

Das Mikrowellenspektrum des $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ im Bereich um 20 000 MHz

VON WERNER ZEIL, MANFRED WINNEWISSER und
WOLFGANG HÜTTNER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1248—1249 [1961]; eingeg. am 9. September 1961)

Während die Solvolyse von Methylbromid nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verläuft, beobachtet man bei der Solvolyse von Tertiärbutylbromid, daß diese Reaktion dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus unterliegt. Diese Erscheinung und andere chemische Ergebnisse führten zu dem Schluß, daß am tertiären C-Atom andere Bindungsverhältnisse vorliegen als am Methyl-C-Atom. Im allgemeinen nimmt man an, daß am tertiären C-Atom die Kohlenstoff-Halogen-Bindung stärker polar ist als am Methyl-C-Atom. Bei unseren Untersuchungen über die Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung¹, bei denen wir uns auch mit dem Tertiärbutylacetylen und seinen Derivaten beschäftigten, stießen wir ebenfalls auf die Frage, ob sich die Bindung, die von einem tertiären C-Atom ausgeht, von der eines Methyl-C-Atoms unterscheidet. Wir haben daher die Kernquadrupolkopplungskonstante im Tertiärbutylbromid und -jodid mit Hilfe der Kernquadrupolresonanzspektroskopie vermessen² und beobachteten dabei, wie

auch im Falle des Tertiärbutylchlorids schon bekannt war³, eine deutliche Zunahme der Polarität bzw. des prozentualen Ionencharakters der Kohlenstoff-Halogen-Bindung beim Übergang vom Methyl- zum Tertiärbutylhalogenid.

Es ist seit langem bekannt, daß die Kernquadrupolkopplungskonstanten, die man im festen Zustand mit Hilfe der Kernquadrupolresonanzspektroskopie vermißt, von denen, die man aus mikrowellenspektroskopischen Messungen durch Auswertung der Quadrupolfineinstruktur erhält, verschieden sind⁴. Im allgemeinen beobachtet man im festen Zustand eine Erniedrigung der Kernquadrupolkopplungskonstante, d. h. eine Erhöhung des Ionencharakters der Bindung. Da wir nach quantitativen Zusammenhängen zwischen dem Hybridisierungsgrad und dem prozentualen Ionencharakter suchten, erschien es uns zweckmäßig, für einen Vergleich von Methyl- und Tertiärbutylderivaten die Quadrupolkopplungskonstanten heranzuziehen, die man aus den Messungen im Gaszustand mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie erhält, d. h. also die Werte, die nicht durch die Wechselwirkungen im Kristall beeinflusst werden. Wir haben daher das Mikrowellenspektrum des Tertiärbutylbromids für die Isotope ^{79}Br und ^{81}Br im Bereich um 20 000 MHz vermessen.

Die Messungen wurden durchgeführt mit Hilfe eines konventionellen STARK-Effekt-Spektrometers. Die Modulationsfrequenz für den STARK-Effekt beträgt 100 kHz. Die Absorptionszelle ließ sich durch aufgelötete Kühl-

