Heteroassoziat II (Argon)

7.6.4.1 Pyrrrol

Ein Triplett mit stärkerer Mittelbande liegt vor dem Tempnern wie folgt:

$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}}$	\cong	3365.3	3358.5	3354.0	$[\text{cm}^{-1}]$
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II}}$	\cong	155.5	162.3	166.8	$[\text{cm}^{-1}]$

Die letzte Bande gewinnt beim Tempnern am schnellsten an Intensität.

7.6.4.2 Bistrifluormethylpyrrrol

Als Hauptabsorptionen können folgende Werte angegeben werden:

$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}}$	\cong	3270.3	3266.7	3251.3	$[\text{cm}^{-1}]$
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.Het.II}}$	\cong	234.9	238.5	253.9	$[\text{cm}^{-1}]$

Die zweite Lage beschreibt den Het.II-Komplex bisher am besten.

7.7 Tabellen

Isolierte Frequenzen und Frequenzverschiebungen

7.7.1 Gasphase: Bezugsfrequenzen der Monomeren [cm^{-1}]:

	DMP	P	DCI	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{m}}$	3532.9	3531.3	3527.6	3523.0

7.7.2 N_2 -Matrix: Bezugsfrequenzen der Monomeren [cm^{-1}]:

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$	3517.7	3513.8	3501.8	3493.8

7.7.3 Argon-Matrix: Bezugsfrequenzen der Monomeren [cm^{-1}]:

	P	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$	3520.8	3505.2

7.7.4 N_2 -Matrix: Bezugsfrequenzen der H-Brücke [cm^{-1}]:

	FIR-Bereich			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{H}\cdots\text{OC}}$	123	131	129	121.5

7.7.5 Substituentenkonstanten

X	$\sigma_{\text{P}}^{\circ}$	σ_{I}	$\sigma_{\text{R}}^{\circ}$
CH_3	-0.12	-0.05	-0.07
H	0	0	0
Cl	0.28	0.47	-0.19
CF_3	0.54	0.41	0.13

7.7.6	Gasphase: ν_{NH} von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]:			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3431.6	3421.0	3359.0	3310.0
7.7.7	N_2-Matrix: ν_{NH} von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3428.5	3413.8	3370.5	3341.0
7.7.8	Argon-Matrix: ν_{NH} von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]:			
		P		BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$		3414.8		3332.9
7.7.9	Gasphase: ν_{NH} von offenen Dimeren [cm^{-1}]:			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	3408.0	3393.7	3272.0	3174.0
7.7.10	N_2-Matrix: ν_{NH} von offenen Dimeren [cm^{-1}]:			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	3404.5	3387.5	3343.0	3309.2
7.7.11	Argon-Matrix: ν_{NH} von offenen Dimeren [cm^{-1}]:			
		P		BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$		3378.2		3188.8
7.7.12	N_2-Matrix: ν_{NH} von Heteroassoziaten I und II [cm^{-1}]:			
	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$	3423.7	3417.4	3338.7	3346.2
$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}}$	3373.7	3352.4	3298.0	3247.8

7.7.13	Argon-Matrix: ν_{NH} von Heteroassoziaten I und II [cm^{-1}]				
		P		BTFMP	
	$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$	3410.3		3356.7	
	$\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}}$	3358.5		3268.5	
7.7.14	Gasphase: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]				
	DMP	P	DCIP	BTFMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	101.3	110.3	168.6	213.0
7.7.15	N_2-Matrix: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]:				
	DMP	P	DCIP	BTFMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	89.2	100.0	131.3	152.8
7.7.16	Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen von cyclischen Dimeren [cm^{-1}]:				
		P		BTFMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	106.0		172.3	
7.7.17	Gasphase: Frequenzverschiebungen von offenen Dimeren [cm^{-1}]:				
	DMP	P	DCIP	BTFMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	3408.0	3393.7	3272.0	3174.0
7.7.18	N_2-Matrix: Frequenzverschiebungen von offenen Dimeren [cm^{-1}]:				
	DMP	P	DCIP	BTFMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	113.2	126.3	158.8	184.6
7.7.19	Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen von offenen Dimeren [cm^{-1}]:				
		P		BTMP	
	$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	142.6		316.4	

7.7.20 **N₂-Matrix: Frequenzverschiebungen durch Heteroassoziation I und II [cm⁻¹]:**

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\Delta U_{NH}^{m.Het.I}$	94.0	96.4	163.1	147.6
$\Delta U_{NH}^{m.Het.II}$	144.0	161.4	203.8	246.0

7.7.21 **Argon-Matrix: Frequenzverschiebungen durch Heteroassoziation I und II [cm⁻¹]:**

	P	BTFMP
$\Delta U_{NH}^{m.Het.I}$	110.5	148.5
$\Delta U_{NH}^{m.Het.II}$	163.3	267.0

7.8 Berechnungen I

7.8.1 Korrelationen zwischen experimentellen Meßwerten und Substituentenparametern

In der vorliegenden Arbeit interessieren als experimentelle Werte die Änderungen der NH-Valenzschwingungen der Monomeren im Bereich der dimeren Selbst- und Heteroassoziate. Dann interessieren die aus den Spektren gewonnenen Kraftkonstanten und Änderungen von Kraftkonstanten, vor allem bei den beiden Typen dimerer Heteroassoziate. Grundlagen für die Bestimmung der spektroskopischen Ermittlung der ΔU_{NH} aus dem Assoziationsverhalten sind:

1. die Festlegung der Bezugsfrequenzen
2. die Zuordnung von Assoziationsbanden

Grundlage für die Ermittlung der Kraftkonstanten und ihrer Änderung infolge der Assoziation von Heterodimeren ist neben den getroffenen Zuordnungen im IR- und FIR-Bereich des Spektrums auch das Verfahren der Normalkoordinatenanalyse. Daneben gibt es Möglichkeiten durch theoretisch erfaßbare Werte, welche den Meßgrößen entsprechen und die z.B.: das CNDO/2-Verfahren⁶⁸ liefert, die Aussage der experimentellen Daten zu sichern und eventuell trendmäßig zu erweitern. Es wird auf die Tabellen 7.7 zurückgegriffen.

Dort und nachfolgend sind als Bezugsfrequenzen die i. a. höchstgelegenen und auch intensivsten Banden der monomeren ν_{NH} -Absorptionen zusammengestellt. Wo möglich, wurden Werte in Gas, N_2 - und Ar-Matrix angegeben. Dann folgt eine Zusammenstellung der Hammett-Taftschen Substituentenparameter σ . Da sterische Einflüsse bei den hier verwandten Substituenten nicht wesentlich sind, wurden rein induktive Effekte (σ_{I}) und mesomere Effekte ($\sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$) unter Ausschluß chinoider Strukturen in Betracht gezogen.

Im folgenden Teil I der Berechnungen wird untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen den isolierten Frequenzen der NH-Valenzschwingungen bzw. den assoziationsbedingten Frequenzverschiebungen ΔU_{NH} als experimentellen Werten und den Substituentenparametern $\sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$ und σ_{I} besteht. Die Güte einer bestehenden linearen Abhängigkeit wird durch den Korrelationskoeffizienten:

$$-1 \leq r \leq 1$$

aufgezeigt. $r = \pm 1$ bedeutet eine streng linear (-)abnehmende bzw. (+)zunehmende Abhängigkeit zwischen ν_{NH} bzw. ΔU_{NH} und σ ($\sigma_{\text{p}}^{\text{O}}, \sigma_{\text{I}}$). Die Korrelationen werden in Koordinatensystemen ν_{NH}, σ bzw. $\Delta U_{\text{NH}}, \sigma$ dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung und Handhabung werden die Grenzen für σ bei ± 1 gesetzt. Diese Grenzen werden von real einbringbaren Substituenten nicht erreicht.

Zusammenstellung der Bezugsfrequenzen

1.1. Bezugsfrequenzen der Gaspase [cm^{-1}]:

DMP	P	DCIP	BTFMP
3532.9	3531.3	3527.6	3523.0

1.2. Bezugsfrequenzen in der N_2 -Matrix [cm^{-1}]:

DMP	P	DCIP	BTFMP
3517.7	3513.8	3501.8	3493.8

1.3. Bezugsfrequenzen in der Argon-Matrix [cm^{-1}]:

DMP	P	DCLP	BTFMP
-	3520.8	-	3505.2

Zusammenstellung der hier relevanten Substituentenparameter X

	DMP	P	DCIP	BTFMP
X =	-CH ₃	-H	-Cl	-CF ₃
σ_p^O	-0.12	0.00	0.28	0.54
σ_I	-0.05	0.00	0.47	0.41

7.8.1.1 Korrelationen der Bezugsfrequenzen aus verschiedenen Phasen (Abb.32,33)

7.8.1.1.1 Gasphase

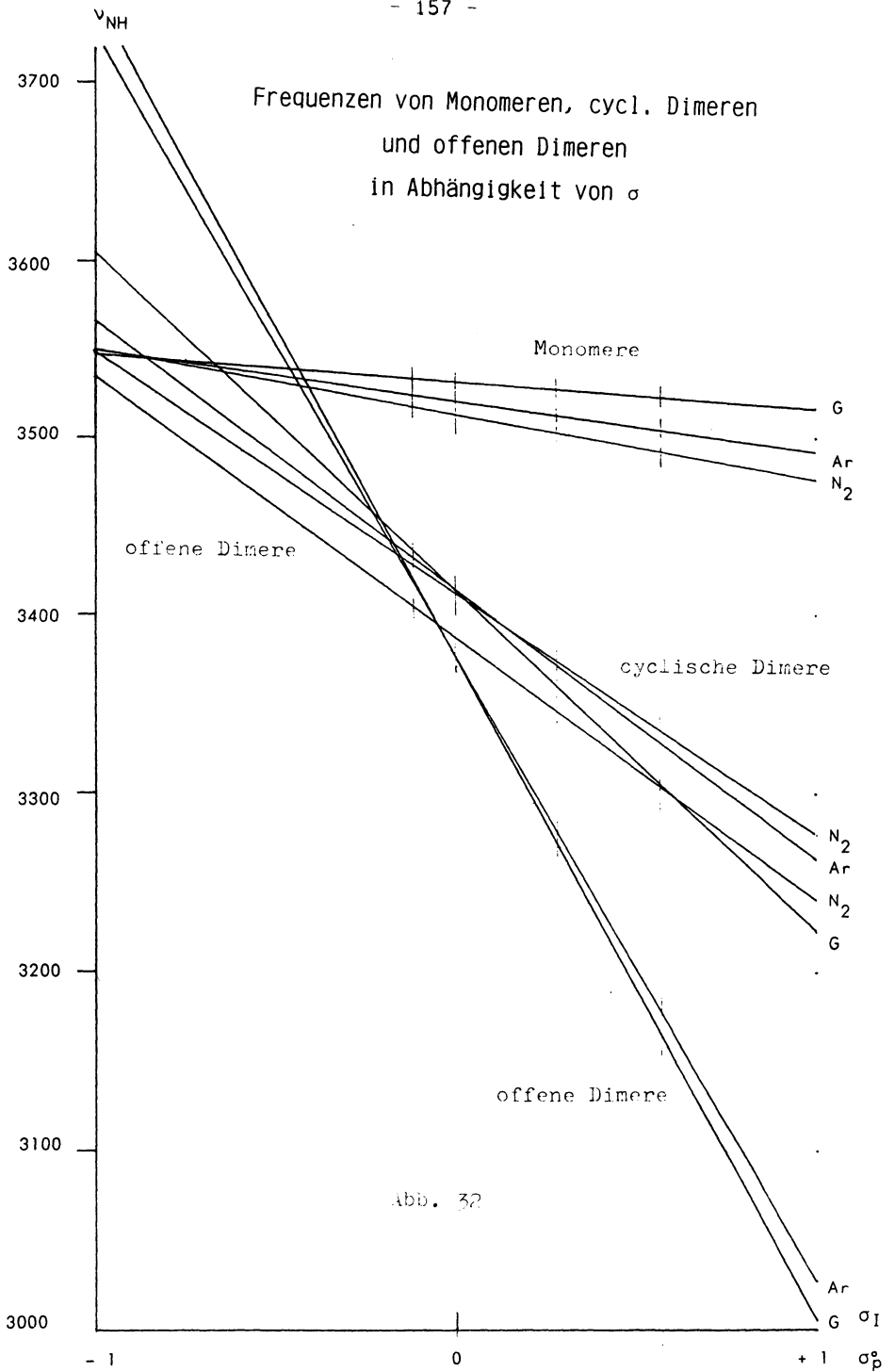
Aus der Zuordnung der Banden des NH-Valenzschwingungsbereiches sind folgende Zusammenhänge zu entnehmen:

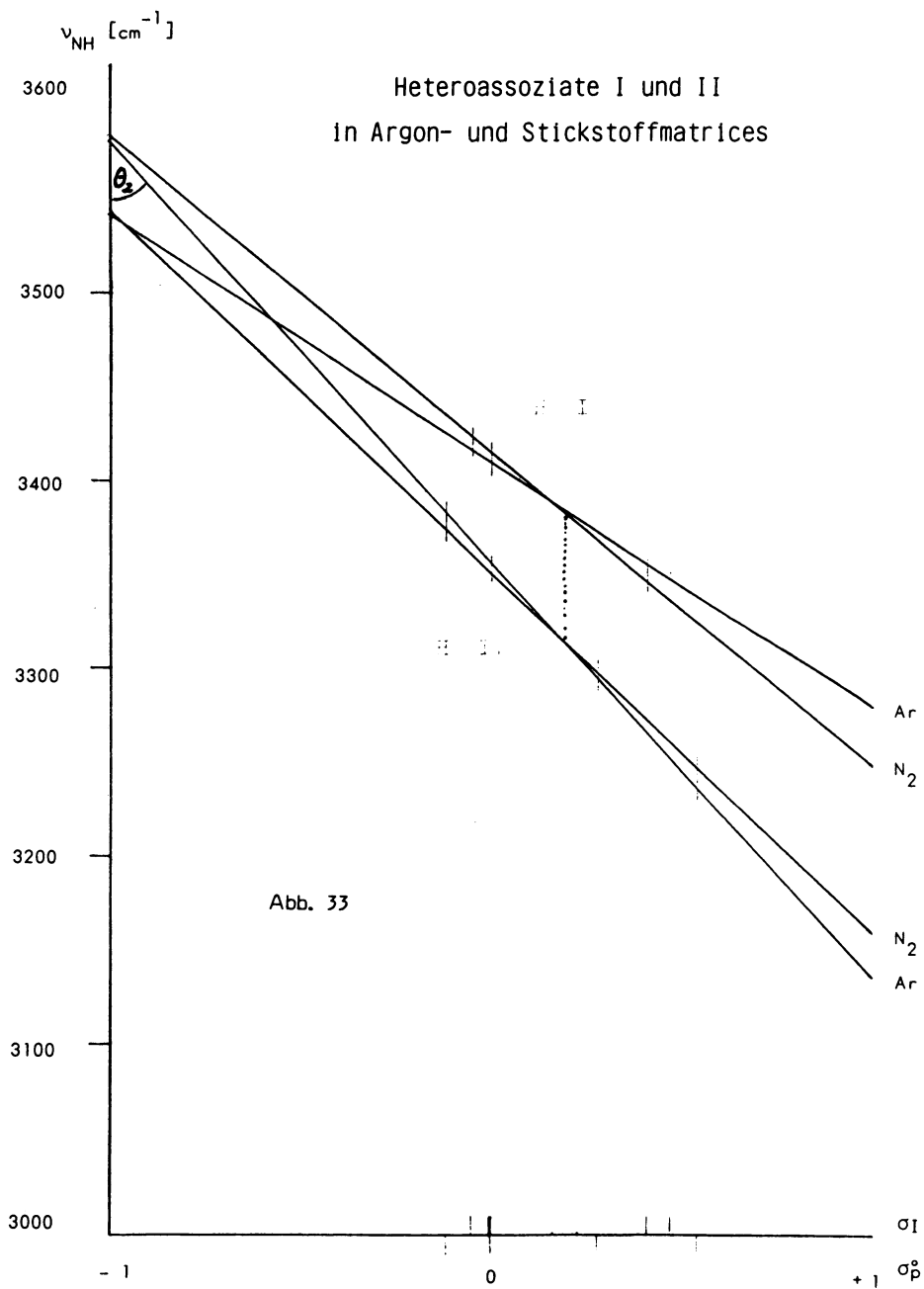
7.8.1.1.1.1 Monomerenfrequenzen

Sie fallen linear mit wachsendem σ_p^O . Es ist

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3531.3 - 14.85 \cdot \sigma_p^O \quad |r| = 0.9972$$

Die Neigung Θ ist relativ gering. Der Substituenteneinfluß auf die NH-Valenzschwingung wird zweckmäßigerweise in einem $\nu_{\text{NH},\sigma}$ -Koordinatensystem dargestellt.





7.8.1.1.2 Cyclische Dimerenfrequenzen

Sie fallen in der Gasphase wesentlich steiler bei steigenden σ_p^o ab. Am Neigungskoeffizienten wird deutlich, daß die beiden äquivalenten NH- π -Brücken eine qualitativ neue Einheit aufbauen, in welcher induktive und mesomere Anteile von σ_p^o ungleich stärker als in der Monomerenfrequenz ν_{NH} zum Tragen kommen. Der gefundene Zusammenhang lautet:

$$\nu_{NH}^{cd} \cong 3413.91 - 191.49 * \sigma_p^o \quad |r| = 0.9958$$

7.8.1.1.3 Offene Dimerenfrequenzen

Die H-Brückenbindungsstärke in Komplexen mit NH $\cdots\pi$ -Bindung ist nicht nur substituenten-, sondern auch winkelabhängig. Das Eindringvermögen der NH-Bindung in das π -Elektronensystem des Partnermoleküls scheint in der Gasphase bei der offenen und orthogonalen Anordnung am größten zu sein. Die hier getroffene Zuordnung führt zum Zusammenhang

$$\nu_{NH}^{od} \cong 3376.87 - 371.09 * \sigma_p^o \quad |r| = 0.9935$$

Im rechtwinkligen Koordinatensystem ν_{NH}/σ sind bei einem Maßstab $|U| = 1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 0.05 \text{ cm}$ und $|\sigma| = 1 \hat{=} 10 \text{ cm}$.

Die Neigungen Φ der Funktionen $\nu_{NH}(\sigma_p^o)$ betragen für die

$$\nu_{NH}^{mon}(\sigma_p^o) : \sim -4^\circ$$

$$\nu_{NH}^{cd}(\sigma_p^o) : \sim -44^\circ$$

$$\nu_{NH}^{od}(\sigma_p^o) : \sim -62^\circ.$$

Diese Darstellung der ν_{NH} -Erniedrigung dokumentiert anschaulich den starken Einfluß der Substituenten auf die Lage der NH-Valenzschwingung beim Übergang isolierter Pyrrolmoleküle zu Selbstassoziaten verschiedener Art. Bei der bereits hohen Temperatur von 290 - 300 K ist die Existenz dieser, vermeintlich nur über "schwache" NH $\cdots\pi$ -Bindungen zusammengehaltenen Dimerenkomplexe recht erstaunlich.

7.8.1.1.2 Argon: Zwei-Punkte-Geraden

Pyrrol und Bistrifluormethylpyrrol wurden zur Gewinnung von Vergleichsdaten für die Zuordnung und zum besseren Verständnis der Assoziationsvorgänge auch in Ar-Matrices eingelagert.

Folgende Zwei-Punkte-Geraden wurden berechnet:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3520.8 - 28.89 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3414.8 - 151.67 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}$$

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3378.2 - 350.74 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}$$

7.8.1.1.2.1 Monomerenfrequenzen (Abb.32a+b)

Die Monomerenfrequenzen fallen, bedingt durch die reine Wechselwirkung des Matrixmaterials mit den Molekülen, bei allerdings nicht besetzten Rotationsniveaus, mit $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ stärker ab als in der Gasphase. Die Neigung gegen die positive $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Achse beträgt jetzt ca. 8°.

