

Mikrowellenspektrum und partielle r_s -Struktur des Tertiärbutylchloracetylens (1-Chlor-3,3-Dimethyl-buten-1) °

5. Mitteilung über molekulphysikalische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungseigenschaften in Acetylenen¹

HANS-KARL BODENSEH, RICHARD GEGENHEIMER, JÜRGEN MENNICKE und WERNER ZEIL

Lehrstuhl für Chemische Physik der Universität Kiel *

(Z. Naturforsch. **22 a**, 523—530 [1967]; eingegangen am 13. Januar 1967)

Das Mikrowellenspektrum des Tertiärbutylchloracetylens wurde im Bereich zwischen 8000 und 24 000 MHz untersucht. Durch Vermessen der Mikrowellenspektren einer Reihe von isotopen-substituierten Molekülen im natürlichen Vorkommen konnten nach der Methode der r_s -Strukturbestimmung die Gesamtlänge der linearen Kette sowie die Abstände C—Cl und C—C≡C bestimmt werden. Die Quadrupoleinstruktur konnte zum Teil aufgelöst und die Kernquadrupolkopplungskonstante ermittelt werden.

Obwohl das Molekül einem symmetrischen Kreisel entspricht, ist das Spektrum sehr komplex durch das Auftreten sehr vieler angeregter Schwingungsfreiheitsgrade. Es gelang, fast alle stärkeren angeregten Schwingungsfreiheitsgrade zuzuordnen, wobei aus den Intensitätsverhältnissen die entsprechenden Schwingungsfrequenzen ermittelt werden konnten.

Die Ergebnisse stimmen befriedigend mit den früher von uns vermessenen Ultrarot- und RAMAN-Spektren überein. Die Strukturdaten entsprechen der gleichzeitig von uns mittels Elektronenbeugung bestimmten Struktur.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über molekulphysikalische Eigenschaften von Acetylenen¹ haben wir erneut mikrowellenspektroskopische Untersuchungen zur Struktur des Tertiärbutylchloracetylens durchgeführt. Zwei Fragestellungen standen dabei im Vordergrund:

1. Die Eigenschaften der vom tertiären C-Atom ausgehenden Bindung. LIDE² gibt an, daß diese Bindung im allgemeinen etwa 0,03 Å länger ist als die von der Methylgruppe ausgehende entsprechende Bindung. Wir dagegen haben früher lediglich einen Zusammenhang zwischen Winkel und Bindungseigenschaften am pseudotetraedrischen C-Atom der Symmetrie C_{3v} postuliert³.

2. Bei der Diskussion des chemischen Reaktionsverhaltens von Halogenacetylenen erklärt man eine Reihe von Erscheinungen durch Delokalisierung der π -Elektronen in Richtung zum Halogenatom. In der

Sprache der Mesomerielehre wird dies durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ausgedrückt. Die formelmäßige Interpretation läßt sich dann durch Mesomerie zwischen den folgenden Grenzformen geben:



Es sollte in dieser Arbeit die Kernquadrupolkopplungskonstante bestimmt werden, die Hinweise auf das Auftreten der Delokalisierung der π -Elektronen der Dreifachbindung in Richtung des Chloratoms liefern kann. Diese Messungen stehen im Zusammenhang mit Untersuchungen an Verbindungen, bei denen das tertiäre C-Atom durch Si, Ge, Sn oder Pb ersetzt ist.

° Im Auszug vorgetragen von H.-K. BODENSEH anlässlich des 8th European Congress on Molecular Spectroscopy, Copenhagen, 14.—20. August 1965.

* Gültige Anschrift: (75) Karlsruhe, Hertzstr. 16, Bau 35 (Westhochschule).

¹ Molekulphysikalische Untersuchungen zur Kenntnis der Bindungseigenschaften in Acetylenen:

1. Mitteilung, H. HEEL u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 962 [1960].

2. Mitteilung, W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H.-K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 1011 [1960].

3. Mitteilung, W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 476 [1963].

4. Mitteilung, W. ZEIL u. H. BUCHERT, Z. physik. Chem. N.F. **38**, 47 [1963].

² LEONARD J. NUGENT, D. E. MANN u. DAVID R. LIDE JR., J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

³ W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].



Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem 100 kHz-STARK-Effektspektrometer durchgeführt. Als Strahlungsquelle dienten Carcinotrons der Firma CSF, Paris, des Typs CO 521 A (8–16 GHz) und CO 2012 B (16–24 GHz) sowie ein Reflexklystron 45 V 10 der Firma OKI, Tokyo.

Bei der Registrierung der Teilspektren, die sich im allgemeinen über einen Frequenzbereich von 200 MHz erstreckten, war die Strahlungsquelle mit Hilfe eines Synkrinimators FDS 30 der Firma Schomandl, München, phasenstarr gegen den sekundären Frequenzstandard FD 3 der gleichen Firma synchronisiert, dessen Ausgangsfrequenz langsam variiert wurde. Die Frequenzabweichungen des Standardoszillators wurden durch Vergleich mit dem Normalfrequenzsender Mainflingen der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, der auf 77,5 kHz arbeitet, kleiner als 10^{-8} gehalten. Durch die Synchronisierung der Frequenz der Strahlungsquelle war es möglich, die an der Empfangsdiode einfallende Mikrowellenleistung ohne Rückwirkung auf die Frequenz konstant zu halten, was in Verbindung mit einem reflexionsarmen Aufbau des Hohlleitersystems zu einer weitgehend intensitätsgtreuen Aufzeichnung der Spektren führte. Durch Verwendung eines Ultrakryomaten K 100 der Firma Meßgerätewerk Lauda konnte die Absorptionszelle auf jeder Temperatur zwischen Raumtemperatur und -60°C konstant gehalten werden.

Die Substanz wurde nach den Angaben von HEEL und ZEIL⁴ dargestellt.

Spektrum und Molekülstruktur im Schwingungs-Grundzustand

Von den beiden im Verhältnis 3:1 im natürlichen Vorkommen auftretenden Isotopenmolekülen $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$

wurden alle Übergänge von $J=4 \rightarrow 5$ bzw. $6 \rightarrow 7$ bis $J=12 \rightarrow 13$ registriert und vermessen. Abb. 1 zeigt den Übergang $J=11 \rightarrow 12$ des Moleküls $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$, aufgenommen bei -60°C und einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. In Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen stellt der Übergang statt der für einen starren symmetrischen Kreisel zu erwartenden einen Linie ein komplexes Spektrum von mehr als dreißig Linien dar. Indem wir dieses Spektrum bei verschiedenen Temperaturen zwischen -60 und -23°C aufnahmen, ist es uns gelungen, diese Vielfalt von Absorptionslinien eines einzelnen Rotationsüberganges weitgehend zuzuordnen. Alle zur Auswertung herangezogenen Messungen an sämtlichen erfaßbaren Isotopenkombinationen — mit Ausnahme der Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten des Chlorkerns — wurden an dem genannten Übergang $J=11 \rightarrow 12$ durchgeführt, weil hier einerseits die durch die Feinstruktur bedingte Aufspaltung bereits so gering geworden ist, daß man „Linien“ beobachtet, und andererseits unser Spektrograph in diesem Bereich die größte Empfindlichkeit aufwies.

Tab. 1 zeigt die Frequenzen aller bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ Torr vermessenen Isotopenkombinationen, die symmetrische Kreisel darstellen, des Übergangs $J=11 \rightarrow 12$ und die daraus abgeleiteten Rotationskonstanten sowie die ihnen entsprechenden Trägheitsmomente für den Schwingungsgrundzustand. Vermessen wurde in jedem Fall die Spitze der durch Superposition sämtlicher Quadrupolfeinstrukturkomponenten zustande gekommenen Linie. Die Gesamtspektralbreite betrug dabei etwa 1,5 MHz.