K	$F \rightarrow F + 1$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{81}\text{Br}$			$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{79}\text{Br}$		
		ν_{gemessen}	$\nu_{\text{berechnet}}$	Δ	ν_{gemessen}	$\nu_{\text{berechnet}}$	Δ
4	5/2 \rightarrow 7/2	20 219,7 MHz	20 219,8 MHz	+0,1	20 365,3 MHz	20 366,1 MHz	+0,8
3	5/2 \rightarrow 7/2	20 249,8	20 249,4	-0,4	20 400,9	20 401,5	+0,6
4	11/2 \rightarrow 13/2	20 253,5	20 253,7	+0,2	20 406,5	20 406,6	+0,1
3	11/2 \rightarrow 13/2	20 265,9	20 265,8	-0,1	20 421,0	20 421,1	+0,1
2	5/2 \rightarrow 7/2	20 271,3	20 271,0	-0,3	20 427,3	20 427,3	0,0
2	11/2 \rightarrow 13/2	20 274,4	20 274,4	0,0	20 431,7	20 431,4	-0,3
1	11/2 \rightarrow 13/2	20 279,5	20 279,5	0,0	20 437,6	20 437,5	-0,1
0	11/2 \rightarrow 13/2		20 281,19			20 439,56	
	9/2 \rightarrow 11/2	20 281,2	20 281,17	0,0		20 439,53	-0,1
1	5/2 \rightarrow 7/2				20 443,3	20 443,0	-0,3
1	9/2 \rightarrow 11/2	20 284,7	20 284,7	0,0	20 443,7	20 443,8	+0,1
0	7/2 \rightarrow 9/2		20 288,39		20 449,6	20 449,5	-0,1
	5/2 \rightarrow 7/2	20 288,9	20 288,46	-0,5		20 448,25	
					20 448,1	20 448,16	+0,1
1	7/2 \rightarrow 9/2	20 289,6	20 289,5	-0,1			
2	7/2 \rightarrow 9/2	20 293,2	20 292,6	-0,6	20 453,3	20 453,3	0,0
2	9/2 \rightarrow 11/2	20 295,6	20 295,5	-0,1	20 456,8	20 456,7	-0,1
3	7/2 \rightarrow 9/2	20 297,8	20 297,8	0,0	20 459,7	20 459,5	-0,2
4	7/2 \rightarrow 9/2	20 304,6	20 304,9	+0,3	20 468,0	20 467,9	-0,1
3	9/2 \rightarrow 11/2	20 313,8	20 313,7	-0,1	20 479,0	20 478,5	-0,5
4	9/2 \rightarrow 11/2	20 339,4	20 339,5	+0,1	20 509,3	20 509,4	+0,1

Tab. 1.

¹ W. ZEIL u. J. F. PFROMMER, Z. Elektrochem. **61**, 938 [1957].
— H. HEEL u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. **64**, 962 [1960]. —
W. ZEIL, M. WINNEWISSER, H. K. BODENSEH u. H. BUCHERT,
Z. Naturforschg. **15 a**, 1011 [1960].

² W. ZEIL, H. HEEL, H. PFÖRTNER u. A. SCHMITT, Z. Elektrochem. **63**, 1009 [1959].

³ R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. **57**, 496 [1953].

⁴ Siehe z. B. W. GORDY, W. V. SMITH u. R. F. TRAMBARULO,
Microwave Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York
1953.



rohre auf konstanter Temperatur halten; dadurch konnte bei verschiedenen Temperaturen das Mikrowellenspektrum registriert werden. Zur Registrierung diente ein Schreiber vom Typ Enograph der Firma Rohde & Schwarz. Die Temperaturvariation erlaubte eine Trennung der Schwingungssatelliten von den Linien, die der Quadrupoleinstruktur zuzuschreiben waren. Die Genauigkeit der Frequenzmessung beträgt 0,5 MHz. Tab. 1 zeigt die als Feinstrukturlinien identifizierten Absorptionslinien sowie ihre Zuordnung. Die Liniengruppen entsprechen dem Rotationsübergang $J = 4 \rightarrow 5$. Auf Grund der Zuordnung errechnet sich eine Quadrupolkopplungskonstante von

$eQq = 511,6 \pm 5$ MHz für das Isotop ^{79}Br
und $eQq = 427,4 \pm 4$ MHz für das Isotop ^{81}Br .

Weiterhin errechnet sich der ungestörte Übergang $J = 4 \rightarrow 5$ für

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{79}\text{Br}$ zu $\nu = 20\,442,2 \pm 0,5$ MHz,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^{81}\text{Br}$ zu $\nu = 20\,283,4 \pm 0,5$ MHz.

Daraus resultieren die Rotationskonstanten zu

$B = 2044,2$ MHz und
 $B = 2028,3$ MHz

in guter Übereinstimmung mit den bereits früher von WILLIAMS und GORDY⁵ gemessenen Werten. Die Tabelle enthält neben den gemessenen Werten auch die mit diesen Werten unter Berücksichtigung der 2. Näherung berechneten Absorptionslinien. Die Übereinstimmung ist unter Berücksichtigung der relativ großen Fehlerbreite der Frequenzmessung sehr gut.