7.8.1.1.2.2 Cyclische Dimerenfrequenzen

Bei der Bildung cyclischer Dimerer wird die Abhängigkeit $\nu_{\text{NH}}(\sigma_{\text{p}}^{\circ})$ durch die Matrix relativ zur Gasphase geschwächt. Die Neigung beläuft sich in Argon auf rund 37°.

7.8.1.1.2.3 Offene Dimerenfrequenzen

Offene Dimere zeigen eine etwas schwächere Substituentenabhängigkeit der gebundenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ in Argon als in der Gasphase, sichtbar an einem Abfall der Geraden um ca. 60°. Der Unterschied ist aber überraschend klein. Dies spricht für eine wenig gestörte Wechselwirkung unter Ausnutzung der größeren Zwischengitterplätze in der Argon-Matrix.

7.8.1.1.3 Stickstoff

Hier wurden alle Pyrrolderivate erfaßt. Während die Substituentenabhängigkeit der ν_{NH} von Monomeren in N_2 -Matrix weiter anwächst, wird der Einfluß von $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ auf die ν_{NH} der Pyrrolspezies und damit die unmittelbare Brücke $\text{NH} \cdots \pi$ weiter geschwächt.

7.8.1.1.3.1 Monomerenfrequenzen

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}} \cong 3513.26 - 37.08 * \sigma_{\text{p}}^{\circ} \quad |r| = 0.9976$$

Die Neigung gegen die $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Achse beträgt $\cong 10^{\circ}30'$.

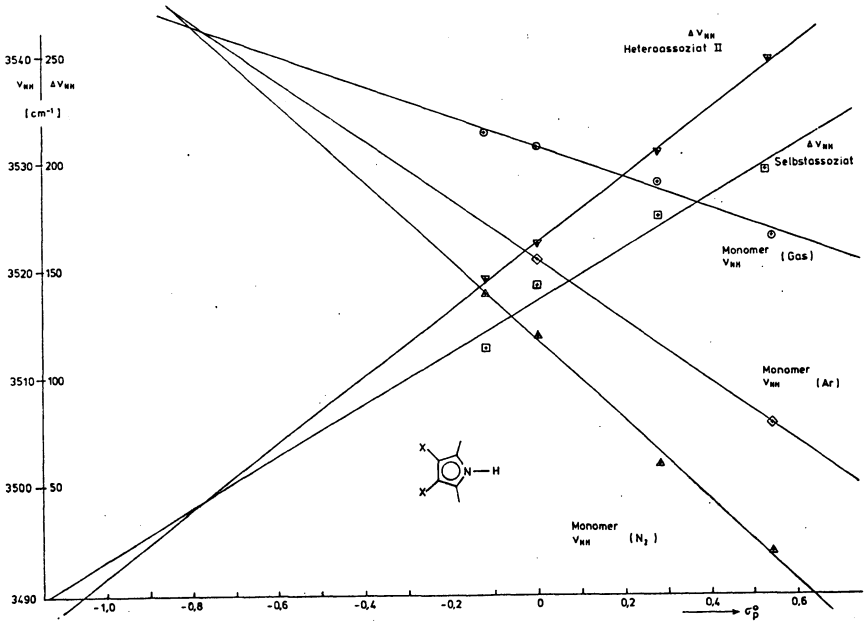
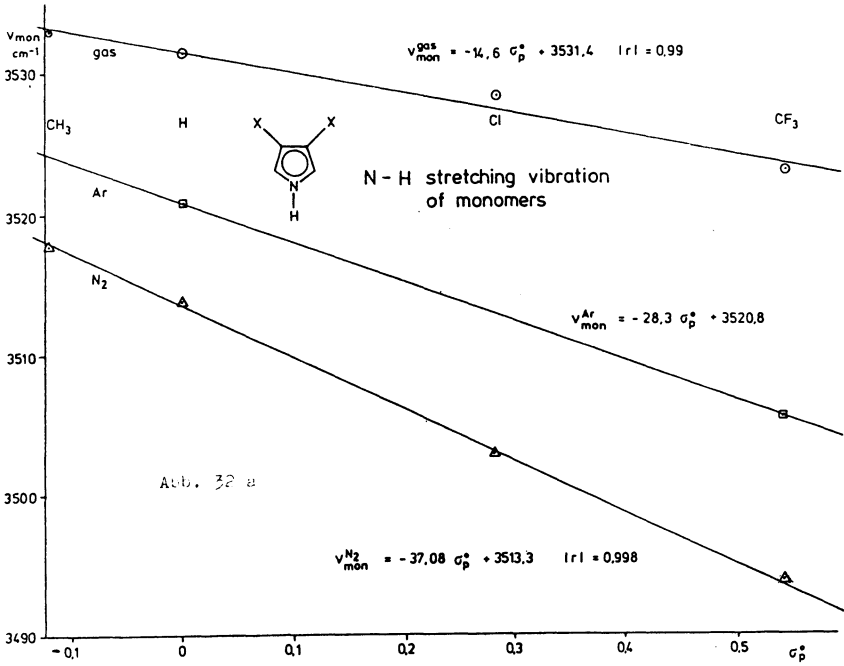
7.8.1.1.3.2 Cyclische Dimerenfrequenzen

Die lineare Regression lautet:

$$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}} \cong 3412.14 - 135.38 * \sigma_{\text{p}}^{\circ} \quad |r| = 0.998$$

Der Neigungswinkel beträgt 34°.

Abb. 32 a + b



7.8.1.1.3.3 Offene Dimerenfrequenzen

$$v_{\text{NH}}^{\text{od.}} \cong 3386.62 - 146.11 * \sigma_{\text{p}}^{\text{o}} \quad |r| = 0.9991$$

Die Ausgleichsgerade beweist auch hier wieder die stärkere Abhängigkeit der v_{NH} von $\sigma_{\text{p}}^{\text{o}}$. Sie ist aber bedeutend geringer als die Abhängigkeit $v_{\text{NH}}(\sigma_{\text{p}}^{\text{o}})$, die aus Ar-Matrices oder gar Gasaufnahmen gewonnen wurde. Die Ausgleichsgerade ist um 36° gegen die σ -Achse geneigt.

7.8.1.1.4 Heteroassoziat I

7.8.1.1.4.1 Heteroassoziat I in N_2

Der Komplex aus Pyrrol mit Aceton zeigt eine erhebliche Substituentenabhängigkeit der v_{NH} vom Induktivparameter σ_{I} der Substituenten. Die NH-Valenzschwingung wird bei wachsenden -J-Effekt nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die lineare Regression lautet:

$$v_{\text{NH}} = 3416.23 - 167.37 * \sigma_{\text{I}} \quad |r| = 0.9996.$$

Der Neigungswinkel beträgt rund 40° . v_{NH} korreliert nur zu ca. 90% mit $\sigma_{\text{p}}^{\text{o}}$. Diese mäßige Abhängigkeit ist hier unbrauchbar. Die elektrostatische Wechselwirkung übertrifft damit die der $\text{NH}\cdots\pi$ -Bindung in cyclischen Dimeren, die auch im Spektrum bei etwas höheren Wellenzahlen absorbieren.

Kann dieser Befund durch zwei Meßwertepaare aus Ar-Matrixaufnahmen bestätigt werden?

7.8.1.1.4.2 Heteroassoziat I in Ar (Zwei-Punkte-Gerade)

Die lineare Beziehung lautet nun:

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 3410.3 - 130.73 * \sigma_{\text{I}}$$

Es liegen sehr gut sichtbare Absorptionen vor, wobei Tempermanipulationen an der Zuordnung keinen Zweifel aufkommen lassen. Die auf dem -J-Effekt allein beruhende Frequenzerniedrigung der v_{NH} in den 4 $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Komplexen ist in Argon offensichtlich reduziert. Der Winkel, den die Ar-Zwei-Punkte-Gerade mit der σ_{I} -Achse einschließt beträgt $33^{\circ}10'$ gegenüber ca. 40° in N_2 .

Dieser Befund ist durch die weniger günstige Anordnung in Argon gegenüber den N_2 -Molekeln bedingt, die offenbar mit ihrer zylindersymmetrischen π - und σ -Elektronenanordnung eine Führungsfunktion auf die Elektronenverteilung der $\text{CO}\cdots\text{HN}$ -

Wechselwirkung im Sinne einer Linearisierung ausüben, während in Argon eine lineare Anordnung des Komplexes I offenbar nicht ohne Störung die vorhandenen Hohlräume zu füllen vermag. Sie wird geknickt.

7.8.1.1.5 Heteroassoziat II

7.8.1.1.5.1 Heteroassoziat II in N₂

Die Zuordnung zeigte folgende lineare Regression:

$$v_{\text{NH}}^{\text{Het. II}} \cong 3351.5 - 191.58 * \sigma_{\text{p}}^{\circ} \quad |r| = 0.99992$$

Die Wechselwirkung ist hier noch weitaus stärker als bei Heteroassoziat I. Die Frequenzabsenkung mit wachsendem $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ äußert sich in einem Neigungswinkel von ca. 44°. Wird diese stärkere Wechselwirkung in Argon noch weiter gefördert oder geschwächt?

7.8.1.1.5.2 Heteroassoziat II in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)

Das Argonspektrum von Aceton über Bistrifluormethylpyrrol liefert das komplexe Bild einer ganzen Reihe von Wechselwirkungen an denen NH- und CH-Bindungen in Brücken mit CF₃- und CO-Funktionen beteiligt sind. Innerhalb eines durch Heteroassoziation verschobenen v_{NH} -Erwartungsbereiches werden zwei Gebiete unterschieden: ein breites Schultergebiet, das sich erst beim mäßigen Tempern (20' 35K) zwischen 3300 und 3260 cm⁻¹ herausbildet: Schwerpunkt der Schulter: 3268.5 cm⁻¹. Das sich anschließende etwas intensivere Gebiet erhält sein Hauptmaximum der Intensität nach dem Tempern (20' 34K) bei 3238.2 cm⁻¹.

Eine Differenz von ca. 30 cm⁻¹ kann hier nicht mehr mit einem Lageeffekt allein erklärt werden, da dieser wesentlich kleiner sein müßte. Es werden mit beiden Werten Geraden errechnet und geprüft, welche Steigung sich am stärksten der Regressionslinie offener Dimerer im Gaszustand nähert.

$$v_{\text{INH}}^{\text{Het. II}} \cong 3358.5 - 166.67 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}$$

$$v_{\text{2NH}}^{\text{Het. II}} \cong 3358.5 - 222.78 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}$$

$$\theta_1 \cong 40^{\circ}, \quad \theta_2 \cong 48^{\circ}$$

Der 1. Verlauf sieht in Argon eine Wechselwirkung vor, die weit schwächer als die NH...π vermittelte Wechselwirkung offener Dimerer der Gasphase ist. Im verallgemeinerten v_{NH} - σ -Diagramm verläuft die Gerade $v_{\text{NH}}(\sigma_{\text{p}}^{\circ})$ in Argon praktisch parallel zu Het.I- $v_{\text{NH}}(\sigma_1)$ in N₂. Dies kann nicht sein.

Die zweite Wechselwirkung ist weit stärker als in N_2 und nähert sich mehr der $v_{NH}^{od}(\sigma_p^o)$ -Funktion der Gasphasenwerte. Danach entspricht Het.II in Argon genau dem Wert

$$v_{NH}^{Het.II} \cong 3238.2 \text{ cm}^{-1}$$

und das zuerst in Erwägung gezogene Schultergebiet entspricht einem Übergang Het I nach Het II.

7.8.1.1.6 Tabellen

7.8.1.1.6.1 Korrelationen gemessener Frequenzen zu Substituentenkonstanten

Phase	ν_{NH} -Typ	Beziehung	SK	Korrelationskoeffizient
Gas	mon.	$3531.30 - 14.85 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9972$
N ₂	mon.	$3513.26 - 37.08 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9976$
Argon	mon.	$3520.80 - 28.89 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		
Gas	cd.	$3413.91 - 191.49 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9958$
N ₂	cd.	$3412.14 - 135.38 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9979$
Argon	cd.	$3414.80 - 127.41 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$ $3414.80 - 151.67 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		
Gas	od.	$3376.87 - 371.09 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9935$
N ₂	od.	$3386.62 - 141.11 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9991$
Argon	od.	$3378.20 - 325.93 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$ $3378.20 - 350.74 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		
Phase	ν_{NH} -Typ	Beziehung	SK	Korrelationskoeffizient
N ₂	Het. I	$3416.23 - 167.37 * \sigma_{\text{I}}$		$ r = -0.9996$
Argon	Het. I	$3410.30 - 130.73 * \sigma_{\text{I}}$		
N ₂	Het. II	$3351.50 - 191.58 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		$ r = -0.9999$
Argon	Het. II	$3358.50 - 166.67 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		
N ₂	FIR $\nu_{\text{H}\dots\text{OC}}$	keine Beziehung zu σ_{I} oder $\sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$		

7.8.1.1.6.2 Grenzen der linearen Regressionen

σ_p^o	-1	0	+1
		Monomere	
Gas	3546.15	3531.30	3515.45
Argon	3549.69	3520.80	3419.91
N ₂	3550.34	3513.26	3476.18
		cyclische Dimere	
Gas	3605.40	4313.91	3222.41
Argon	3566.47	3414.80	3263.13
N ₂	3547.52	3412.14	3276.76
		offene Dimere	
Gas	3747.96	3376.87	3005.78
Argon	3728.94	3378.20	3027.46
N ₂	3535.14	3387.53	3240.92
σ_1	-1	0	+1
		Heteroassoziat I	
Argon	3541.03	3358.50	3135.72
N ₂	3583.60	3416.23	3248.86
σ_p^o	-1	0	+1
		Heteroassoziat II	
Argon	3581.28	3358.50	3135.72
N ₂	3543.08	3351.50	3159.92

7.8.1.1.6.3 Schnittpunkte von Regressionsgeraden

a)	Gas	mon.	cd.	od.
	mon.	0	-0.6646	-0.4335
	cd.	-0.6646	0	-0.2062
	od.	-0.4335	-0.2062	0
b)	mon.	Gas	Argon	N ₂
	Gas	0	-0.7462	-0.8170
	Argon	-0.74621	0	-0.9206
	N ₂	-0.81703	-0.9206	0
c)	cd.	Gas	Argon	N ₂
	Gas	0	-0.0224	0.03155
	Argon	-0.0224	0	0.16329
	N ₂	0.03155	0.16329	0
d)	od.	Gas	Argon	N ₂
	Gas	0	-0.06536	-0.04749
	Argon	-0.06536	0	-0.04571
	N ₂	-0.04749	-0.04571	0
e)	Het.ass I	Gas	Argon	N ₂
	Gas	0	-	-
	Argon	-	0	-0.16184
	N ₂	-	-0.16184	0
f)	Het.ass II	Gas	Argon	N ₂
	Gas	0	-	-
	Argon	-	0	0.2244
	N ₂	-	0.2244	0
g)	N ₂	Het.I	Het.II	
	Het.I	0	-2.67	
	Het.II	-2.67	0	

h)	Argon	Het.I	Het.II
	Het.I	0	-0.5627
	Het.II	-0.5627	0

7.8.1.1.7 Diskussion der Korrelationen $\nu_{NH}(\emptyset)$ (vergl. auch Abb.32a und Abb.32b)

Es ist evident, daß ν_{NH} , ν_{NH} und ν_{NH} bei Einführung von Substituenten mit wachsenden σ_p^o durch die Pyrrolmoleküle erniedrigt wird. Die Monomerenfrequenzen $\nu_{NH}^{mon.}$, sowie die ν_{NH} cyclischer und offener Dimerer erweisen sich dabei als linear mehr oder weniger stark von σ_p^o abhängig. Die Substituentenabhängigkeit ist bei der $\nu_{NH}^{mon.}$ verhältnismäßig gering. Sie wächst aber erheblich mit der Ladungsübertragung in Assoziaten. Die Bindungsstärke der NH an π -Elektronen ist offenbar stark winkelabhängig und nimmt vom cyclischen zum offenen Assoziaten stark zu. Ungeachtet einer mit steigender Temperatur zunehmenden Zentrifugalverzerrung der relativ schwach gebundenen Komplexe ist eine zwischenmolekulare Wechselwirkung in der Gasphase stärker als in Argon- und Stickstoffmatrices.

Für vergleichbare Bindungen in verschiedenen Phasen existiert vermutlich jeweils eine Grenzs substituentenkonstante derart, daß die betrachtete ν_{NH} von der Umgebung unabhängig wird. Die Regressionslinien münden quasi in einem Punkt, in dem ν_{NH} vom verwendeten Matrixmaterial nicht "tangiert" wird. Das Koordinatenpaar $\sigma_{NH}^{Grenz}, \nu_{NH}^{Grenz}$ kann auch als Ursprung der Polarität der NH-Bindung interpretiert werden, die von dort mit σ_p^o zunimmt, wobei die Acidität des gebundenen Wasserstoffs ansteigt. Falls kein einheitlicher Schnittpunkt $\sigma_{NH}^{Grenz}, \nu_{NH}^{Grenz}$ bzw. ein entsprechend enges Gebiet $(\emptyset + \Delta\emptyset)^{Grenz}, (\nu_{NH} + \Delta\nu_{NH})^{Grenz}$ mit $\{\Delta\sigma, \Delta\nu_{NH}\} \longrightarrow 0$ finden läßt, ist vermutlich die Zuordnung nicht korrekt. Dies zeigt z.B. das verallgemeinerte σ, ν_{NH} -Diagramm, wo $\nu_{NH}^{mon.}, \sigma_p^o$ einen Grenzwert bei ca. $(-0.828/3543 \text{ cm}^{-1})$ und die offenen Dimeren einen Grenzwert bei ca. $(-0.828/3394 \text{ cm}^{-1})$ ausweisen (Abb.32).

Die cyclischen Dimeren haben keinen gemeinsamen Ursprung und hier wird deutlich, daß die schlecht ortbaren cyclischen Dimeren des BTFMP und des DCIP mit $\nu_{NH}^{cd.}$ der Gasphase bei tieferen Wellenzahlen zuzuordnen sind. Unabhängig von dieser Fehlerquelle wird aber der leichte Wechsel $cd. \longrightarrow od.$ festgestellt, der mit einer Verschiebung von 20 bis 30 cm^{-1} verknüpft ist. Wie liegen nun in diesem Diagramm die Heteroassoziate I und II ?

Heteroassoziat I in Argon: Die Zwei-Punkte-Gerade fällt im σ, ν_{NH} -Diagramm gegen eine ansteigenden -J-Effekt unter einem Winkel von $\Theta_J^{Ar} = 33^\circ 55'$ ab. Heteroassoziat I

in Stickstoff fällt mit $\Theta_{J2}^{N_2} = 39^{\circ}55'$ gegen zunehmenden -J-Effekt ab. Der Schnittpunkt liegt bei

$$\sigma_1^{\text{Grenz}}, \nu_{\text{NH}}^{\text{Grenz}} = 0.162/3389.14 \text{ cm}^{-1}.$$

Analog fällt Het.II in Argon mit $\Theta_p^A = 48^{\circ}05'$ gegen anwachsende σ_p^O -Werte ab. In N_2 fällt Het.II mit $\Theta_p^A = 43^{\circ}46'$ gegen die σ_p^O -Achse ab. Der Schnittpunkt liegt jetzt bei $\sigma_p^O, \nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong (0.224/3308.52)$. Das Schaubild zeigt demnach einen kleinen Intervall in dem (vergl. Abb.33):

- 1.) bei einem bestimmten σ_1 eines möglichen Substituenten in 3.4-Stellung des Pyrrol-Ringes unabhängig vom Matrixmaterial und sowohl Het.I als auch Het.II $\sigma_R^O = 0$ ist.
- 2.) Für alle möglichen Substituenten des Systems Pyrrol-Aceton muß dann für die Heteroassoziate I der -J-Effekt größer als 0.193 werden.
- 3.) Für die Heteroassoziate II müssen weitere Substituenten die Eigenschaft haben, daß $\sigma_1 + \sigma_p^O \geq 0.193$ ist. Nur solche Substituenten genügen dem System Pyrrol-Aceton.
- 4.) Jede Senkrechte von Het.I nach Het.II schneidet einen Energiegewinn beim Übergang des metastabilen Heteroassoziat I in das stabile Heteroassoziat II aus der ν_{NH}, σ -Ebene aus.