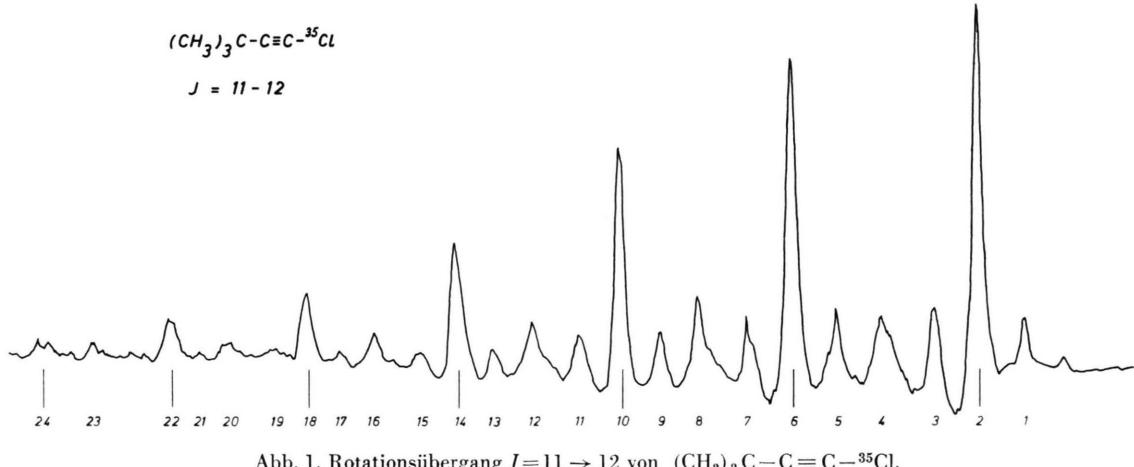


Abb. 1. Rotationsübergang $J=11 \rightarrow 12$ von $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$.

⁴ H. HEEL u. W. ZEIL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **64**, 962 [1960].

Molekül	<i>f</i> (MHz)	<i>B</i> ₀ (MHz)	<i>I</i> ₀ (Å ² · AME)
(CH ₃) ₃ C—C≡C— ³⁵ Cl	21.371,18 ± 0,05	890,466 ± 0,003	567,715 ± 0,002
(CH ₃) ₃ C—C≡C— ³⁷ Cl	20.809,12 ± 0,05	867,047 ± 0,003	583,049 ± 0,002
(CH ₃) ₃ C—C≡ ¹³ C— ³⁵ Cl	21.321,26 ± 0,1	888,386 ± 0,005	569,044 ± 0,004
(CH ₃) ₃ ¹³ C—C≡C— ³⁵ Cl	21.285,54 ± 0,1	886,898 ± 0,005	569,999 ± 0,004

Tab. 1. Frequenzen des Übergangs $J=11 \rightarrow 12$, Rotationskonstanten und Trägheitsmomente.

Die Linie bei 21.371,18 MHz (Linie Nr. 2 in Abb. 1) ist diejenige Linie, die von Rotationsübergängen der Moleküle im Schwingungsgrundzustand herrührt. Dies steht im Gegensatz zu unserer früheren Zuordnung⁵, bei der wir die Linie bei 21.400,60 MHz (Linie Nr. 6 in Abb. 1) als dem Grundzustand entsprechend angesehen hatten. Tatsächlich ist diese Linie solchen Molekülen zuzuschreiben, bei denen sich die Normalschwingung S_{12}^E im ersten angeregten Zustand, $v = 1$, befindet⁶. Es ist dies die Deformationsschwingung am acetylenischen C-Atom, das dem tertiären C-Atom benachbart ist.

Die Messungen an ¹³C-substituierten Molekülen wurden im natürlichen Vorkommen durchgeführt. In Tab. 1 sind die Frequenzen und Rotationskonstanten zweier Isotopenkombinationen — beide mit ³⁵Cl —, die symmetrische Kreisel darstellen, mit aufgeführt. Das dem tertiären C-Atom benachbarte acetylenische C-Atom liegt nur 0,05–0,09 Å (je nach Cl-Isotop) vom Molekülschwerpunkt entfernt, so daß die ¹³C-Linie noch innerhalb der ¹²C-Linie liegt.