Ein Vergleich mit der gemessenen Quadrupolkopplungskonstante aus den kernquadrupolresonanzspektroskopischen Messungen² zeigt auch hier, daß der im festen Zustand gemessene Wert tiefer liegt.

Errechnet man nun nach TOWNES und DAILEY⁶ unter Berücksichtigung eines 15-prozentigen s-Anteiles der vom Bromatom ausgehenden Bindung den prozentualen Ionencharakter, so erhält man für das gasförmige Tertiärbutylbromid einen Ionencharakter von $\sim 21\%$ gegenüber einem Ionencharakter von $\sim 12\%$ für das Methylbromid. Dies bedeutet, daß beim Übergang vom Methyl- zum Tertiärbutylderivat der Ionencharakter um 9,8% zugenommen hat. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten aus den Messungen im festen Zustand zeigt dort eine Zunahme von 9,4%. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

⁵ J. A. WILLIAMS u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **18**, 994 [1950].

⁶ C. H. TOWNES u. A. L. SCHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill, New York—Toronto—London 1955.

⁷ W. ZEIL, Angew. Chemie, im Druck.

Wir glauben daraus schließen zu können, daß bei vergleichenden Betrachtungen die Messungen im festen Zustand auch quantitativ ausgewertet werden können, d. h. daß der Einfluß der Nachbarmoleküle — bedingt durch den kristallinen Zustand — systematische Änderungen in den Bindungseigenschaften nicht verfälscht.

In Tab. 2 sind die Quadrupolkopplungskonstanten für Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylhalogenide im festen Zustand und in der Gasphase, soweit sie bisher bekannt sind, zusammengestellt. Die Tabelle enthält weiterhin die berechneten Ionencharakter sowie die Dipolmomente der Verbindungen. Es zeigt sich prinzipiell ein Anstieg der Polarität beim Übergang von den Methyl- zu den Tertiärbutylderivaten. Eine Diskussion im Zusammenhang mit dem Problem der Abhängigkeit der Bindungseigenschaften vom Grade der Hybridisierung erfolgt im Zusammenhang mit unseren mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen an anderen Tertiärbutylderivaten an anderer Stelle⁷.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen zum Bau des Mikrowellenspektrometers, sowie dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, das die Mittel zum Bau des Kernquadrupolspektrographen zur Verfügung stellte. — Herrn Prof. Dr. phil. PAUL GÜNTHER danken wir für sein stets förderndes Interesse.

	$ eQq _{\text{fest}}$ in MHz	Ionen- charak- ter %	$ eQq _{\text{gas}}$ in MHz	Ionen- charak- ter %	Dipol- moment D
$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	68,4 a)	26,6	75,1 g)	19,5	1,75
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	66,0 b)	28,2			1,90
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{35}\text{Cl}$	64,2 b)	31,5			2,04
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{35}\text{Cl}$	62,4 b)	33,1			2,12
$\text{CH}_3^{79}\text{Br}$	528,9 c)	19,2	577,0 g)	12,0	1,67
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{79}\text{Br}$	497,5 d)	24,0			1,89
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{79}\text{Br}$	—	—			2,04
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{79}\text{Br}$	467 e)	28,6	511,6 h)	21,8	2,21
$\text{CH}_3^{127}\text{J}$	1767,3 f)	13,6	1931,5 g)	9,9	1,51
$\text{CH}_3\text{CH}_2^{127}\text{J}$	1644,2 f)	15,6			1,78
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{127}\text{J}$	1572,8 f)	19,4			1,94
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^{127}\text{J}$	1550 e)	20,6			2,15

Tab. 2.

a) R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **19**, 1434 [1951].

b) R. LIVINGSTON, J. Phys. Chem. **57**, 496 [1953].

c) H. G. DEHMELT, Naturwiss. **37**, 398 [1950].

d) S. KOJUMA u. Mitarb., J. Chem. Phys. **21**, 1415 [1953].

e) A. SCHMITT u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. **63**, 1009 [1959].

f) H. ZELDES u. R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **21**, 1418 [1953].

g) W. GORDY, J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH, Phys. Rev. **74**, 243 [1948].

h) diese Arbeit.