7.8.1.2 Korrelationen der Frequenzverschiebungen für verschiedene Phasen (Abb.34,35)

Die Absorptionen der verschobenen N-H-Valenzschwingung in den Spektren der Gasphase sind i.a. sehr gering. Systematische Untersuchungen wurden in der Gasphase für Heteroassoziate nicht durchgeführt. Bei der Betrachtung cyclischer und offener Selbstassoziate ist aber eine Zuordnung ungeachtet der äußerst schwachen Intensitäten möglich und von Interesse. In einzelnen Fällen können Verunreinigungsbanden durch Wasserspuren z.B. in der Gasphase von Pyrrol zu einer Überprüfung der getroffenen Zuordnung von dimeren Selbstassoziaten in Matrixisolationsspektren Anlaß geben. Ein typisches Beispiel ist die Bande der ν_{NH} von cyclischen H_2O -Pyrrol-Dimeren, die für die Substituenten CH_3- , $H-$ und $Cl-$ bei ca. $\nu_{\text{NH}}^* \cong 3447$ bis 3448.5 cm^{-1} nachweisbar ist. Die auf die freie ν_{NH} einer Pyrrolspezies in einer gegebenen Phase bezogene Frequenzverschiebung $\Delta \nu_{\text{NH}}$ eines Selbst- oder Heteroassoziat hängt ebenfalls von den Substituentenparametern σ_p^O bzw. auch von σ_1 ab. Der Steigungswinkel sei Ψ . Für das hier untersuchte System ergeben sich dabei i.a. angenähert gleich gute Korrelationen, wie bei den Frequenzen selbst. Welche Zusammenhänge bestehen nun zwischen $\Delta \nu_{\text{NH}}$ und den σ -Parametern?

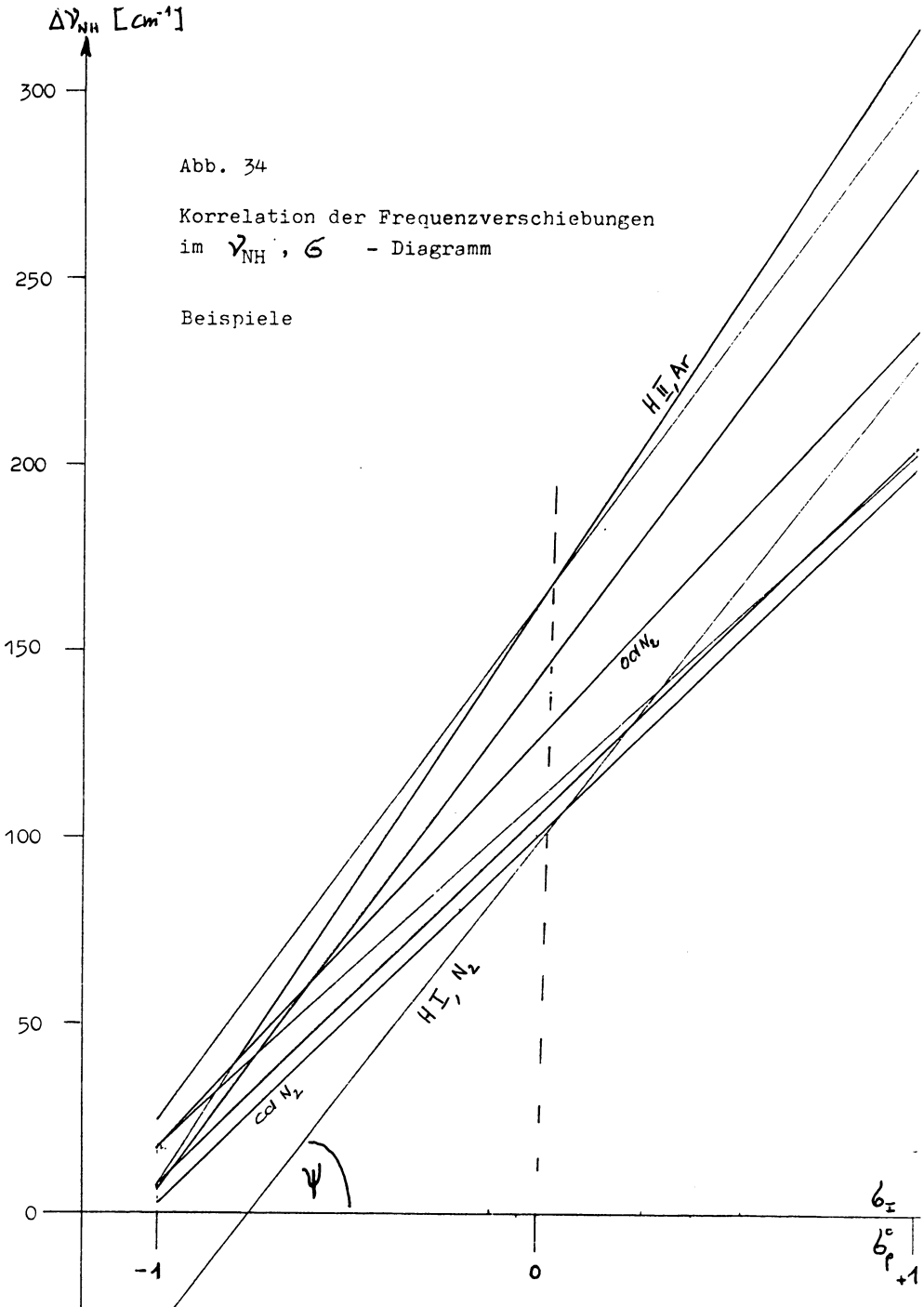


Abb. 34

Korrelation der Frequenzverschiebungen
im ν_{NH} , σ - Diagramm

Beispiele

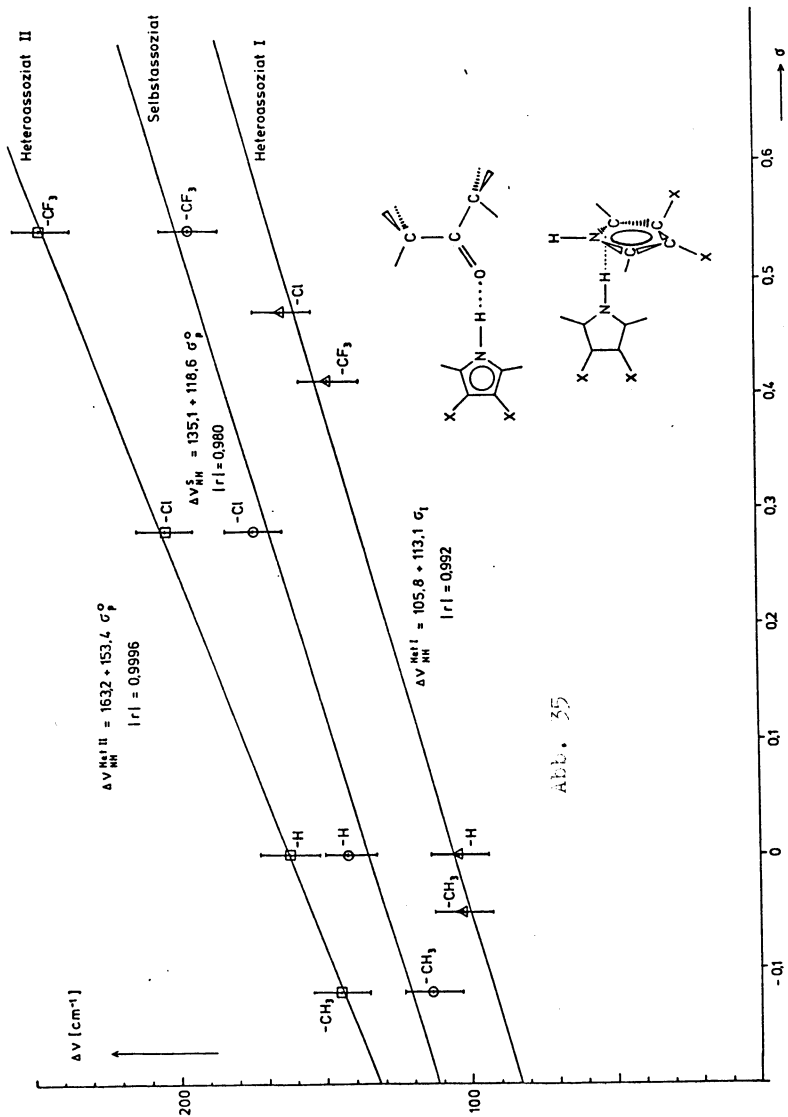


Abb. 35

7.8.1.2.1 Gasphase

7.8.1.2.1.1 Cyclische Dimere

Es wurden folgende Absorptionen zugeordnet [cm^{-1}]:

	DMP	P*	DCIP	BTfMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3431.6	3421.0	3359.0	3310.0
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	101.3	110.3	168.6	213.0

Mit diesen Frequenzverschiebungen ergibt sich eine befriedigende Korrelation zu $\sigma_{\text{P}}^{\text{O}}$, und die lineare Regression lautet [cm^{-1}]:

$$\Delta\nu_{\text{NH}} = 117.39 + 176.64 * \sigma_{\text{P}}^{\text{O}} \quad |r| = 0.9952, \quad \Psi = 41^{\circ}27'$$

Die höchste Unsicherheit bei der Zuordnung ergab sich bei Cl- und $-\text{CF}_3$, wo im Bereich der Selbstassoziate nur Übersichtsaufnahmen vorliegen.

7.8.1.2.1.2 Offene Dimere

Die Intensitäten der $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ -Selbstassoziationsbanden sind auch sehr schwach. Folgende Zuordnungen wurden getroffen [cm^{-1}]:

	DMP	P *	DCIP	BTfMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	3408.0	3393.7	3272.0	3174.0
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	124.9	137.6	255.6	349.0

Mit den genannten Werten ergibt sich ebenfalls eine recht gute Korrelation zu $\sigma_{\text{P}}^{\text{O}}$. Die Ausgleichsgerade hat die Gleichung [cm^{-1}]:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{od.g}} \cong 154.43 + 356.23 * \sigma_{\text{P}}^{\text{O}} \quad |r| \cong 0.9931, \quad \Psi \cong 61$$

Unsicherheit besteht auch hier bei $-\text{Cl}$ und $-\text{CF}_3$ da Übersichtsaufnahmen herangezogen werden mußten.

* In einem Gasexperiment mit höheren Konzentrationen in der Wilks-Zelle wurde für Pyrrol das Zentrum der Absorption offener Dimerer zunächst bei 3415.5 cm^{-1} angenommen. Diesem Wert entspricht eine Verschiebung von $\Delta\nu_{\text{NH}} \cong 115.8 \text{ cm}^{-1}$. Er würde wenig von der Ausgleichsgeraden abweichen. Andererseits ist eine benachbarte

Absorption bei 3394 cm^{-1} bei gleicher Intensität nicht verständlich. Inzwischen ist die Absorption bei 3415.5 cm^{-1} einem weiteren H_2O -Pyrrol-Komplex zugeordnet worden.

7.8.1.2.2 Argon: Zwei-Punkte-Geraden

Zur Absicherung der Meßergebnisse und deren Deutung wurden auch die Argon-Aufnahmen von Pyrrol und Bistrifluormethylpyrrol herangezogen. Sie ergeben:

7.8.1.2.2.1 Cyclische Dimere

Eindeutige Absorptionen sind bei folgenden Lagen [cm^{-1}] zu finden:

	P	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3410.3	3332.9
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	106.0	172.3

Bei der in 3346 und 3332.9 cm^{-1} Lage bedingten Doppelabsorption wurde die zweite Bande in Anlehnung an die zweite $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$ -Bande (3505.2 cm^{-1}) benutzt. Diese Zuordnung liefert die Zwei-Punkte-Gerade

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 106.00 + 122.78 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}, \Psi = 31^{\circ}33'$$

7.8.1.2.2.2 Offene Dimere

Die Zuordnungen sind wegen der Komplexität des Bistrifluormethylpyrrols besonders schwierig. Für $\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$ wird das Zentrum eines abfallenden Plateaus (Maximum: 3202.2 cm^{-1}) bei 3188.8 cm^{-1} herangezogen. Es ergeben sich [cm^{-1}]:

	P	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	3378.2	3188.8
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}}$	142.6	316.4

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.od.}} \cong 142.60 + 321.86 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}, \Psi = 58^{\circ}$$

7.8.1.2.3 Stickstoff:

7.8.1.2.3.1 Cyclische Dimere

Auch cyclische Selbstassoziate absorbieren in verschiedenen benachbarten Lagen. Folgende Zuordnungen wurden auf Grund zahlreicher Spektren von Matrizen vor und nach dem Tempern getroffen [cm^{-1}]:

DMP	P	DCIP	BTFMP
3431.0 - 3426.0	3414.8 - 3410.5	3387 - 3354.0	3377.8 - 3330.0

Bei Dichlorpyrrol werden sehr wenige cyclische Selbstassoziate ausgebildet. Auch wird bei stärkerem Tempern ein erheblicher Intensitätszuwachs fortschreitend von höheren nach tieferen Wellenzahlen registriert. Das entspricht der bevorzugten Bildung höherer Selbstassoziate. Bei der hier trotz erheblicher Unsicherheiten getroffenen Zuordnung, wurden die etwas intensiveren der allgemein schwachen Absorptionen als Bezugsbanden für cyclische Dimere angenommen. Aus den Spektren ergibt sich in [cm^{-1}]:

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{cd.}}$	3428.5	3413.8	3370.5	3341.0
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}}$	89.2	100.0	131.3	152.8

Mit den hier angegebenen Verschiebungen ergibt sich eine Regressionsgerade der Form [cm^{-1}]:

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{m.cd.}} \cong 101.12 + 98.30 * \sigma_p \quad |r| = 0.9980, \quad \Psi = 26^\circ$$

Die Steigung dieser Geraden ist etwas geringer als bei der Funktion für offene Dimere.

7.8.1.2.3.2 Offene Dimere

Von den hier recht auffälligen Tripletstrukturen [cm^{-1}]:

$\nu_{\text{NH}}^{\text{od.}}$	DMP	P	DCIP	BTFMP
	3404.5	3397.7	3393.2	
	3389.2	3371.8	3365.2	
	3344.6	3328.4	3319.0	
	3309.2	3299.3	3291.8	

werden bei Wahl der ersten Frequenzen als Bezugswerten folgende Verschiebungen der $\nu_{\text{NH}}^{\text{od}}$ offener dimerer Selbstassoziate erhalten [cm^{-1}]:

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$\nu_{\text{NH}}^{\text{od}}$	3404.5	3389.2	~3344.6	3309.2
$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{od}}$	113.2	124.6	157.2	184.6

In früheren Überlegungen wurden die mittleren Absorptionen in relativ guter Korrelation mit $\sigma_{\text{p}}^{\text{O}}$ gefunden. Dabei war bei einigen Sandwichspektren von DMP und Pyrrol die zweite Bande von geringfügig höherer Intensität. Bei Dimethylpyrrol war zunächst die Absorption bei 3415.6 cm^{-1} dem Bandentriplett zugeordnet und die Absorption bei 3404.3 cm^{-1} als besonderer "Lageeffekt" erachtet worden. Unter Einbeziehung der Gemisch-Spektren sind im wesentlichen die ersten Banden zwischen ungetemperten und mäßig getemperten Zustand der Matrizen am intensivsten.

$$\nu_{\text{NH}}^* \cong 3415.6 \text{ cm}^{-1}$$

wurde wie gesagt als offenes H_2O -Pyrroldimer nachgewiesen.

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{od}} = 125.73 + 109.53 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}} \quad |r| = 0.9996$$

Die Meßwerte weichen kaum von der Geraden ab.

Die Werte aus den Tabellen 7.7 ergeben für die Heteroassoziate:

7.8.1.2.4 Heteroassoziate I

7.8.1.2.4.1 Heteroassoziate I in N_2

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 98.31 + 129.95 * \sigma_{\text{i}} \quad |r| = 0.9949, \quad \Psi = 35^\circ$$

7.8.1.2.4.2 Heteroassoziat I in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 110.5 + 92.62 * \sigma_{\text{j}} \quad \Psi = 25^\circ$$

7.8.1.2.5 Heteroassoziate II

7.8.1.2.5.1 Heteroassoziate II in N_2

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 161.76 + 154.50 * \sigma_{\text{p}}^{\text{O}} \quad |r| = 0.9998, \quad \Psi = 38^\circ$$

7.8.1.2.5.2 Heteroassoziate II in Argon (Zwei-Punkte-Gerade)

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 162.30 + 193.89 * \sigma_{\text{p}}^{\circ}, \Psi = 44^{\circ}$$

7.8.1.2.6 Zusammenfassung

Die relativen Frequenzverschiebungen $\Delta\nu_{\text{NH}}$ sind in allen Phasen deutlich von Substituenteneffekten abhängig. Die Abhängigkeit erfüllt bei mehr als zwei $\Delta\nu_{\text{NH}}, \sigma$ - Koordinaten Bedingungen für lineare Regressionsanalysen. Es wurden dabei enge Korrelationen nachgewiesen.

Die Frequenzverschiebungen in der Gasphase zeigen gegenüber jenen, die in Argon- oder Stickstoff-Matrices beobachtet wurden höhere Werte.

Der Substituenteneinfluß auf die assoziativen Wechselwirkungen nähert sich in Argon-Matrices dem Substituenteneinfluß in der Gasphase.

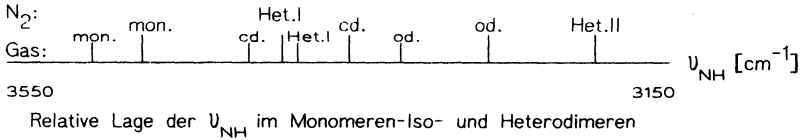
Die Frequenzverschiebungen durch cyclische Dimerisierung sind kleiner als bei einer durch orthogonale $\text{NH} \cdots \pi$ -Brücken vermittelten Wechselwirkung.

Die $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ - Absenkung durch Ausbildung der Heteroassoziate I zeigt bei einer Einbettung der Probanden in Argon eine vergleichsweise geringere Substituentenabhängigkeit als in N_2 . Offensichtlich vermitteln koaxial zu $\text{NH} \cdots \text{OC}$ ausgerichtete N_2 -Teilchen für die lineare Anordnung der H-Brücke einen Stabilitätsgewinn. In Argon wird sehr wahrscheinlich die Linearität der H-Brücke gestört. $\Delta\nu_{\text{NH}}$ schließt mit den σ -Achsen den Steigungswinkel Ψ ein, die als relatives Wechselwirkungsmaß zu fassen sind.