Moleküle, die ein ¹³C-Atom in einer Methylgruppe enthalten, sind vom Typ des fast symmetrischen Kreisels. Wir haben den Asymmetrieparameter mit

$$\alpha \approx -0,998 \quad \text{bzw.} \quad b_P \approx -6,2 \cdot 10^{-4}$$

abgeschätzt. Die geringe Asymmetrie bedingt, daß die Linien kaum aufspalten. Alle 21 Komponenten des Übergangs $J=11 \rightarrow 12$, bei denen $K_{-1} \neq 1$ ist, fallen noch innerhalb Linienbreite unauflösbar zusammen. Nur die beiden Linien $11_{1,11} \rightarrow 12_{1,12}$ und $11_{1,10} \rightarrow 12_{1,11}$ sind in einem Abstand von 20 bis 30 MHz rechts und links der Liniengruppe zu erwarten, und zwar mit einer Intensität von je 7% der Gesamtintensität aller übrigen Linien des Übergangs.

Eine Liniengruppe, die kaum breiter war als die Linien eines symmetrischen Moleküls, wurde aufgefunden und zeigte ebenfalls wieder die gesamte Abfolge von starken und schwachen Schwingungs-

satelliten, wie in Abb. 1 dargestellt ist. Zwei charakteristische Linien daraus sind:

$$\begin{aligned} \text{Grundzustand: } & 21.178,8 \pm 0,1 \text{ MHz,} \\ & v(S_{12}^E) = 1: \quad 21.207,7 \pm 0,2 \text{ MHz.} \end{aligned}$$

Damit ist klar, daß die hochfrequente $K_{-1}=1$ -Linie von den viel intensiveren Schwingungssatelliten verdeckt wird. Aber auch die niederfrequente der beiden konnten wir infolge ihrer geringen Intensität nicht auffinden. Über die Struktur der Tertiärbutylgruppe kann daher keine Aussage gemacht werden.

Die ¹³C-Linien der ³⁷Cl-Kombination konnten bei den erwarteten Frequenzen ebenfalls aufgefunden werden. Wegen der geringeren Intensität waren sie jedoch mit einem größeren Meßfehler behaftet, der es nicht erlaubt, etwaige Isotopeneffekte bei der Strukturbestimmung aufzuzeigen.

Feinstruktur und Kernquadrupolkopplungskonstante

Auf Grund der bekannten Kernquadrupolkopplungskonstanten des Methylchloracetylens⁸ sowie der des Tertiärbutylchloracetylens, die von uns im festen Zustand gemessen wurde⁹, war ein relativ geringer Wert dieser Konstanten für das gasförmige Molekül zu erwarten. Deshalb versuchten wir, aus dem niedrigsten uns meßtechnisch zugänglichen Rotationsübergang $J=4 \rightarrow 5$ die Kernquadrupolkopplungskonstante zu bestimmen. Eine Auflösung in sämtliche Feinstrukturkomponenten ist auch bei diesem Übergang nicht möglich, da sich hier bereits neun Linien des Übergangs jeweils überlagern. Wir beschränkten uns daher darauf, nur die Aufspaltung der Linien mit $K=0$ zu messen, indem wir durch Anlegen einer statischen Vorspannung an die STARK-Elektrode alle übrigen K -Komponenten aus dem interessierenden Bereich verschoben. Tab. 2 enthält die Hyperfeinstrukturkomponenten für $K=0$ der Rotationsüber-

⁵ W. ZEIL, M. WINNEWISSE, H.-K. BODENSEH u. H. BUCHERT, Z. Naturforsch. **15 a**, 1011 [1960].

⁶ Über die Bezeichnung der Normalschwingungen vgl. ⁷.

⁷ W. HÜTTNER, Dissertation Karlsruhe 1965.

⁸ C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **23**, 2037 [1955].

⁹ B. HAAS, Dissertation Karlsruhe 1965.

Molekül	Übergang	F	<i>f</i> (MHz)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$J = 4 \rightarrow 5:$	$11/2 \rightarrow 13/2$ $9/2 \rightarrow 11/2$ $7/2 \rightarrow 9/2$ $5/2 \rightarrow 7/2$	$8905,22 \pm 0,03$ $8903,86 \pm 0,03$
	$J = 5 \rightarrow 6:$	$13/2 \rightarrow 15/2$ $11/2 \rightarrow 13/2$ $9/2 \rightarrow 11/2$ $7/2 \rightarrow 9/2$	$10686,02 \pm 0,03$ $10685,12 \pm 0,03$
	$v(S_{12}^E) = 1:$	$13/2 \rightarrow 15/2$ $11/2 \rightarrow 13/2$ $9/2 \rightarrow 11/2$ $7/2 \rightarrow 9/2$	$10700,80 \pm 0,03$ $10699,93 \pm 0,03$
	$v(S_{12}^E) = 2:$	$13/2 \rightarrow 15/2$ $11/2 \rightarrow 13/2$ $9/2 \rightarrow 11/2$ $7/2 \rightarrow 9/2$	$10715,71 \pm 0,03$ $10714,82 \pm 0,03$
	$J = 11 \rightarrow 12:$	$25/2 \rightarrow 27/2$ $23/2 \rightarrow 25/2$ $21/2 \rightarrow 23/2$ $19/2 \rightarrow 21/2$	$21371,44 \pm 0,03$ $21371,22 \pm 0,03$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$J = 6 \rightarrow 7:$	$15/2 \rightarrow 17/2$ $13/2 \rightarrow 15/2$ $11/2 \rightarrow 13/2$ $9/2 \rightarrow 11/2$	$12138,99 \pm 0,04$ $12138,46 \pm 0,04$

Tab. 2. Hyperfeinstrukturkomponenten für $K=0$.

gänge $J=4 \rightarrow 5$, $J=5 \rightarrow 6$ und $J=11 \rightarrow 12$ der Isotopenkombination mit ^{35}Cl , sowie $J=6 \rightarrow 7$ der Isotopenkombination mit ^{37}Cl . Im Fall des Rotationsüberganges $J=5 \rightarrow 6$ wurde auch die Aufspaltung der Linien gemessen, die den Zuständen $v(S_{12}^E)=1$ und 2 entsprechen (siehe unten).

Aus den Aufspaltungen der Übergänge $J=4 \rightarrow 5$ und $J=6 \rightarrow 7$ wurden die Kernquadrupolkopplungs- konstanten berechnet zu:

$$e q Q = -79,5 \pm 3,0 \text{ MHz}$$

für $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$,

$$e q Q = -65,1 \pm 6,5 \text{ MHz}$$

für $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$.

Alle übrigen Aufspaltungen lieferten ungenauere Kopplungskonstanten, die innerhalb ihrer vergrößerten Fehlergrenzen mit den oben genannten übereinstimmen. Somit konnte auch kein Einfluß der Anregung der Schwingung S_{12}^E auf die Kernquadrupolkopplungskonstante nachgewiesen werden.

Aus den Aufspaltungen lassen sich die Frequenzen der entsprechenden hypothetischen unaufgespaltenen Linien berechnen. Diese sind in Tab. 3 zusammengestellt. Aus ihnen erhält man genauere Werte für die spektroskopischen Konstanten:

Molekül	Übergang	<i>f</i> (MHz)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$	$J = 4 \rightarrow 5$	$8.904,81 \pm 0,03$
	$J = 5 \rightarrow 6$	$10.685,72 \pm 0,03$
	$J = 11 \rightarrow 12$	$21.371,34 \pm 0,03$
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$	$J = 6 \rightarrow 7$	$12.138,80 \pm 0,04$

Tab. 3. Frequenzen der hypothetischen Lage der Rotationslinien ohne Hyperfeinstruktur.

$$B_0 = 890,482 \pm 0,002 \text{ MHz},$$

$$D_J \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ MHz}$$

für $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$

und bei Annahme der gleichen Zentrifugalverzerrungs- konstanten

$$B_0 = 867,061 \pm 0,003 \text{ MHz}$$

für $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$.