7.8.1.2.7 Diskussion der Korrelationen $\nu_{\text{NH}}(\bar{\nu})$ für die Heteroassoziate I und II

1. Die Abhängigkeit der Frequenzverschiebung der NH-Valenz Schwingung von Substituentenparametern (Übersicht)

Die Abbildung zeigt in der Zusammenfassung der Ergebnisse zur obigen Fragestellung qualitativ folgenden Gang in der Frequenzverschiebung durch Dimerisierung:



2. $\Delta\nu_{\text{NH}}(\bar{\nu})$ im Aceton-Pyrrol-Problem

Dieser qualitative Gang gilt für das hier untersuchte System Aceton-Pyrrol im Bereich induktiver und mesomerer Substituenteneffekte bei Vernachlässigung sterischer Einflüsse. Wichtig ist, daß zwei verschiedene Typen von Heterodimeren ausgebildet werden, deren ν_{NH} von unterschiedlichen Substituenteneffekten abhängen. Diese werden Heteroassoziate I und II bzw. in der Kurzform Het.I und Het.II genannt.

Die Spektren allein beweisen deren Existenz bereits während der als Tempren bezeichneten Manipulation durch zwischenzeitliche Registrierungen. Die sehr unterschiedlichen Lagen der beiden Assoziatbanden-Bereiche lassen 1:1-Heterokomplexe erwarten, die sich hinsichtlich ihrer Assoziationsenthalpie deutlich voneinander unterscheiden. Damit wird zunächst nichts über strukturelle Unterschiede derartiger Komplexbildungen gesagt. Der spekulativen Überlegung des Chemikers entspricht bei Heteroassoziat I das Bild eines sich auf einer Achse im Gleichgewichtsabstand r_g befindlichen Dipolpaares, das sich in einem energetisch instabilen Zustand befindet, weil keines der beiden sp^2 -Hybridorbitale des Carbonylsauerstoffs hinreichend effektiv mit dem Orbital der NH- $\bar{\sigma}$ -Bindung überlappen kann.

Der Chemiker ist ferner geneigt, diesen Zustand als Zwischenminimum einer Potentialfunktion anzunehmen und das "Umkippen" in einen stabileren Endzustand des 1:1-Heteroassoziates mit einer Winkelbildung von $\text{H}\cdots\text{OC}$ mit 120° unter Abstandsverkürzung $r_g \longrightarrow r_g^*$ anzunehmen. Eine derartige Annahme stützt sich primär nur auf das rasche Verschwinden von Absorptionen, die nur in den Spektren auftreten, die beide Komponenten Pyrrol und Aceton enthalten.

Aus den ν_{NH} dimerer Selbstassoziate kann mittels IR-Aufnahmen ein Doppelminimum-Potential nicht angenommen werden, zumal sich alle Frequenzverschiebungen bei stärkerem Tempern allein mit der Bildung höherer Selbstassoziate aus cyclischen und offenen Dimeren erklären lassen, wenn deren Absorption langsam und fast stetig mit der Temperaturerhöhung und weniger drastisch als $\nu_{\text{NH}}^{\text{mon}}$ zurück geht. Auch fehlt hier die strukturelle Basis eines instabilen Zwischenzustandes.

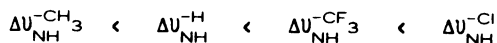
3. Substituenteneinflüsse auf $\Delta\nu_{\text{NH}}$ bei verschiedenen Typen der Heterodimerisierung

a) Die Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von σ_1 bei Heteroassoziaten des Typs I

Wie die Abb.34 zeigt, konnte aus den bei der Heteroassoziation zwischen Aceton und den Pyrrolmolekülen resultierenden Frequenzverschiebungen, vielfach gekoppelt mit dem Auftreten nur schwacher und kurzlebiger oder temperaturabhängiger Banden, ebenfalls eine Substituentenabhängigkeit hergeleitet werden, die sich qualitativ wesentlich von der bei der Selbstassoziation beschriebenen unterscheidet. Sie wird durch $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. I}}(\sigma_1)$ beschrieben.

Danach ist eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken bei der sukzessiven Annäherung von Donor und Akzeptor auf rein elektrostatischer Grundlage ein primärer und zunächst mit nur geringerem Energiegewinn einhergehender Prozeß.

Da die molekularen Dipolmomente mit NH und CO vermutlich auf einer Achse derart liegen, daß die Partialladungen δ^+ des N-Protons und δ^- des Carbonylsauerstoffs sich aufeinander zubewegen, ist die Coulomb-Wechselwirkung der beiden σ -Bindungen $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ bei einem bestimmten Gleichgewichtsabstand r_g am größten. Die Substituenten am Pyrrol bewirken nun eine zunehmende Verschiebung der ν_{NH} in der Reihe der schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in der Weise, daß $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. I}}$ schön mit σ_1 korreliert ($|r| = 0.995$). Die Frequenzverschiebung hat dabei die Reihenfolge:



b) Frequenzverschiebung in Abhängigkeit von σ_p^o bei Heteroassoziaten des Typs II

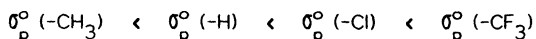
Nach der Abbildung besteht die stärkste Wechselwirkung zwischen den Protonendonatoren der Pyrrolspezies und dem Akzeptormolekül Aceton bei den Heteroassoziaten, die sich durch intensive, beim Tempern stark verschiebende und deutlich verstärkende Banden auszeichnen.

Von den hier in Betracht kommenden Absorptionen liefern die ersten Banden der $\nu_{\text{NH}}^{\text{ass.}}$, die auch auf Grund ihres Temperverhaltens anderartigen 1:1-Heterodimeren zuzuordnen sind, die $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. II}}$ der vier Pyrrolspezies. Die Werte aus N_2 -Spektra

$$\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. II}} : 145.0 - 161.4 - 203.8 - 246.0 \text{ cm}^{-1}$$

korrelieren gut mit $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$. Ein Vergleich mit Heteroassoziat I zeigt zwei deutliche Unterschiede innerhalb der graphischen Darstellung:

- 1.) Ein zusätzlicher Energiegewinn, sehr wahrscheinlich durch Ladungsübertragung in beiden Richtungen sorgt dafür, daß die Ausgleichsgerade im Meßbereich zwischen ca. 61 bis 76 cm^{-1} über jener von Heteroassoziat I liegt. Der Substituenteneffekt nimmt bei Heteroassoziat II relativ zu Heteroassoziat I stärker zu, und die Zunahme liegt auch über jener des Substituenteneffektes bei offenen Dimeren in N_2 . Die bei Heteroassoziaten des Typs I beobachtete Streuung der $\Delta\nu_{\text{NH}}$ um die Ausgleichsgerade entfällt weitgehend, was einem stärkeren Gesamtladungsausgleich und einer stärkeren Stabilität auch bezüglich der chemischen Umgebung entspricht.
- 2.) In der Reihenfolge wird bei allen $\Delta\nu_{\text{NH}}(\sigma_{\text{p}}^{\circ})$ -Korrelationen die Reihe der Substituenten gemäß



eingehalten.

Als ausgewogen kann in diesem Zusammenhang der Unterschied zwischen den einzelnen $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Werten bezeichnet werden. In der Reihe der induktiven Effekte werden dagegen bei unterschiedlicheren $\Delta\sigma_{\text{I}}$ -Werten die beiden elektronegativen Substituenten gegenüber der $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Skala vertauscht.

Dies liegt, leicht darstellbar am Bild mesomerer Grenzstrukturen, am -M-Effekt des CF_3 -Substituenten, für den daher $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ im Gegensatz zu den $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ der beiden Substituenten $-\text{CH}_3$ und $-\text{Cl}$, die einen +M-Effekt haben, positiv ist.

Während für die Substituenten $-\text{CH}_3$ und $-\text{Cl}$ Grenzstrukturen nur mit imminischem Stickstoff formulierbar sind, läßt der CF_3 -Substituent einen "Immonium-Stickstoff" und damit auch fulvenoiden Grenzstrukturen⁴⁰ zu.

Die Ladungsentnahme über den mesomeren Effekt läßt folglich $\Delta\nu_{\text{NH}}$ in 1:1-Heterodimeren des Typs I im Falle Aceton-Bistrifluormethylpyrrol unter $\Delta\nu_{\text{NH}}^{\text{Het. I}}$ des Dichlorpyrrol-Aceton-Komplexes absinken, wodurch NH stärker gebunden erscheint, und somit für die Brücke eine schwächere Bindung erwartet wird.

In der Reihenfolge:

$$\sigma_I(-\text{CH}_3) < \sigma_I(-\text{H}) < \sigma_I(-\text{CF}_3) < \sigma_I(-\text{Cl})$$

ist die Differenz $\sigma_I(-\text{CF}_3) - \sigma_I(-\text{H})$ größer als andere $\Delta\sigma_I$ zweier Nachbarn. Die ΔU_{NH} der Moleküle mit den Substituenten $-\text{H}$ und $-\text{CF}_3$ liegen hier unterhalb der Ausgleichsgeraden, was den linearen Zusammenhang an sich wieder etwas unsicher macht.

7.8.1.2.8 Korrelationen zwischen thermodynamischen Parametern und der Frequenzverschiebung in gelösten Heteroassoziaten

7.8.1.2.8.1 Korrelationen zwischen $\Delta H_{\text{ass.}}$ und ΔU_{NH} (Badger-Bauer-Regel)

Die den schwachen, elektrostatisch bestimmten H-Brücken zugeordnete Frequenzverschiebungen gründen nicht allein auf die vorgelegten Messungen unter Anwendung der Matrixisolationstechnik. Sie werden auch gestützt durch einige Literaturangaben zum Aceton-Pyrrolsystem, die ihrerseits Korrelationen zwischen Frequenzverschiebung und thermodynamischen Meßwerten beinhalten. Meistens geht es in den referierten Arbeiten um Weiterentwicklungen der Badger-Bauer-Regel⁸¹. Nach dieser Regel soll ja zwischen der Assoziationsenthalpie $\Delta H_{\text{ass.}}$ und der auf unendliche Verdünnung oder die Gasphase bezogene Frequenzverschiebung einer freien zu einer assoziierten $\nu_{\text{A-H}}$, als $\Delta \nu_{\text{A-H}\cdots\text{B}}$ bezeichnet, ein linearer Zusammenhang bestehen.

Die Werte für ΔU_{NH} sind dabei teilweise spektroskopisch oder durch Extrapolation bestimmt. So wurde von Nozari und Drago⁸² eine Frequenzverschiebung $\Delta \nu_{\text{NH}}$ für eine Lösung von Pyrrol in CCl_4 durch Aceton bei hohen Verdünnungen mit $92.5 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Die Assoziationsenthalpie wurde über die Gleichung:

$$-\Delta H_{\text{ass.}} = E_{\text{A}} * E_{\text{B}} + C_{\text{A}} * C_{\text{B}}$$

mit Hilfe der vier empirisch bestimmten Parameter E und C zu

$$-\Delta H_{\text{ass.}} = 3.2 \pm 0.2 \text{ [kcal * mol}^{-1}\text{] bestimmt.}$$

Wird $-\Delta H_{\text{ass.}}$ für diverse Pyrrol-Base-Paare gegen spektroskopisch bestimmte $\Delta \nu_{\text{NH}\cdots\text{B}}$ aufgetragen, so ergibt sich gemessen in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$-\Delta H_{\text{ass.}} = (0.0123 \pm 0.0066) \Delta \nu_{\text{NH}} + (1.8 \pm 0.1)$$

als Badger-Bauer-Relation. Diese wird später von Spencer et al⁸³. zu

$$-\Delta H_{\text{ass.}} = (0.0133 \pm 0.0011) \Delta \nu_{\text{NH}} + (1.87 \pm 0.16)$$

modifiziert, wodurch die Assoziationsenthalpien nach dieser Gleichung geringfügig vergrößert werden.

Sowohl der Meßwert

$$\Delta U_{\text{NH}}^{\text{Het. I}} \approx 96.4 \text{ cm}^{-1}$$

für Pyrrol-Aceton in N_2 , als auch der Achsenabschnitt für die Ausgleichsgerade der Heteroassoziate I berechnet zu

$$\Delta U_{\text{NH}} \approx 98.31 \text{ cm}^{-1}$$

stehen, wenn Temperatur und Matrixeffekte berücksichtigt werden, in guter Übereinstimmung mit dem genannten Literaturwert.

7.8.1.2.8.2 Die Produktregel

Aber auch die Produktregel von Pullin und Werner⁸⁴, die aus einer großen Zahl experimentell bestimmter ΔU_{NH} in $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -gebundenen Systemen mittels normierter Donor- und Akzeptorkonstanten (D, A) die Frequenzverschiebung der NH-Valenzschwingung von Pyrrol durch Aceton zu

$$\Delta U_{\text{NH}} = 74 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$$

zu berechnen gestattet, legt nahe, daß der hier angesprochene Bindungstyp I mit schwacher $\text{NH}\cdots\text{OC}$ -Assoziation rein elektrostatischer Natur ist. Dafür spricht auch der spektroskopische Befund der Instabilität der 1:1 Heteroassoziate I, deren Absorptionen U_{NH} vielfach beim Tempern oder sogar beim Belassen der Matrix verschwinden.

Wie bei der Darlegung der Sandwich- und Gemischspektren schon gezeigt wurde, weisen alle vier Spezies derartige Absorptionen auf, bei denen Effekte der Ladungsübertragung offenbar keine Rolle spielen. Hier hängt vielmehr ΔU_{NH} jeweils nur vom induktiven Anteil der Hammettkonstanten σ_1 ab, der vorwiegend die Acidität der Pyrrolmonomeren bestimmt.

Weitere Konsequenzen aus dem Gültigkeitsbereich der Badger-Bauer-Regel sind erst im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Normalkoordinatenanalyse sinnvoll zu diskutieren.

7.8.1.2.8.3 Substituenteneffekte bei der Selbstassoziation als Zuordnungshilfe

Wird akzeptiert, daß sowohl im cyclischen, als auch im offenen Dimeren $\text{NH}-\pi$ -Wechselwirkungen und Ladungsübertragung dominieren, so bedeutet dies, daß die Frequenzverschiebungen sich betragsmäßig nicht allzustark unterscheiden dürfen, und damit auch die Differenzen $\Delta U_{\text{NH}}^{\text{od.-cd.}}$ für alle Spezies von vergleichbarer Größe sind. Dies kann zur Prüfung der Zuordnung von Banden bei schwachen Intensitäten genutzt werden vor

allem dann, wenn weitere zusätzliche Informationen z.B.: aus Argon-Matrixaufnahmen vorhanden sind. So können Korrelationen allgemein zur Prüfung der Konsistenz spektroskopischer Ergebnisse herangezogen werden. Im vorliegenden Fall wurde auf diese Weise $\Delta U_{\text{NH}}^{\text{cd}}$ für das cyclische Dimere von Dichlorpyrrol zugeordnet, das nur in sehr geringem Maß gebildet wird.

Um die Heteroassoziation vom Typ I und ihren Gang bezüglich $\Delta U_{\text{NH}}(\sigma_1)$ besser abzusichern, sollten weitere Untersuchungen mit anderen Substituenten durchgeführt werden können.

7.9 Berechnungen II (siehe Anhang)

7.9.1 Untersuchte Moleküle

7.9.1.1 Pyrrol

Das Kraftfeld von Pyrrol enthält hier 14 Diagonal- und 25 Wechselwirkungskonstanten für die ebenen Schwingungen. Für nichtebene Schwingungen wurden 6 Haupt- und 5 Nebenkraftkonstanten eingegeben. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen der Mutterspezies, sowie die von D.W. Scott⁶⁴ übernommenen Frequenzen von 3 deuterierten Spezies, lieferten die notwendigen IR-Daten. Es wurden 68 Frequenzen ebener und 28 Frequenzen nichtebener Schwingungen benutzt, um obiges Kraftfeld anzupassen.

Die entsprechenden Literaturwerte von D.W. Scott, mit denen erste Anpassungsversuche durchgeführt worden waren, lieferten keine sinnvollen Kraftkonstanten für Pyrrol. Unter Berücksichtigung eines stärker aromatischen Charakters von Pyrrol, wurde ein neueres Kraftfeld von Benzol⁶⁷ zur Bewertung der Kraftkonstanten in inneren Koordinaten herangezogen^{68b} und auf die Bedingungen der Stickstoff-Matrix-Spektren hin abgeändert.

Die benutzten 39 inneren Kraftkonstanten sind nachfolgend tabelliert, die 14 Hauptkraftkonstanten auch im Vergleich. 17 Kraftkonstanten aus einer ab initio Berechnung⁹⁰ schließen sich an.

Bei dem Vorgehen mußte berücksichtigt werden, daß zwischen den einzelnen Kraftkonstanten zum Teil recht starke Korrelationen bestehen, bedingt durch die zahlreichen redundanten inneren Koordinaten.

Diese Schwierigkeit hätte bei Verwendung von Symmetriekraftkonstanten nicht bestanden. Diese sind aber weniger anschaulich, da sie sich aus linear kombinierten Kraftkonstanten in inneren Koordinaten zusammensetzen. Ihr größter Nachteil: Sie sind nicht übertragbar.

Unterschiedliche Kraftkonstanten, die sehr stark voneinander abhängen, sichtbar in der Korrelationsmatrix, konnten nicht zusammen angepaßt werden, sodaß unter Konstantsetzung einzelner Kraftkonstanten schrittweise erst die übrigen angepaßt werden mußten. Die Außerdiagonalelemente des Kraftfeldes wurden bei dieser Prozedur schließlich auf zwei Stellen aufgerundet und dann konstant gehalten. Sie sind ebenfalls in der Tabelle aufgeführt.

Die Schwierigkeiten bei der Übernahme eines bereits referierten Kraftfeldes⁶⁴ für diese Arbeit wurden angesprochen. Sie äußerten sich nicht nur in vergleichsweise wenig sinnvollen Werten für einige der Diagonalglieder. Zusätzlich wurden auch mehrere Nebenkraftkonstanten von Scott tabelliert. Wie zu sehen ist, ergeben sich bei diesen zum Teil auffällig große Werte. Andererseits sind viele Kraftkonstanten gleich gesetzt, die sich mehr oder weniger unterscheiden müssen. Bei dem Vergleich wurde auf identische innere Koordinaten bezogen.

7.9.1.1 Tabellen:		Diagonalkraftkonstanten [N/m] experimentell	
diese Arbeit		D.W. Scott ⁶⁴	P.C. Painter, R.W. Snyder ⁶⁷
Pyrrol: N ₂ -Matrix, 14 K		Pyrrol: Gas, RT	Benzol: Gas, RT
f _{NC}	= 641.5 ± 39.6	700.7 ± 51.2	
f _{C2C3}	= 701.8 ± 36.2	836.6 ± 19.9	700.7 ± 51.2
f _{C3C4}	= 584.4 ± 51.2	599.9 ± 17.4	
f _{NH}	= 679.7 ± 4.6	686.4 ± 3.7	
f _{C2C3}	= 536.2 ± 2.9	539.5 ± 2.4	502.2 ± 9.5
f _{C3H}	= 526.9 ± 2.8	531.0 ± 2.4	
f _{C5NC2}	= 158.7 ± 38.9	167.1 ± 9.6	
f _{NC2C3}	= 174.6 ± 37.3	127.7 ± 3.4	
f _{C2C3C4}	= 147.9 ± 14.1	127.7 ± 3.4	146.1 ± 43.9
f _{HNC2}	= 42.8 ± 3.0	43.8 ± 1.0	
f _{HC2N}	= 47.9 ± 4.4	42.4 ± 0.9	49.6 ± 2.2
f _{HC2C3}	= 47.9 ± 4.4	42.4 ± 0.9	
f _{HC3C2}	= 37.5 ± 2.6	43.4 ± 0.8	
f _{HC3C4}	= 37.5 ± 2.6	43.4 ± 0.8	

Die Streckkraftkonstanten haben die Einheit [N/m] und die Winkeldeformationskraftkonstanten werden in [Nm/rad²].

7.9.1.1.2 Tabelle: ab Initio-Diagonalkraftkonstanten "in-plane" von Pyrrol⁹⁰

[mdyn*Angström]

innere Koordinate	Beschreibung	Kraftkonstante
q ₁	C-N stretching	6.34
q ₂	C-C "	7.28
q ₃	C-C "	6.23
q ₄	C-C "	7.28
q ₅	C-N "	6.34
q ₆	N-H "	6.88
q ₇	C-H "	5.38
q ₈	C-H "	5.34
q ₉	C-H "	5.34
q ₁₀	C-H "	5.38
q ₁₁	N-H deformation	0.46
q ₁₂	C-H "	0.45
q ₁₃	C-H "	0.42
q ₁₄	C-H "	0.42
q ₁₅	C-H "	0.45
q ₁₆	Ring	1.76
q ₁₇	Ring	1.62

Die neuere Arbeit von Boggs et al.⁹⁰ bestätigt weitgehend das bereits angewandte Verfahren, Pyrrol mehr als aromatisches Molekül zu behandeln.

7.9.1.1.3 Tabellen: Außerdiagonalkraftkonstanten [N/rad] "experimentell"

		diese Arbeit	D.W.Scott ⁶⁴	
		Pyrrol: N ₂ -Matrix	Pyrrol: Gas	
f _{NC,NC}	=	40.0	94.3 ± 11.8	(24)
f _{NC,C2C3}	= f _{NC,C5C4}	= 50.0	76.4 ± 7.0	(23)
f _{NC,C5NC2}	= f _{NC,C2NC5}	= 21.0	112.7 ± 9.4	(32)
f _{NC,NC2C3}	= f _{NC,NC5C4}	= 20.0	112.7 ± 9.4	(32)
f _{NC,HNC}	= f _{NC,HNC}	= 18.0	11.9 ± 0.2	(30)
f _{NC,HC2N}	= f _{NC,HC5N}	= 12.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{NC,HC2C3}	= f _{NC,HC5C4}	= 12.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C2C3,C3C4}	= f _{C5C4,C2C3}	= 45.0	76.4 ± 7.0	(23)
f _{C2C3,C3C4}	= f _{C5C4,NC5C4}	= 20.0	112.7 ± 9.4	(32)
f _{C2C3,C2C3C4}	= f _{C5C4,C5C4C3}	= 18.0	112.7 ± 9.4	(32)
f _{C2C3,HC2N}	= f _{C5C4,HC5N}	= 12.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C2C3,HC2C3}	= f _{C5C4,HC5C4}	= 12.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C2C3,HC3C2}	= f _{C5C4,HC4C5}	= 16.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C2C3,HC3C4}	= f _{C5C4,HC4C3}	= 16.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C3C4,C2C3C4}	= f _{C4C3,C5C4C3}	= 20.0	112.7 ± 9.4	(32)
f _{C3C4,HC3C2}	= f _{C4C3,HC4C5}	= 18.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C3C4,HC3C4}	= f _{C4C3,HC4C3}	= 18.0	11.9 ± 0.6	(30)
f _{C2H,C3H}	= f _{C5H,C4H}	= 2.3	2.6	
f _{C5NC2,NC2C3}	= f _{C2NC5,NC5C4}	= -60.0		
f _{C5NC2,HNC2}	= f _{C2NC5,HNC5}	= 45.0	4.8 ± 1.2	(36)
f _{NC2C3,C2C3C4}	= f _{NC5C4,C5C4C3}	= -60.0		
f _{NC2C3,HC2N}	= f _{NC5C4,HC5N}	= 45.0	4.8 ± 1.2	(36)
f _{NC2C3,HC2C3}	= f _{NC5C4,HC5C4}	= 45.0		
f _{C2C3C4,HC3C2}	= f _{C5C4C3,HC4C2}	= 45.0		
f _{C2C3C4,HC3C4}	= f _{C5C4C3,HC4C3}	= 45.0		

7.9.1.2 Aceton

Grundlage für die benötigten Kraftkonstanten war hier neben eigenen Untersuchungen das Valenzkraftfeld von Cossee und Schachtschneider⁴⁶. Dabei wurden 9 Diagonal- und Außerdiagonalkraftkonstanten den 48 Schwingungsfrequenzen angepaßt, die aus IR-

und Ramanpektren von C_2H_6CO und C_2D_6CO bei unterschiedlichen Drucken in der Gasphase aufgenommen, benutzt worden waren.

Vergleiche mit eigenen N_2 - und Ar-Matrix-Aufnahmen zum Zwecke der Übertragung wurden durchgeführt. Die Diagonalkraftkonstanten der Cossee-Arbeit waren gemäß Literatur für verschiedene Valenzkraftfelder berechnet worden. In dieser Arbeit wurde auf das erste Valenzkraftfeld zurückgegriffen, daher die Bezeichnung VF.1.

Cossee sieht $8A_1^-$, $4A_2^-$, $5B_1^-$ und $7B_2^-$ -Schwingungen vor, die unserer Abzählung von $8A_1^-$, $4A_2^-$, $7B_1^-$ und $5B_2^-$ -Schwingungen abgesehen von der Festlegung der Symmetrieachsen entsprechen.

7.9.1.2.1 Tabelle: Diagonalkraftkonstanten [N/m]

	diese Arbeit	Forel et al. ⁴⁹	Cossee, Schachtschneider ⁴⁶	
	Aceton/ N_2 -Matrix		Aceton Gas	VF.1
f_{CH}	487.0 ± 4.0	488.0 ± 0.2	488.2 ± 1.8	
f_{HCH}	52.0 ± 1.0	53.0 ± 0.9	52.1 ± 0.7	
f_{CCH}	63.0 ± 2.0	64.0 ± 2.0	46.8 ± 3.7	
f_{CC}	408.0 ± 23.0	484.0 ± 2.0	407.1 ± 15.8	
f_{CO}	998.0 ± 39.0	880.0 ± 30.0	971.7 ± 28.3	
f_{CCO} i.p.	115.0 ± 14.0	104.0 ± 7.0	100.6 ± 6.7	
f_{CCC}	150.0 ± 25.0	104.0 ± 12.0	164.7 ± 19.6	

7.9.1.3 Pyrrolderivate

Wie die nachfolgende 1. Tabelle zeigt, wurden bei den $-CH_3$, $-Cl$, und CF_3 -substituierten Pyrrolmolekülen nur die Kraftkonstanten freigegeben, die einen Einfluß auf die Wasserstoffbrückenbindung selbst erwarten lassen, und die Kraftkonstanten der Valenzschwingung und Winkeldeformationen in die die Substituenten primär involviert sind. Diesem Vorgehen werden primär also die Kraftkonstanten der NH-Valenzschwingungen und der Winkeldeformationen in der Ebene unterworfen. Es zeigt sich, daß außerdem benachbarte innere Koordinaten mitberücksichtigt werden müssen.

Nun ließ sich aber beispielsweise f_{NC} für die drei ersten Species gemeinsam, nicht jedoch für das CF_3 -Derivat der Mutterspezies anpassen. Auch mußten für die der C- CF_3 benachbarten CC-Doppelbindung und für C-C abweichende Werte eingegeben werden.

-CH₃ und -CF₃ wurden in dieser Arbeit wie "einzelne Atome" mit den Massen 15.024 bzw. 68.995 behandelt.

Die Kraftkonstanten der Pyrrol-derivate sind, wie zu sehen, überwiegend gemeinsam anpaßbar. Die untere Hälfte der Tabelle repräsentiert eine Fehlerabschätzung für die unterschiedlichen Kraftkonstanten nach einer bestimmten Zahl von Iterationen, und zwar etwas unterschiedlich berechnete Standardabweichungen (siehe Anhang).

7.9.1.3.1 Tabelle: Diagonalkraftkonstanten [N/m]

3,4-Dimethylpyrrol	Pyrrol	3,4-Dichlorpyrrol	3,4-BTFMP*
f_{NH} 681.3	f_{NH} 679.7	f_{NH} 675.0	f_{NH} 672.1
$f_{\text{C-CH}_3}$ 522.8	$f_{\text{C-H}}$ 526.9	$f_{\text{C-Cl}}$ 366.0	$f_{\text{C-CF}_3}$ 482.9
$f_{\text{C=C-CH}_3}$ 74.4	$f_{\text{C=C-H}}$ 37.1	$f_{\text{C=C-Cl}}$ 139.4	$f_{\text{C=C-CF}_3}$ 130.0
$f_{\text{C-C}_3\text{CH}}$ 67.0	$f_{\text{C-C-H}}$ 38.0	$f_{\text{C-C-Cl}}$ 149.5	$f_{\text{C-C}_3\text{CF}}$ 100.0

* f_{NC} , $f_{\text{C}_2\text{C}_3}$ und $f_{\text{C}_3\text{C}_4}$ wurden für dieses Molekül abweichend von den drei übrigen Spezies berechnet. Siehe dazu Gesamtfeld der inneren Kraftkonstanten.

7.9.1.3.2 Tabelle: Außerdiagonalkraftkonstanten [N/rad²]

3,4-Dimethylpyrrol	Pyrrol	3,4-Dichlorpyrrol
$f_{\text{C=C,C=C-CH}_3}$ = -31.5	$f_{\text{C=C,C=CH}}$ = 16.0	$f_{\text{C=C,C=C-Cl}}$ = 7.1
$f_{\text{C=C,C-C-CH}_3}$ = 39.0	$f_{\text{C-C,C-CH}}$ = 18.0	$f_{\text{C-C,C-C-Cl}}$ = 68.4
$f_{\text{C=C-C,C=C-CH}_3}$ = 81.7	$f_{\text{C-C-C,C=CH}}$ = 45.0	$f_{\text{C=C-C,C-C-Cl}}$ = 82.0
$f_{\text{C=C-C,C-C-CH}_3}$ = 63.0	$f_{\text{C=C-C,C-CH}}$ = 45.0	$f_{\text{C=C-C,C-C-Cl}}$ = 75.0
$f_{\text{HC=C,C-C-CH}_3}$ = 3.0	$f_{\text{H-C=C,C-CH}}$ = -3.0	$f_{\text{HC=C,C-C-Cl}}$ = -3.0

3,4-Bistrifluormethylpyrrol*

$f_{\text{C=C,C=C-CF}_3}$ = -31.5
$f_{\text{C-C,C-C-CF}_3}$ = 39.0
$f_{\text{C=C-C,C=C-CF}_3}$ = 72.3
$f_{\text{C=C-C,C-C-CF}_3}$ = 72.3
$f_{\text{HC=C,C-C-CF}_3}$ = -3.0

7.9.2 Heterodimere

Die 1:1 Heteroassoziatbildung geschieht zwischen den beiden Bindungen N-H und O=C. Das bedeutet, daß die Summe der Kraftkonstanten aus den Einzelkomponenten um mindestens 6 Kraftkonstanten eines Diagonalkraftfeldes erweitert werden muß. Davon werden 3 Kraftkonstanten für die Schwingungen der Brücke in der Molekülebene der C_s -symmetrischen Gesamtanordnung benötigt. Es sind dies eine Valenz- und zwei Deformationskonstanten:



Ausgangswerte der nachfolgend beschriebenen Vorgehensweise sind die Geometrie der Brücke und die Bewegungen der entsprechenden inneren Koordinaten in der Ebene. Ausgehend von CNDO/2-Rechnungen⁶⁸ wird, wie bereits erwähnt, der Winkel $\text{H}\cdots\text{O}=\text{C} \cong 135^\circ$ übernommen. Aus vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindungen ist der Abstand $\text{H}\cdots\text{O}$ mit 2.9 Angström festgesetzt. Mit diesen Werten sind die zusätzlichen G-Elemente zu errechnen. Die hier praktizierte Beschränkung auf die Schwingungen der Rasse A' in der Ebene ergibt sich zwangsweise daraus, daß den FIR-Spektren nur die vier $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ der Probanden zu entnehmen sind. Sie liegen wie folgt:

X=	-CH ₃	-H	-Cl	-CF ₃	[cm ⁻¹]
$\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$	123	131	129	121.5	

Zur korrekten Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung ist zunächst zu berücksichtigen, daß Schwingungen des Wasserstoffs in der NH-Valenz und in der Brücke $\text{H}\cdots\text{O}$ nicht von einander unabhängig sein können. Das bedeutet, daß die Kraftkonstanten f_{NH} und $f_{\text{H}\cdots\text{O}}$ im Heterodimerenspektrum nicht gleichzeitig anzupassen sind.

Aus diesem Grunde wird, wie bereits erwähnt, ein stufenweises Vorgehen bei der Anpassung gewählt, das so aussieht:

Zuerst werden die Kraftkonstanten der beiden Monomeren im Komplex festgehalten, da wie oben angedeutet, f_{NH} und $f_{\text{H}\cdots\text{O}}$ stark korrelieren.

Dann wird die $f_{\text{H}\cdots\text{O}}$ Kraftkonstante so angepaßt, daß die ν_0 der Brücke jeweils richtig wiedergegeben wird.

Die Deformationskonstanten, die in ähnlichen Systemen die Valenzkraftkonstanten nur wenig beeinflussen, erhalten dabei Werte, die zwischen 7 und 11% der $f_{\text{H}\cdots\text{O}}$ liegen.

Sie betragen für die in den ebenen Brückenschwingungen lokalisierten Deformationskonstanten $f_{\text{NH}\cdots\text{O}} \cong f_{\text{H}\cdots\text{OC}} \cong 0.2 \text{ [mdyn} \cdot \text{Angström/rad}^2] \hat{=} 20 \text{ [Nm/rad}^2]$ gültig für die Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$ und $-\text{CF}_3$, sowie $0.3 \text{ [mdyn Angström/rad}^2] \hat{=} 30 \text{ [Nm/rad}^2]$ für CF_3 -substituiertes Pyrrol.

Wird nun der Gesamtkomplex berechnet, so gehen insbesondere die Frequenzen der NH-Bindung sowie der benachbarten Winkeländerungen und Gerüstdeformationen nach oben und zwar allein in Abhängigkeit von der G-Matrix und der Größe der angenommenen $f_{\text{O}\cdots\text{H}}$.

Der Effekt der "kinematischen Kopplung" muß also bei der weiteren Anpassung mitberücksichtigt werden.

Für Schwingungen, an denen die NH-Deformation beteiligt ist, ergeben sich bei der Vorwärtsrechnung dabei z.B. Abweichungen zwischen ca. 10 und 30 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen, sofern die CNH stärkere Beiträge in der Potential-Energie-Verteilung aufweist. Bei Pyrrol selbst sind von der kinematischen Kopplung z.B. die Frequenzen betroffen, die dann um ΔU allein durch Kopplung über die G-Matrix heraufgesetzt erscheinen.

* $U_{\text{exp.}}^{\text{mon.}}$:	1421.0	1289.0	1137.0	$[\text{cm}^{-1}]$
** ΔU :	8.5	8.7	14.2	$[\text{cm}^{-1}]$

* $U_{\text{exp.}}^{\text{mon.}}$: Frequenzen, mit ca. 30% CNH-Anteil in der PEV, ** ΔU : $\Delta U_{\text{ber.}}^{\text{gekoppelt-ungekoppelt}}$

Deutliche Erhöhungen finden sich auch noch in den Frequenzen, bei denen die zur f_{CNH} benachbarten inneren Kraftkonstanten und Wechselwirkungskonstanten größere Beiträge zur potentiellen Energieverteilung liefern.

Für die NH-Valenzschwingung selbst ergeben sich durch Kopplung Erhöhungen von ΔU_{NH} in der Größenordnung zwischen 35 und 73 cm^{-1} im Rahmen dieser Arbeit.

Wie sieht die Kopplung für Aceton aus? Die ebene U_{CCO} wird durch sie um ca. 8.0 bis 11.5 cm^{-1} erhöht.

Die Frequenzverschiebungen, von denen die an der Brücke beteiligten Bindungen NH- und $\text{O}=\text{C}$ - betroffen sind, können aber in der angegebenen Größe nicht mehr allein durch das Phänomen der kinematischen Kopplung erklärt werden. Nur bei den Kraftkonstanten dieser Bindungen und bei der am stärksten betroffenen f_{NH} ist eine Anpassung sinnvoll, nicht dagegen bei Kraftkonstanten, die in Frequenzverschiebungen durch Assoziatbildung involviert sind, und deren Frequenzverschiebungen in der gleichen Größenordnung liegen, wie die durch kinematische Kopplung bedingten.

Aus den Versuchsbedingungen der FIR-Matrix-Spektroskopie ergibt sich weiterhin, daß die Wasserstoffbrückenbindung nur in Gestalt der wesentlich stabileren Heteroassoziate II erfaßt werden kann, da nach stärkerem Tempern auch kein Heteroassoziat I mehr zu erwarten ist. Damit liegen aber die Frequenzen für alle Heteroassoziate praktisch fest: die Heteroassoziate I finden als instabile Durchgangsstadien unter diesen Bedingungen im FIR kein spektroskopisches Korrelat mehr.

Für die vier Spezies wurden Rechnungen durchgeführt, die hier in Form von Verschiebungen durch Heterodimerisierung (h.d.), sowie von kinematischen Kopplungen (kin.k.) und der zu kompensierenden Gesamtverschiebung notiert sind:

	$\nu_{\text{NH}}(X)$	$\nu_{\text{exp.}}^{\text{mon.}}$	$\nu_{\text{exp.}}^{\text{h.d.}}$	$\Delta\nu_{\text{exp.}}$	$\Delta\nu_{\text{calc.}}^{\text{kin.k.}}$	$\Delta\nu_{\text{exp.}}^{\text{h.d.+kin.k.}}$	$[\text{cm}^{-1}]$
X_1 :	-CH ₃	3517.7	3372.7	-145.0	45.9	-190.9 ~ 191	
X_2 :	-H	3513.8	3352.4	161.4	45.7	207.1 ~ 207	
X_3 :	-Cl	3501.8	3298.0	203.8	72.8	276.6 ~ 277	
X_4 :	-CF ₃	3493.8	3247.8	246.0	75.4	321.4 ~ 321	

Die Feinstruktur der CO-Bande im Assoziat 3.4-Bistrifluormethylpyrrol-Aceton wurde noch nicht untersucht. In den Beispielen für die drei Spezies 3.4-DMP-P-3.4-DCIP ergeben sich aus $\nu_{\text{exp.}}^{\text{mon.}}$ und $\nu_{\text{exp.}}^{\text{h.d.}}$, sowie der Kopplung über die G-Matrix folgende zu kompensierende Gesamtverschiebungen:

	$\nu_{\text{CO}}(X)$	$\nu_{\text{exp.}}^{\text{mon.}}$	$\nu_{\text{exp.}}^{\text{h.d.}}$	$\Delta\nu_{\text{exp.}}$	$\Delta\nu_{\text{calc.}}^{\text{kin.k.}}$	$\Delta\nu_{\text{exp.}}^{\text{h.d.+kin.k.}}$	$[\text{cm}^{-1}]$
X_1 :	-CH ₃	1722.5	1719.4	-3.1	2.9	-6.0	
X_2 :	-H	1723.3	1719.5	-3.8	2.8	-6.6	
X_3 :	-Cl	1723.0	1719.6	-3.4	2.9	-6.3	

In den Heteroassoziaten werden die Frequenzen der ebenen CCO-Deformationsschwingung, wie Vorwärtsrechnungen für die Assoziante zeigen, ebenfalls um einige cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen gerückt. Sie betragen 7.5, 7.7 und 10.0 cm^{-1} bei 3.4-DMP, Pyrrol und 3.4-DCIP. Somit ist es weiterhin nur sinnvoll die Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingung anzupassen. Sie muß zur Kompensation um zusätzlich ca. 6.3 cm^{-1} abgesenkt werden, was einer Erniedrigung der CO-Kraftkonstante um ca. 17 N/m entspricht. Sie liegt dann bei ca.

$$f_{\text{CO}}^{\text{h.d.}} \cong 981.0 \text{ N/m.}$$

Insgesamt sind mithin bei der Anpassung alle Beiträge der kinematischen Gesamtkopplung, in der Form zusätzlicher durch Heterodimerisierung bedingter, rein masseabhängiger Frequenzverschiebungen durch weitere Erniedrigungen der involvierten Valenzkraftkonstanten zu kompensieren.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Kraftkonstanten f_{NH} von monomeren Pyrrolen, von Heterodimeren, sowie die entsprechenden Änderungen Δf_{NH} bedingt durch Assoziation und schließlich die Kraftkonstanten der Brücke $f_{\text{O}\dots\text{H}}$ für die diversen Assoziante.

	$f(X)$	$f_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$	$f_{\text{NH}}^{\text{h.d.II}}$	Δf_{NH}	$f_{\text{O}\dots\text{H}}^{\text{h.d.II}}$	[N/m]
X_1 :	-CH ₃	681.3	602.5	78.8	27.1	
X_2 :	-H	679.7	594.5	85.2	27.4	
X_3 :	-Cl	675.0	568.2	106.8	34.6	
X_4 :	-CF ₃	672.1	550.7	121.4	34.1	

Die Kraftkonstanten der Heteroassoziate aus der Normalkoordinatenanalyse und ihre Änderungen gegenüber den Kraftkonstanten der Monomeren wurden über die Jacobi-Matrix verbessert und optimiert.

7.10 Kraftkonstanten und ihre Änderungen durch Heteroassoziation

7.10.1 Korrelationen zwischen experimentellen Werten und Substituentenparametern II

7.10.1.1 Korrelationen von Kraftkonstanten der nichtassoziierten NH-Bindungen aus aus N₂-Matrixspektren

Ähnlich wie die Bezugfrequenzen der NH-Valenzschwingungen sollten auch die Kraftkonstanten der NH-Bindungen linear von Substituentenparametern abhängen. Aus der Normalkoordinatenanalyse fällt mit den Frequenzen der N₂-Spektren folgender Satz von Kraftkonstanten an [N/m]:

X	-CH ₃	-H	-Cl	-CF ₃
$f_{\text{NH}}^{\text{mon.}}$	681.3	679.7	675.0	672.1

Zunächst fallen die nur geringfügigen Unterschiede der f_{NH} -Werte auf. Dennoch wird eine brauchbare Korrelation entsprechend der Abhängigkeit $U_{\text{NH}}(\theta)$ erwartet. Die Regressionsanalyse liefert keine gute Korrelation zu σ_1 . Es ist für $f_{\text{NH}}^{\text{mon.}}(\sigma_1)$: $|r| = 0.9273$.

Eine Prüfung auf σ_p^0 ergibt dagegen eine noch wesentlich strengere Korrelation:

$$f_{\text{NH}}^{\text{mon.}} = 679.52 - 14.28 * \sigma_p^0 \quad |r| = -0.9963$$

Somit werden mesomere Anteile auch in den Bindungsstärken der NH-Bindungen wirksam. Im f_{NH}^0 -Diagramm zeichnet sich bei guter linearer Abhängigkeit der NH-Kraftkonstanten doch eine deutlich schwächere Korrelation relativ zu $\nu_{\text{NH}}(\sigma_p^0)$ ab, es ist

$$\theta_{f_{\text{NH}}}^{\text{mon.}} \cong 4^\circ 05' < \theta_{\nu_{\text{NH}}}^{\text{mon.}} \cong 10^\circ 30'$$

7.10.1.2 Die Abhängigkeit von Kraftkonstantenänderungen der heteroassoziierten NH-Bindung

7.10.1.2.1 Kraftkonstanten und ihre Änderungen in Heteroassoziaten I

Mit den Frequenzverschiebungen, die sich jeweils bei symmetrischer Substitution in 3- und 4-Stellung des Pyrrols für beide Typen der 1:1 Heteroassoziate ergeben, fallen aus der Normalkoordinatenanalyse zwei Sätze von Kraftkonstantenänderungen an. Davon sind neben dem f_{NH}^0 -Satz zunächst die Werte für Δf_{NH}^I von Bedeutung. Diese sind nachfolgend nebst den zugehörigen Frequenzänderungen und den gefitteten Kraftkonstanten für Heteroassoziat I gelistet.

Heteroassoziat I		DMP	P	DCIP	BTFMP
Het.I	-1				
$\Delta \nu_{\text{NH}}$	[cm ⁻¹]	94.0	96.8	163.1	147.6
$f_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$	[Nm ⁻¹]	621.7	618.8	583.1	586.8
$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het.I}}$	[Nm ⁻¹]	59.6	60.9	91.8	85.5

Die Kraftkonstanten der Heteroassoziate I liefern die Beziehung

$$f_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} = 618.31 - 75.69 * \sigma_1 \quad |r| = 0.9997$$

Die Kraftkonstantenänderungen liefern dann folgende Gleichung für die lineare Regression:

$$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} = 61.74 + 61.24 * \sigma_1 \quad |r| = 0.997$$

Es wurde wieder auf die Frequenzen ν_{NH} und die Kraftkonstanten f_{NH} der Monomeren im Zustand der N_2 -Matrixisolation bezogen.

7.10.1.2.2 Kraftkonstanten und ihre Änderungen in Heteroassiaten II

Betrachtet man desweiteren die entsprechenden Verhältnisse bei den stärker gebundenen und stabileren 1:1 Heteroassoziaten so ergibt sich:

Heteroassoziat II		DMP	P	DCIP	BTFMP
$\Delta \nu_{\text{NH}}^{\text{Het. II}}$	$[\text{cm}^{-1}]$	145.0	161.4	203.8	246.0
$f_{\text{NH}}^{\text{Het. II}}$	$[\text{Nm}^{-1}]$	602.5	594.5	568.2	550.7
$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het. II}}$	$[\text{Nm}^{-1}]$	78.81	85.15	106.79	121.42

Die Kraftkonstanten der Heteroassoziate II ergeben für die NH-Bindungsstärken die Beziehung:

$$f_{\text{NH}}^{\text{Het. II}} \cong 593.08 - 80.60 * \sigma_{\text{p}}^{\circ} \quad |r| = 0.997$$

Die Ermittlung der linearen Regression liefert folgenden Zusammenhang für ihre Änderungen durch Heteroassoziation

$$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het. II}} = 86.44 + 66.32 * \sigma_{\text{p}}^{\circ} \quad |r| = 0.998$$

7.10.2 Korrelation der Kraftkonstanten in der Brücke

Aus den FIR-Spektren sind Frequenzen nur für 1:1 Heteroassoziate des Typs II zu gewinnen. Die Änderung der Bewegung des Protons $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ ist für die Heteroassoziate beim Übergang Het.I nach Het.II also nicht zu erfassen. Ungeachtet dieser bereits diskutierten Problematik, muß hier das Postulat eines Durchgangszustandes Het. I aufrecht erhalten werden.

Zur Ermittlung der Frequenzen $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}^{\text{Het. II}}$ sind die FIR-Spektren der ungetemperten Matrix für jedes Donor-Akzeptor-Paar aufzunehmen, und dann sind die Differenzspektren aus getemperten und nichtgetemperten Zuständen der jeweiligen Matrix zu erstellen, in denen die Werte für $\nu_{\text{H}\cdots\text{O}}$ vielfach am deutlichsten zu sehen sind. Mit diesen Frequenzen ergeben sich die Kraftkonstanten der Brücke wie folgt:

		DMP	P	DCIP	BTFMP
$f_{O...H}^{Het.II}$	$[cm^{-1}]$	123	131	129	121.5
$f_{N...O}^{Het.II}$	$[N/m]$	27.05	27.4	34.6	34.1

Die Regressionsgerade hat mit diesen Werten folgende Gleichung:

$$f_{N...O}^{Het.II} = 27.63 + 15.22 * \sigma_1 \quad |r| = 0.998$$

Die Kraftkonstanten ergeben sich nach dem Zwei-Massen-Modell in der oberen Grenze und mit den genannten Frequenzen zu:

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$f_{H...O}^{OG}$	32.15	31.47	39.90	39.28

Die Regressionsgerade lautet dann:

$$f_{H...O}^{OG} \cong 32.28 + 16.51 * \sigma_1 \quad |r| = 0.990$$

Die Kraftkonstanten der unteren Grenze (NH...O als Massen) entsprechen einem sehr stark vereinfachten Modell und sind daher weniger realistisch. Sie haben folgende Werte:

	DMP	P	DCIP	BTFMP
$f_{H...O}^{UG}$	6.90	7.83	7.59	6.74

Diese Kraftkonstanten ändern sich nur sehr wenig mit σ_1 , weshalb sich ein sehr schlechter Korrelationskoeffizient errechnet.

$$f_{H...O}^{UG} \cong 7.31 - 0.202 * \sigma_1 \quad |r| = 0.103$$

7.10.3 Numerische Beispiele für die $f_{O...H}$ aus dem Zwei-Massen-Modell:

Die Kraftkonstanten aus dem Zwei-Massen-Modell ergeben sich für die Komplexe mit den Brückenfrequenzen aus den FIR-Spektren aus der nachfolgenden Formel in der c die Lichtgeschwindigkeit und μ^* die reduzierten molekularen Massen für die verschiedenen Spezies in der oberen Grenze sind:

$$f_{3.4- \text{S.Pyrrol} - \text{Aceton}} \cong 4\pi^2 c^2 * \mu_{\text{Komplexe 1-4}}^* * \nu_{1-4}^2$$

$$\mu^* = \mu/L$$

$$4\pi^2 c^2 = 0.3548144221 * 10^{23} \text{ cm}^2 \text{sec}^{-2}$$

DMP - Aceton	$\mu_1^* = 5.9883863 * 10^{-23} \text{g}$	$\nu^2 = (123 \text{ cm})^2$
P - Aceton	$\mu_2^* = 5.1690826 * 10^{-23} \text{g}$	$\nu^2 = (131 \text{ cm})^2$
BTFMP - Aceton	$\mu_3^* = 7.4992514 * 10^{-23} \text{g}$	$\nu^2 = (121.5 \text{ cm})^2$
DCIP - Aceton	$\mu_4^* = 6.7576152 * 10^{-23} \text{g}$	$\nu^2 = (129 \text{ cm})^2$

Somit wird für

DMP - Aceton	$f_1 \cong 32.15 \text{ N/m}$	$\sigma_{1,1} = -0.05$
P - Aceton	$f_2 \cong 31.47 \text{ N/m}$	$\sigma_{1,2} = 0.00$
BTFMP - Aceton	$f_3 \cong 39.28 \text{ N/m}$	$\sigma_{1,3} = 0.41$
DCIP - Aceton	$f_4 \cong 39.90 \text{ N/m}$	$\sigma_{1,4} = 0.47$

Mit diesen Werten ergibt sich die bereits gezeigte Korrelation, für die obere Grenze.

7.10.4 Tabellen

7.10.4.1 Korrelationen der Kraftkonstanten zu Substituentenparametern

7.10.4.1.1 Für die Kraftkonstanten nichtgebundener Moleküle in N_2 (~14 K) ist

$$f_{NH}^{\text{mon.}} \cong 679.52 - 14.28 * \sigma_p^0 \quad r = -0.9963$$

7.10.4.1.2 Für die in Heteroassoziaten I involvierten f_{NH} ergibt sich

$$f_{NH}^{\text{Het.I}} \cong 618.31 - 75.69 * \sigma_I \quad r = -0.9997$$

7.10.4.1.3 Für die Kraftkonstanten der Heteroassoziante II ist

$$f_{NH}^{\text{Het.II}} \cong 593.08 - 80.598 * \sigma_p^0 \quad r = -0.9974$$

7.10.4.2 Korrelationen der Kraftkonstantenänderungen zu Substituentenparametern

7.10.4.2.1 Für die Heteroassoziate I ergibt sich bezüglich der Änderung der Kraftkonstanten in $[\text{Nm}^{-1}]$:

$$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het.I}} \cong 61.74 + 61.21 * \sigma_I \quad |r| = 0.997$$

7.10.4.2.2 Die Heteroassoziate II lassen sich hinsichtlich der Änderung der Kraftkonstanten $[\text{Nm}^{-1}]$ beschreiben durch:

$$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{Het.II}} \cong 86.43 + 66.37 * \sigma_p^o \quad |r| = 0.998$$

7.10.4.2.3 Die Kraftkonstanten der H-Brücke selbst $[\text{Nm}^{-1}]$ folgender Gleichung

$$f_{\text{O}\cdots\text{H}} \cong 27.63 + 15.22 * \sigma_p \quad |r| = 0.998$$

7.10.4.2.4 Und die Kraftkonstanten der H-Brücke errechnen sich nach dem Zwei-Massen-Modell in der oberen Grenze $[\text{Nm}^{-1}]$ gemäß:

$$f_{\text{O}\cdots\text{H}}^{2\text{MM.}} \cong 32.28 + 16.51 * \sigma_I \quad |r| = 0.990$$

7.11. Vergleich der Kraftkonstanten berechnet aus CNDO/2⁶⁸ mit experimentellen Werten

Betrachtet werden die bei den Potentialfunktionen $V(r_{\text{NH}})$ für die Moleküle des Typs 3.4-Di-X-Pyrrol mit $X = -\text{CH}_3, -\text{OH}, -\text{H}, -\text{F}$ und $-\text{CN}$.

Aus der Krümmung der Potentialfunktionen ergeben sich dann die harmonischen Kraftkonstanten gemäß der Beziehung:

$$f_{\text{NH}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_{\text{NH}}^2} \right)_{r_0}$$

Hierin ist r_0 der Gleichgewichtsabstand im Energieminimum. Für die verschiedenen Substituenten ergeben sich folgende Kraftkonstanten f_{NH}^p aus der CDNO/2-Rechnung:

X	-OH	-CH ₃	-H	-F	-CN	
f_{NH}^p	1427.2	1427.2	1508.0	1436.1	1559.0	[N/m]

Die Potentialfunktion entspricht in der graphischen Darstellung einem anharmonischem Potential. Im Komplex mit Aceton ergeben sich in Abhängigkeit von X in derselben Reihenfolge die angenähert harmonischen Kraftkonstanten $f_{\text{NH}}^{\text{ass.}}$:

$f_{\text{NH}}^{\text{ass.}}$	1198.2	1203.6	1274.7	1182.9	1182.1	[N/m]
-------------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

Somit ist die Änderung der Kraftkonstanten laut Rechnung (ohne Rundung):

$\Delta f_{\text{NH}}^{\text{P-ass.}}$	228.97	223.65	233.24	253.11	376.97	[N/m]
--	--------	--------	--------	--------	--------	-------

Die graphische Darstellung weist die zugrunde liegenden Potentialfunktion als ein Doppelminimum-Potential aus.

Um eine mögliche Korrelation zwischen Δf_{NH} und Substituenteneffekten zu erhalten, sind für die Substituenten noch einige elektronische Parameter anzugeben. Benützt werden $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ und σ_{i} .

X	-OH	-CH ₃	-H	-F	-CN
$\sigma_{\text{p}}^{\circ}$	-0.16	-0.12	0.0	0.21	0.65 ⁷
σ_{i}	0.25	-0.05	0.0	0.50	0.59 ⁴²

Die $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ -Werte wurden von C. Hansch⁷, die σ_{i} -Werte wurden von E.D. Schmid und J. Bellanto⁴² übernommen. Es zeigt sich nun, daß die Änderung der Kraftkonstanten, wie sie sich aus CDNO/2-Rechnungen ergibt mit $\sigma_{\text{p}}^{\circ}$ korreliert. Die Gleichung lautet:

$$\Delta f_{\text{NH}} \cong 241.5 + 186.8 * \sigma_{\text{p}} \quad |r| = 0.96$$

Die Berechnung der Kraftkonstanten der Brücke selbst erfolgt ebenfalls aus der Krümmung der Potentialfunktion, die jetzt $V(R_{\text{O...H}})$ als Abhängigkeit darstellt und stark anharmonisch ist.

Aus der CNDO/2-Rechnung können folgende Kraftkonstanten entnommen werden:

X	-OH	-CH ₃	-H	-F	-CN	
$f_{\text{O...H}}$	86.7	81.4	82.3	97.3	104.9	[N/m]

Es zeigt sich, daß diese Kraftkonstanten mit σ_{i} also dem Hammett'schen Induktionsparameter korrelieren. Die Ausgleichsgerade lautet:

$$f_{\text{O...H}} \cong 81.6 + 34.8 * \sigma_{\text{i}} \quad |r| = 0.97$$

Der Energiegewinn ergibt sich pro Assoziat aus der Differenz der Energie der Moleküle im energieärmsten Zustand bei dem Gleichgewichtsabstand $R_{O...H} = R_o$ und dem Abstand der dissoziierten und damit wechselwirkungsfreien Säure-Base-Paares (R_∞). Theoretisch ist $R_{O...H} = R_o \cong 2.614$ Angström. Dies ist der Abstand der Brücke bei starrem NH-Abstand. Die Energiegewinne ΔE durch die jeweilige 1:1 Heteroassoziation gehen ebenfalls mit dem induktiven Effekt.

Die Energiewerte betragen gemäß CNDO/2-Rechnung:

X	-OH	-CH ₃	-H	-F	-CN	
ΔE	7.86	7.45	7.54	9.41	9.55	[kcal/mol]

Die zugehörige lineare Regression liefert die Gleichung:

$$\Delta E \cong 7.47 + 3.47 * \sigma_1 \quad |r| = 0.96$$

Beide Geraden verlaufen praktisch parallel, wodurch bestätigt wird, daß innerhalb des Bereiches der betrachteten Substituenteneffekte die Energie der Brücke funktionell gut durch die Kraftkonstanten beschrieben wird. Dagegen wird keine akzeptable Korrelation zwischen ΔE und Δf_{NH}^{ass} gefunden.

Unter Berücksichtigung eines Skalierungsfaktors von ca. 3, genauer von 2.7942, kann die experimentelle Funktion der theoretisch berechneten Funktion stark angeglichen

$$\Delta f_{NH}^* \cong 86.43 + 66.37 * \sigma_p^o \quad |r| = 0.998$$

werden, denn die Multiplikation von Achse und Steigung mit 2.7942 ergibt:

$$\Delta f_{NH} \cong 241.5 + 185.5 * \sigma_p^o$$

gegenüber

$$\Delta f_{NH} \cong 241.5 + 186.8 * \sigma_p^o$$

d.h. die experimentelle und die theoretische Darstellung unterscheiden sich dann kaum noch, da die Differenz in beiden Steigungen sehr klein ist. Der Quotient beträgt 1.0016. Gilt das auch für die Brücke?

Der experimentelle Zusammenhang ist hier:

$$f_{H...O} \cong 27.63 + 15.22 * \sigma_1 \quad |r| = 0.998$$

Mit dem genannten Skalierungsfaktor ergäbe sich dann:

$$f_{H...O} \cong 77.20 + 42.53 * \sigma_1$$

Die Skalierungsfunktion liefert hier nicht die volle Übereinstimmung, da die neue Ausgleichsgerade etwas steiler verläuft und der Achsenabschnitt etwas tiefer liegt. Der Steigungen-Quotient beträgt 1.22. Dennoch vermag auch die theoretische Behandlung bei Berücksichtigung und eines Faktors zwischen 2.8 und 3 den Zusammenhang $\Delta f(\sigma_1)$ korrekt wiederzugeben.

Bei einem mittleren Skalierungsfaktor von 2.87 wäre aus dem experimentellen Zusammenhang:

$$f_{\text{H}\cdots\text{O}}^{**} \cong 79.30 + 43.68 * \sigma_1$$

erhältlich, gegenüber dem Ergebnis der CNDO/2-Berechnung (s.o.):

$$f_{\text{H}\cdots\text{O}} \cong 81.60 + 34.80 * \sigma_1$$

Die Abweichung betrage dann in den Achsenabschnitten für $\Delta f_{\text{NH}}(\sigma_p^0)$ ca. -3% und für $f_{\text{H}\cdots\text{O}}(\sigma_1)$ ca. +3%.

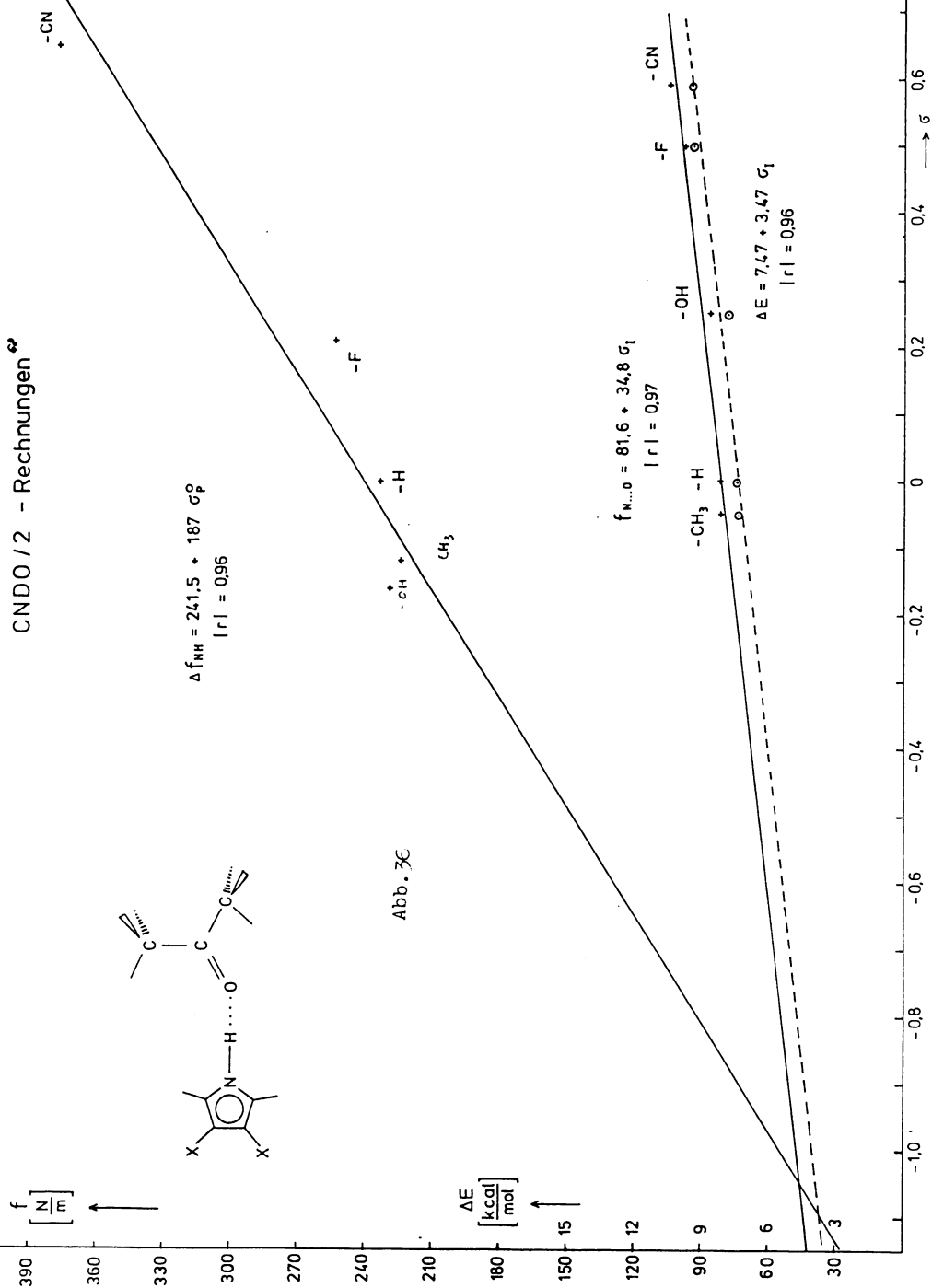
Für die Änderung der Kraftkonstanten $\Delta f_{\text{NH}}^{\text{CNDO}}$ mit σ_p^0 ergibt sich mit dem mittleren Skalierungsfaktor von 2.87 eine Abweichung von ca. -2.64% bezüglich des Achsenabschnittes und von ca. +2.62% bezüglich der Steigung der skalierten Funktion. Das bedeutet, daß in der Theorie die Substituentenabhängigkeit der Kraftkonstanten nicht stark genug erfaßt wird. Dies wird aber auch daraus verständlich, daß in dem CNDO/2-Verfahren die Coulomb'sche Wechselwirkung gegenüber kovalenten Anteilen in der Brücke etwas zu stark gewichtet werden.

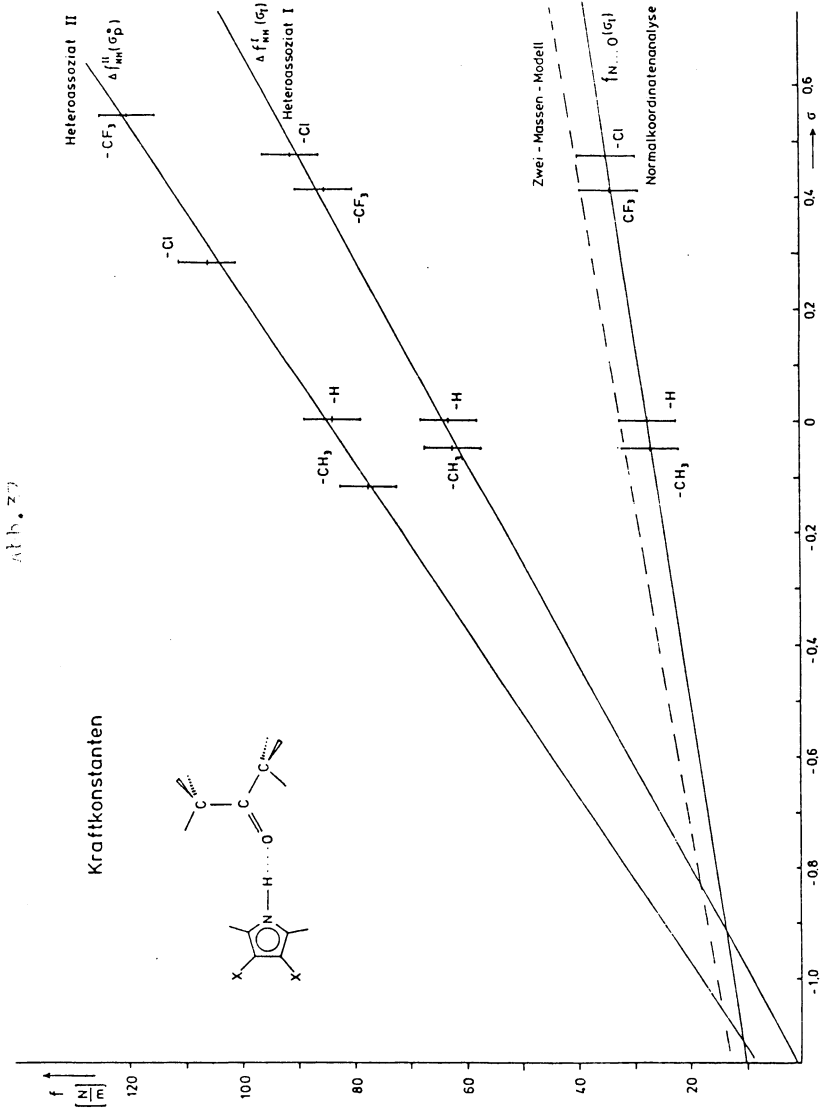
Es wird aber im wesentlichen die Änderung der Kraftkonstanten Δf_{NH} im Assoziat mit σ_p^0 auch theoretisch korrekt beschrieben. Für die stabilen Assoziat ist ferner die Änderung der Energie ΔE proportional der Kraftkonstanten der Brücke $f_{\text{H}\cdots\text{O}}$ im Gültigkeitsbereich der hier betrachteten Substituenten. ΔE korreliert dagegen nicht mit Δf_{NH} , was besagt, daß hier die Badger-Bauer-Regel nicht gilt, die ja eine Proportionalität zwischen ΔE und ΔU_{NH} vorsieht.

Die schwachen, bzw. metastabilen Assoziat Het.I genügen dagegen der Badger-Bauer-Regel weitgehend. Die Heteroassoziate I sind indessen aus bekannten Gründen im FIR nicht zu isolieren.

Im Gültigkeitsbereich der eingebrachten Substituenten gilt die Badger-Bauer-Regel also für aromatische Brønsted-Säuren, wenn die Acidität induktiv beeinflusst ist und nach Speckle⁸⁵ auch für substituierte Basen, was die Akzeptor-Eigenschaft betrifft (Abb.36,37).

CNDO/2 - Rechnungen





7.12 Diskussion der Korrelationen $f_{\text{NH}}(\sigma)$ und $\Delta f_{\text{NH}}(\sigma)$

Die Abhängigkeit der $f_{\text{NH}}(\sigma)$ ist schwächer als jene der $\nu_{\text{NH}}(\sigma)$, sichtbar an den Neigungskoeffizienten beider Funktionen.

Da $f_{\text{NH}}(\sigma)$ eine lineare Funktion der Substituenteneinflüsse ist sollten für Systeme, die dem beschriebenen ähnlich sind, Abschätzungen der Kraftkonstanten bei bekannten Substituentenparametern möglich sein.

Von besonderem Wert wird das dargestellte Verfahren zur Gewinnung übertragbarer Kraftkonstanten erst bei der Untersuchung von Frequenzverschiebungen di- und oligomerer H-Brückenbildner sein, deren gebundene $\nu_{\text{X-H}}$ -Valenzschwingungen wesentlich stärker von Substituentenkonstanten abhängen.

Die Berechnung der Korrelation $\Delta f_{\text{NH}}(\sigma)$ bringt innerhalb dieser Arbeit keinen besonderen Vorteil gegenüber der Berechnung $f_{\text{NH}}(\sigma)$. Dennoch kann diese für andere Systeme und Matrixmaterialien bedeutsam werden, besonders auch zur Eliminierung störender Matrix-Effekte. Die Untersuchung der $f_{\text{NH}}(\sigma)$ bei Oligo- und Polymeren wird zum Verstehen und zur Entwicklung neuer organischer Stoffe beitragen.

7.13 Matrix-Effekte:

Hallam¹ beschreibt in seinem Einführungswerk mehrere spezifische Effekte, die durch die Matrix-Materialien hervorgerufen werden. In N_2 - und Ar-Matrices der eigenen Untersuchungen fallen an Monomerenbanden der NH-Valenzschwingung, den Banden der $\nu_{\text{NH}}^{\text{cd}}$ und offenen $\nu_{\text{NH}}^{\text{od}}$ Aufspaltungen von mehreren cm^{-1} auf. Nach unseren Vorstellungen handelt es sich hierbei entweder um Lageeffekte dahingehend, daß in den Wirtsgittern Vorzugslagen der Gastmoleküle vorgegeben sind und auch genutzt werden, oder es werden definierte Wechselwirkungen etwa zu N_2 angenommen z.B. π -Komplexe $\text{NH} \cdots \begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ | \\ \text{N} \end{array}$ in denen die NH-Bindung von orthogonal oder auch parallel zu ihr ausgerichteten Teilchen umhüllt ist.

Matrixeffekte wirken sich in Spektren von Materialien mit Oligomeren unangenehm aus, weil größere Aggregate kaum noch Vorzugslagen beanspruchen können und damit auch die Intensitäten charakteristischer Absorptionen verschwinden.

Genau dies wurde bei unserem Problem häufig nach dem Tempern festgestellt. Die Aufspaltungen einer ν_{NH} durch Matrixmaterialien ist bei den 1:1-Heteroassoziaten ebenfalls beträchtlich und kann bis weit über 10 cm^{-1} gehen.

8. Zusammenfassung

Zur genauen Analyse von Substituenteneffekten in Wasserstoffbrücken des Typs $N-H\cdots O=C$ wurden Wechselwirkungen zwischen 3.4-symmetrisch-substituierten Pyrrolderivaten und Aceton untersucht.

Als präparativ zugänglich und spektroskopisch geeignet, konnten Pyrrol-Moleküle mit $-CH_3$, $-H$, $-Cl$ und $-CF_3$ als Substituenten im IR- und FIR-Bereich untersucht werden. Neben parallel durchgeführten Untersuchungen der Gasphase erwies sich die Matrix-Isolation der Probanden in N_2 - und teilweise in Ar-Matrices als unverzichtbare Voraussetzung gesicherter Zuordnungen der Grundschwingungen isolierter, selbst- und heteroassoziierter Teilchen.

Vorbedingung für den Einsatz der Matrix-Isolations-Methode war die Konstruktion eines an die festinstallierten Spektrometer anschließbaren Dosiersystems zur Erzeugung definierter Schichten aus binären Gasphasen (Sandwich-Technik) oder aus ternären Gas-mischphasen.

Aus den Spektren der auf KBr- oder CsJ-Fenstern bzw. auf Elektrolytkupferplatten aufkondensierten Matrices unterschiedlicher Schichtdicken und Konzentrationen ($80 \leq M/A \leq 2000$) fielen als experimentell bestimmte Werte, Frequenzen, Frequenzverschiebungen, Kraftkonstanten und Kraftkonstantenänderungen an. Von besonderem Interesse waren dabei $\nu_{NH}^{mon.}$, $\nu_{NH}^{cd.}$, $\nu_{NH}^{od.}$, $\nu_{NH}^{Het.}$ und $\nu_{H\cdots O}$. Das sind die Frequenzen der NH-Valenzschwingungen monomerer-, cyclisch- und offen dimerer- und heteroassoziierter Teilchen, sowie die Valenzschwingung des Protons in der Brücke selbst. Außerdem mußten die assoziativ bedingten Frequenzverschiebungen zu Vergleichszwecken ermittelt werden.

An Kraftkonstanten waren von Interesse: die f_{NH} , die $f_{H\cdots O}$ sowie die Änderungen der Kraftkonstanten relativ zur Kraftkonstanten der NH-Bindung.

Für diese experimentellen Werte ergaben sich in zahlreichen Untersuchungen lineare Abhängigkeiten von den tabellierten Substituentenparametern σ_I und den modifizierten Hammett-Taftschen Konstanten σ_p^o , die auch mesomere Substituenteneffekte, sichtbar in der Definitionsgleichung:

$$\sigma_p^o = \sigma_I + \sigma_R^o$$

einschließen, die aber Verfälschungen von Korrelationen aus Durchgangsresonanzen ausschließen.

Für die Monomeren der Pyrrol-Derivate und ihre 1:1-Heteroassoziate wurden Normalkoordinatenanalysen unter Anwendung der N_2 -Matrix-Spektren nach der Wilson'schen GF-Methode durchgeführt. Hier wurde ein allgemeines Valenzkraftfeld in inneren Koordinaten und mit weitgehend übertragbaren Kraftkonstanten ermittelt. Die Frequenzverschiebungen und Kraftkonstanten wurden mit Größen aus CNDO/2-Verfahren unter Einbeziehung von Skalierungsfaktoren verglichen. Für die Beschreibung der Wasserstoffbrücken des Pyrrol-Aceton-Systems in Abhängigkeit von Substituenten σ_1 und σ_p^o wurde als bedeutend gefunden:

1. Die Frequenzverschiebungen und die Änderungen der Kraftkonstanten korrelieren mit σ_p^o . Im Heterodimerisierungsgeschehen spielen also mesomere Effekte eine Rolle bezüglich ΔU_{NH}^{Het} und Δf_{NH}^{Het} . Dies betrifft stabile H-Brückenbindungen des Typs Heteroassoziat II.
2. Frequenzverschiebungen und Änderungen von Kraftkonstanten, wie sie für die metastabilen elektrostatisch wechselwirkenden Heteroassoziate I der N_2^- - und Ar-Matrices gefunden wurden, korrelieren allein mit dem Induktivparameter σ_1 .
3. Auch die Kraftkonstanten der Brücke selbst $f_{H...O}$ sind allein durch induktive Beiträge der Substituenten in der Brücke bestimmt. Sie korrelieren also mit σ_1 und nicht mit σ_p^o .
4. Die Energie der Brücke E_H korreliert gemäß dem CNDO/2 Ergebnis nur mit σ_1 . Mesomere Effekte sind danach für die Brückenenergie ohne Bedeutung.
5. Die Energie der Brücke korreliert mit den Kraftkonstanten der Brücke $f_{H...O}$ aber nicht mit den Frequenzverschiebungen ΔU_{NH} . Hier gilt also die bekannte Badger-Bauer-Regel nicht. Die H-Brückenbindung selbst ist einem Heteroassoziat des Typs II zuzuordnen.

Als weitere experimentelle Ergebnisse sind zu nennen:

1. Die symmetrisch gabelte $NH...2Cl$ -Brücke: sie wurde röntgendiffraktometrisch als strukturbestimmender Faktor hoher Symmetrie für 3,4-Dichlorpyrrol-Einkristalle bewiesen (Dr. W. Winter). Im IR-Spektrum war sie als $NH...Cl$ -Wechselwirkung zunächst nur an der $\Delta U_{NH...Cl}$ der N_2 -Matrixaufnahmen feststellbar.
2. Die Heteroassoziate I und II wurden in der Gasphase von Pyrrol-Aceton Gasspektren nachgewiesen und zugeordnet. Die ν_{NH} der Monomeren wird durch Bildung des Heteroassoziate II um ca. 316 cm^{-1} verschoben. Für das schwächere metastabile Heteroassoziat I beträgt die Verschiebung $\Delta \nu_{NH} \sim 107\text{ cm}^{-1}$.

Verschiebungen derselben Größenordnungen geschehen durch $\text{NH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Wechselwirkungen in der Gasphase, wo außerdem starke $\alpha\text{-CH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -intermolekularer Art wirksam sind. Die $\text{CH}\cdots\text{F}_3\text{C}$ -Brücke ist mit einer Verschiebung ΔU_{CH} von über 30 cm^{-1} im Ar-Spektrum verifiziert.

9 Literaturverzeichnis

- 1.) H.E.Hallam (ed): Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, Wiley, London 1973
- 2.) E.B.Wilson, jr, J.C.Decius, P.C.Cross: Molecular Vibrations McGraw-Hill, New York 1955
- 3) A.Gossauer: Die Chemie der Pyrrole, Springer, Berlin, Heidelberg 1974
- 4.) H.Fischer, H.Orth: Die Chemie des Pyrrols, Leipzig 1934-1937, New York, Johnson Reprint Corp. 1968
- 5.) a) J.L.Bredas, B. Themans, J.M.Andre: Phys.Rev. B., 27, 7827 (1983)
b) B.J.Feldmann, P.Burgmayer, R.W.Murray: J.Am.Chem.Soc., Vol.7, No.4 , 872 (1985)
- 6.) J.K.Seydel, K.-J.Schaper: Chemische Struktur und biologische Aktivität von Wirkstoffen Verlag Chemie, Weinheim 1979
- 7.) C.Hansch: Relations Structure-Activité, Societé de Chimie Therapeutique, Paris 1974
- 8.) O.Gruber, P.Jiru, M.Ralek: Molekularsiebe, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968
- 9) Darstellung: a) Siehe Nachr.Chem.Techn. 16, No.15, 260f. (1968),
b) DBP angem. (Nr. K62598 IVa/12g)
- 10.) J.A.Riddik, W.B. Bunger: Organic Solvents, 3^o, Wiley, New York 1970
- 11.) K.Fajans, Die Naturwissenschaften: 9.Jahrgang, Heft 37, 729f. (1962)
- 12.) Org. Solvents, Lit.9 dto., 812f.
- 13.) Org. Solvents, Lit.9 dto., 722f.
- 14.) a) M.Farnier,P.Fournari: Bull.Soc.Chim.France No.9-10, 2335 (1975)
b) D.O.Cheng, T.L. Bowmann, E.Le Goff: J. Heterocyclic.Chem. 1145 (1976)
- 15.) Org. Solvents, Lit.9, 423f.,
- 16.) R.J.Motekaitis, D.H. Heinert, A.E.Martell: J.Org.Chem., Vol.35 No.8, 2504 (1970)
- 17.) H.Fischer,K.Gangl: Z.Physiol.Chem., 267, 188 (1941)
- 18.) a) J.Leroy, D. Cantacuzène, C.Wakselman: Synthesis, 313 (1982)
b) J.Leroy, C.Wakselman: Can.J.Chem., 54, 218 (1976)
- 19.) M.Farnier, P.Fournari: J.HeterocyclicChem., 373 (1975)
- 20.) P.Gans: Vibrating Molecules, Chapman and Hall, London 1971
- 21.) N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberly: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York 1964
- 22.) D.Steele: Theory of Vibrational Spectroscopy, Saunders, Philadelphia 1971
- 23.) K.F.Gebhard: Programm REDPA
- 24.) K.F.Gebhard: Programm UMAT
- 25.) J.H.Schachtschneider: Programm GMAT

- 26.) T.Gleisberg: Programm ZMAT
- 27.) J.H.Schachtschneider: Programm FPERT
- 28.) V.Typke: Programm TAUZET
- 29.) L.P.Hammett: Physikalische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- 30.) R.W.Taft: Separation of Polar, Steric and Resonance Effekts in Reactivity; in M.S.Newmann (ed): Steric Effekts in Organic Chemistry; Wiley, New York 1956
- 31.) C.D.Richtie, W.F.Sager: Prog.Phys.Org.Chem., 2, 323 (1963)
- 32.) L.M.Stock, H.C.Brown: Advan.Phys.Org.Chem., 1, 55 (1963)
- 33.) H.H.Jaffè: Chem.Rev., 53, 191 (1953)
- 34.) H.C.Brown, Y.Okamoto: J.Amer.Chem.Soc., 80, 4979 (1958)
- 35.) H.van Bekkum, P.E. Verkade, B.M.Webster: Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 78, 815 (1959)
- 36.) R.W.Taft,jr., J.C.Lewis: J.Amer.Chem. Soc., 80, 2436 (1958)
- 37.) R.W.Taft,jr., J.C.Lewis: Tetrahedron 5, 210 (1959)
- 38.) R.W.Taft,jr.: J.Amer.Chem.Soc. 79, 1045 (1959)
- 39.) J.Clark, D.D.Perrin: Prediction of the strength of organic bases, in Quart. Rev., London, 18, 295 (1964)
- 40.) H.A.Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, 4.Auflage, S. 122 (1970)
- 41.) C.Hansch, A.Leo: Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, Wiley, Chichester (1979)
- 42.) E.D.Schmid, J.E.Bellanto, Z.Eleetrochem., 65, No.4, 362 (1961)
- 43.) a) J.D. Swalen, C.C.Costain: JChem.Phys. 31, 1562 (1959)
b) R.Nelson, L.Pierce: J.Mol.Spectrosc., 18, 344 (1965)
- 44.) R.Peter, H. Dreizler: Z.Naturforsch. Teil A 20, 301 (1965)
- 45.) T.Jijima: Bull. Chem.Soc.Jap., 45, 3526 (1972)
- 46.) P.Cossee, J.H.Schachtschneider: J.Chem.Phys, 44, No.1, 97 (1966)
- 47.) D.R.Smith, B.K.Mc Kenna, K.D.Möller: J.Chem.Phys, 45, 1904 (1966)
- 48.) J.R.Allkins, E.R.Lippincott: Spectrochimica Acta, 25A, 761 (1969)
- 49.) M-Th.Forel, M.Fouassier: J.Chim.Phys., 67, 1132 (1972)
- 50.) W.C.Harris: J.Mol.Spectrosc., 43, 117 (1972)
- 51.) P.F.Krause, B.G.Glagola, J.E.Katon: J.Chem.Phys. 61, No.12, 5331 (1974)
- 52.) P.Groner, G.A.Guirgis, J.R.Dung: J.Chem.Phys., 83, 1507 (1985)
- 53.) V.Schomaker, L.Pauling: J.Amer.Chem.Soc., 61, 1769 (1939)
- 54.) W.S.Wilcox, J.H.Goldstein: J.Amer.Chem.Soc., 20, 1656 (1952)
- 55.) B.Bak, D.Christensen, L.Hansen, J.Rastrup-Andersen: J.Chem.Phys., 24, 720 (1956)

- 56.) R.C.Lord, F.A.Miller: J.Chem.Physics, 10, 328 (1942)
- 57.) J.Lecomte: Bull.Soc.Chim.France, 415 (1956)
- 58.) P.Mirone: Gazz.chim.ital., 86, 165 (1956)
- 59.) H.Bürger, K.Burczyk: Z.anorg.allg.Chem. 381, 176 (1971)
- 60.) A.M.Prima: Opt.Spectrosc., Akad.Nauk USSR; Fiz.-Mat. Nauk, Suppl.3 167 (1967)
- 61.) R.L.Jones, C.W.Rees: J.Chem.Soc., 2249 (1969)
- 62.) M.A.Mellier: C.R.Acad.Soc.Paris, t.270, Serie B, 331 (1970)
- 63.) A.Lautiè, A.Novak: J.Chem.Phys., 56, 2479 (1972)
- 64.) D.W.Scott: J.Molec.Spectrosc., 37, 77 (1971)
- 65.) A.Lautiè, A.Novak: J.Chem.Phys., 69, 1332 (1972)
- 66.) C.Cataliotti, G.Paliani: Can.J.Chem., 54, 2451 (1975)
- 67.) P.C.Painter, R.W.Snyder: Spectrochim.Acta, 36A, 337 (1980)
- 68.) a) Ch.Votteler: Diplomarbeit, Tübingen 1977
b) mit σ_p^o verbesserte Werte durch Berechnungen von Prof. Dr. V.Hoffmann;
dto. Kraftkonstanten angepaß an aromatischen Charakter von Benzol (vergl.67)
- 69.) R.H.Linnell: J.Chem.Phys., 41, 3274 (1964)
- 70.) R.L.Hinman, S.Theodoropolus: J.Org.Chem., 28, 3052 (1963)
- 71.) R.A.Jones, P.H.Wright: Tetrahedron Letters, 5495 (1968)
- 72.) N.Fuson, M.-L.Josien, R.L.Powell, E.Utterback: J.Chem.Phys., Vol.20, No.1, 145 (1952)
- 73.) N.Fuson, M.L.Josien: J.Chem.Phys., Vol22 No.7 (1954)
- 74.) N.Fuson, P.Pineau, M.L.Josien: J.Chim.Phys., 55, 454 (1958)
- 75.) M.-C.Bernhard-Houplain, C.Sandorfy: Can.J.Chem., 52, 1075 (1973)
- 76.) A.V.Jogansen, G.A.Kurchi: Z. prikl. Spectr., 21, 1036 (1974)
- 77.) J.A.Pullin, R.L.Werner: Spectrochim. Acta, Vol.21, 1257 (1965)
- 78.) Z.Rahim, B.N.Barman: Acta Cryst., A34, 761 (1978)
- 79.) V.Lorenzelli, A.Alemagna: Compt. Rend. 257, 2977 (1963)
- 80.) R.M.Bentwood, A.J.Barnes, W.J.Orville-Thomas: J. Mol. Spectrosc., 84, 391 (1980)
- 81.) R.M.Badger, S.H.Bauer: J. Chem. Phys., 5, 839 (1937)
- 82.) a) M.S.Nozari, R.S.Drago: J. Amer. Chem. Soc., 92, 7086 (1970)
b) R.S.Drago, G.C.Vogel, T.E.Needham: J. Amer. Chem. Soc., 93, 6014 (1971)
c) R.S.Drago, B.B.Wayland: J. Amer. Soc., 87, 3571 (1965)
- 83.) J.N.Spencer et al.: J. Phys. Chem., Vol.83 No.20, 2615 (1979)
- 84.) J.A.Pullin, R.L.Werner: Spectrochim. Acta, 21, 1257 (1965)
- 85.) W.Speckle: Dissertation, Tübingen, BRD (1985)
- 86.) J.E.Del Bene, J.Cohen: J. Amer. Chem. Soc., 100, 5285 (1978)

- 87.) P.Polizer, H.Weinstein: Tetrahedron, Vol.31, 915, 1975
- 88.) M.Sjöström, S.Wald: Chemica Scripta, 9, 200 (1976)
- 89.) H.Fritzsche: Berichte der Bunsengesellschaft., Bd. 68, No.5, 459 (1964)
- 90.) Y.Xie, K.Fan, J.E.Boggs: Mol.Phys., Vol.58, No.2, 401 (1986)

10 Anhang: Gesamtkraftfeld^{68b} (Prof. Dr. V.Hoffmann)

Anhang

GESAMT-KRAFTFELD

	X	=	CH ₃	H	Cl	CF ₃
1	NC		6.415100	6.415100	6.415100	5.850000
2	C2C3		7.017775	7.017775	7.017775	6.002000
3	C3C4		5.843950	5.843950	5.843950	3.910000
4	NH		6.812773	6.79661	6.750037	6.721543
5	C2H		5.362171	5.362171	5.362171	5.360307
6	C3H		5.228437	5.268860	3.660459	4.828915
7	C5NC2		1.584550	1.584550	1.584550	1.685000
8	NC2C3		1.746384	1.746384	1.746384	1.426000
9	C2C3C4		1.478813	1.478813	1.478813	2.034000
10	HNC2		0.390218	0.428304	0.475986	0.506455
11	HC2N		0.479000	0.488597	0.479000	0.408409
12	HC2C3		0.479000	0.470500	0.479000	0.415000
13	C2C3C		0.743867	0.370793	1.393660	1.300000
14	C4C3X		0.670000	0.379700	1.495000	1.000000
15	NC2		0.400	0.400	0.400	0.400
16	NC2		0.500	0.500	0.500	0.500
17	C2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
18	NC2		0.210	0.210	0.210	0.210
19	NC2C3		0.200	0.200	0.200	0.200
20	C2C3		0.200	0.200	0.200	0.200
21	C2C3C4		0.180	0.180	0.180	0.180
22	C3C4		0.200	0.200	0.200	0.200
23	NC2		0.180	0.180	0.180	0.180
24	NC2		0.120	0.120	0.120	0.120
25	C2C3		0.120	0.120	0.120	0.120
26	C2C3		- 0.314789	0.160000	0.071424	- 0.314789
27	C3C4		0.390000	0.180000	0.685500	0.390000
28	C5NC2		0.450	0.450	0.450	0.450
29	NC2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
30	NC2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
31	C2C3C4		0.816724	0.450000	0.820025	0.723362
32	C2C3C4		0.630000	0.450000	0.750000	0.723362
33	HNC2		0.015	0.015	0.015	0.015
34	HC2N		0.015	0.015	0.015	0.015
35	HC2C3		- 0.030000	0.030000	- 0.030000	- 0.030
36	CN		0.023	0.023	0.023	0.023
37	C5NC2		- 0.600	- 0.600	- 0.600	- 0.600
38	C2C3C4		- 0.600	- 0.600	- 0.600	- 0.600
39	C2C3C4C5		- 0.600	- 0.600	- 0.600	- 0.600

Anhang

	X	=	CH ₃	H	Cl	CF ₃
4	NH		0.116539	0.045876	0.152511	0.657463
4	NH		0.427382	0.589274	0.423513	1.784265
5	C2H			0.029017		
5	C2H			0.372721	0.746618	
6	C3X		0.433844	0.028635	2.073309	
6	C3X		1.591036	0.367814		
7	C5NC2			0.389134		
7	C5NC2			4.998420		
8	NC2C3			0.373127		
8	NC2C3			4.792803		
9	C2C3C4			0.141806		
9	C2C3C4			1.821491		
10	HNC2		0.030928	0.029788	0.054539	
10	HNC2		0.113423	0.382621	0.151450	
11	HC2N			0.044440		
11	HC2N			0.570833		
13	XC3C2		0.297379	0.025991	0.597019	
13	XC3C2		1.090578)	0.333854	1.657883	
14)			
14)			
26	C2C3	XC3C2	0.289760		0.608070	
26	C2C3	XC3C2	1.062635		1.688572	
31	C2C3C4	XC3C2	0.350870		0.431484	
31	C2C3C4	XC3C2	1.286745)		1.198202	
32))			
32))			

Anhang

	X	=	CH ₃	H	Cl	CF ₃
1	NC		6.415100	6.415100	6.415100	5.850
2	C2C3		7.017775	7.017775	7.017775	6.002
3	C3C4		5.843950	5.843950	5.843950	3.910
4	NH		6.282649	6.252222	5.950158	5.98031
5	C2H		5.362171	5.362171	5.362171	5.360307
6	C3X		5.228437	5.268860	3.660459	4.828915
7	C5NC2		1.586550	1.586550	1.586550	1.685000
8	NC2C3		1.746384	1.746384	1.746384	1.426000
9	C2C3C4		1.478813	1.478813	1.478813	2.035000
10	HNC2		0.390218	0.428304	0.445000	0.506455
11	HC2N		0.479000	0.479000	0.479000	0.408409
12	HC2C3		0.479000	0.479000	0.479000	0.415000
13	C2C3-X		0.706933	0.375000	1.444330	1.300000
14	C4C3-X		0.706933	0.375000	1.444330	1.000000
15	NC2		0.400	0.400	0.400	0.400
16	NC2		0.500	0.500	0.500	0.500
17	C2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
18	C3C4		0.210	0.210	0.210	0.210
19	C5NC2		0.200	0.200	0.200	0.200
20	NC2C3		0.200	0.200	0.200	0.200
21	C2C3		0.180	0.180	0.180	0.180
22	C3C4		0.200	0.200	0.200	0.200
23	NC2		0.180	0.180	0.180	0.180
24	NC2		0.120	0.120	0.120	0.120
25	C2C3		0.120	0.120	0.120	0.120
26	C2C3		- 0.314789	0.160000	0.071424	- 0.314789
27	C3C4		0.390000	0.180000	0.683500	0.390
28	C5NC2		0.450	0.450	0.450	0.450
29	NC2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
30	NC2C3		0.450	0.450	0.450	0.450
31	C2C3C4		0.723362	0.450	0.785000	0.723362
32	C2C3C4		0.723362	0.450	0.785000	0.723362

Anhang

	X	=	CH ₃	H	Cl	CF ₃
33	HNC2	HNC5	0.015	0.015	0.015	0.015
34	HC2N	HC2C3	0.015	0.015	0.015	0.015
35	HC3C2	X-C3C4	- 0.03000	- 0.03000	- 0.03000	- 0.03000
36	CN	NC	0.230	0.023	0.023	0.023
37	C5NC2	C3C2N	- 0.600	- 0.600	- 0.600	- 0.600000
38	NC2C3	C2C3C4	- 0.600	- 0.600	- 0.600	- 0.600000
39	C2C3C4	C3C4C5	- 0.600000	- 0.600000	- 0.600000	- 0.600000
40	CH		4.870	4.870	4.870	4.870
41	HCH		0.520	0.520	0.520	0.520
42	CCH		0.630	0.630	0.630	0.630
43	CC		4.080	4.080	4.080	4.080
44	C0		9.980	9.980	9.980	9.980
45	CC0		1.150	1.150	1.150	1.150
46	CCC		1.150	1.150	1.150	1.150
47	CH	CH	0.040	0.040	0.040	0.040
48	HCH	CCH	- 0.013	- 0.013	- 0.013	- 0.013
49	CCH	CCH	- 0.020	- 0.020	- 0.020	- 0.020
50	CC	CC	0.350	0.350	0.350	0.350
51	CC	CCH	0.300	0.300	0.300	0.300
52	CC	CO	- 0.037	- 0.037	- 0.037	- 0.037
53	CC	CC0	0.080	0.080	0.080	0.080
54	CO	CC0	0.409	0.409	0.409	0.409
55	CC	CCC	0.104	0.104	0.104	0.104
56	f _{H...0}		0.270000	0.274220	0.346009	0.341
57	f _{NH...0}		0.020000	0.020000	0.020000	0.030
58	f _{H...0C}		0.020000	0.020000	0.020000	0.030
4 *	f _{NH}		0.102618	0.107166	0.171318	
4 **	f _{NH}		0.352064	0.559195	0.613403	
56 *	f _{H...0}		0.0	0.089663	0.162754	
56 **	f _{H...0}		0.0	0.467863	0.582749	

LEBENS LAUF

Name: Manfred Müsse

geboren: 10.05.1938 in Dinslaken/Ndrh., Nordrhein - Westfalen

Eltern: Gustav Müsse, Rektor i. R., Elfriede Müsse, Hausfrau

Ehefrau: Marie Luise Müsse, geb. Geiger, Oberstudienrätin

Kind: Hans Gabriel Müsse, geb. 11.05.1967

Schulen: 1945 - 1949 Grundschule Dornstetten, Krs. Freudenstadt
1949 - 1958 Gymnasium Horb a.N., Reifeprüfung 06.03.1958

Studium: 1958 - 1960 Pädagogik, PH Schwäbisch Gmünd
I. Prüfung für das Lehramt am 25.03.1960

Berufszeit: 1960 - 1965 Schulleiter an der Landschule Neubronn, Krs. Aalen;
am 18.05.65 auf Wunsch aus dem Beamtenverhältnis
ausgeschieden.
II. Prüfung für das Lehramt am 01.12.1964

Studium: WS 64/65 - Anthropologie, Humangenetik, Urgeschichte und Bio-
WS 65/66 chemie, Universität Tübingen
I. Vorexamen Biochemie am 15.04.1966
SS 66 - Biochemie und Chemie, Universität Gießen
WS 66/67
SS 67 - Chemie, Universität Tübingen
WS 75/76 I. Vorexamen Chemie (Vordiplom) am 27.10.1971
Diplomprüfung im Fach Chemie am 26.03.1976

Berufszeit: 01.11.76 - Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität
31.10.79 Tübingen.
Forschungsprojekt der DFG: Pyrrol - Aceton. Dafür
Aufbau einer Apparatur für die Matrix - Isolations -
Spektroskopie im IR-, Raman- und FIR-Bereich.

In diesem Zusammenhang zwei Forschungsaufenthalte in Dijon bei Prof. Dr. P. Fournari (1977 und 1978). Spektroskopische Untersuchungen im Rahmen einer Promotionsarbeit.

	01.11.79 -	Angestellter beim Oberschulamts Südwestfalen-
	30.07.80	Hohenzollern im Schuldienst.
	01.10.80 -	Angestellter im Außendienst der Pharmazeutischen
	heute	Industrie.
Weitere	1964 -	Insgesamt elf Lehramtsvertretungen im Bereich der
Tätigkeiten:	1980	Oberschulämter Stuttgart und Tübingen.
	seit 1971	Lehrer an der Telekollegschule der Gewerblichen Berufs- und Handelsschule Tübingen, Fach Chemie.
Promotions - arbeit:		Substituenteneffekte in Wasserstoffbrückenbindungen 3.4 - symmetrisch substituierter Pyrrolderivate mit Aceton - IR- Gas- und Matrixisolationsspektroskopie unter Anleitung von Prof. Dr. V. Hoffmann.

Meine akademischen Lehrer und Betreuer waren die Professoren, Dozenten und Assistenten:

R. Hoppe, G. Pickert, Scharmann, Seifert (Gießen);

E. Bayer, Breitmaier, Christen, E. Müller, Gauglitz, Häfelinger, Hanack, V. Hoffmann,

G. Jung, Kemmler-Sack, Kortüm, Krüger, Massa, Mauser, Oberhammer, Oelkrug,

Pauschmann, Pausewang, Seelig, Strähle, Voelter, Weitzel, Zeil (Tübingen);

M. Farnier, R. Guillard, P. Fournari (Dijon).