Partialstruktur des Tertiärbutylchloracetylens

Aus den in Tab. 1 angegebenen Trägheitsmomenten wurden die in Tab. 4 aufgeführten Schwerpunkts- abstände nach KRAITCHMAN¹⁰ berechnet. Dieses Vor- gehen erscheint berechtigt, weil die Frequenzen aller

¹⁰ J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

$z(-\text{Cl}) =$	$2,7944 \pm 0,0004$
$z(\equiv \text{C}-) =$	$1,156 \pm 0,002$
$z(>\text{C}-) =$	$-1,515 \pm 0,002$

Tab. 4. Schwerpunktsabstände in Å berechnet nach KRAITCHMAN¹⁰.

Linien unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, so daß sich alle kleinen Verschiebungen der Trägheitsmomente infolge Zentrifugalverzerrungen und Ungenauigkeiten in der Messung der durch Superposition der Feinstrukturkomponenten entstandenen Linienspitze gegenüber der wahren bei der Differenzbildung in den KRAITCHMANSchen Beziehungen herausheben.

Aus den Schwerpunktsabständen lassen sich die folgenden interatomaren Abstände ermitteln:

$$\begin{aligned} r(\equiv \text{C}-\text{Cl}) &= 1,638 \pm 0,003 \text{ Å}, \\ r(>\text{C}-\text{C}\equiv) &= 2,671 \pm 0,004 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Alle Fehlergrenzen beziehen sich auf die Ungenauigkeiten in der Frequenzmessung. Der besonders interessierende $\text{sp}^3\text{-sp}$ -Einfachbindungsabstand neben der Dreifachbindung kann also ebensowenig wie beim Tertiärbutylacetylen und Trimethylacetonitril² direkt bestimmt werden. Für die Länge der benachbarten Dreifachbindung kann aber wegen der bemerkenswerten Konstanz des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstandes eine verlässliche Annahme gemacht werden: Setzt man diesen Abstand mit 1,205 Å an, so ergibt sich für die fragliche Bindungslänge ein Wert von

$$r(>\text{C}-\text{C}\equiv) = 1,46_6 \text{ Å}.$$

Abb. 2 zeigt die so erhaltene Partialstruktur.

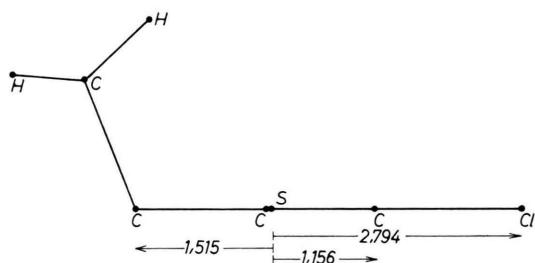


Abb. 2. Partialstruktur des $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$. S = Schwerpunkt. Schwerpunktsabstände in Å nach COSTAIN^{10a} und KRAITCHMAN¹⁰.

Schwingungsstruktur des Überganges $J = 11 \rightarrow 12$

Wie bereits gesagt, ist die Linie bei 21.400,60 MHz (Linie Nr. 6 in Abb. 1) zum Zustand $v=1$ der Normalschwingung S_{12}^E zuzuordnen. Die Linien

^{10a} C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

Nr. 10, 14, 18, 22 und 24 der Abb. 1 entsprechen Molekülen in den höher angeregten Zuständen der selben Normalschwingung von $v=2$ bis $v=6$.

Zum Beweis dieser Zuordnung diente uns die Abhängigkeit der relativen Intensität der Linien von der Temperatur. Als Maß für die Intensität wurde das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite der Linien genommen. Das ergab genauere Resultate als das Planimetrieren der Linien, da deren seitliche Erstreckung an der Basis nicht genau bestimmbar ist. Die zur Intensitätsbestimmung herangezogenen Linien entstammten Spektren, die besonders sorgfältig unter Konstanthaltung aller Bedingungen registriert worden waren. Von Spektrum zu Spektrum wurden die äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck und Mikrowellenleistung variiert, um systematische Fehler nach Möglichkeit auszuschließen. Die Resultate der verschiedenen Meßreihen streuten nur um $\pm 10\%$.

Die Auswertung der Messungen ging aus von der Gleichung für den Bruchteil F_v von Molekülen, die sich in einem bestimmten Schwingungszustand v mit der Schwingungsenergie W_v befinden:

$$F_v = \frac{g_v \cdot \exp\{-W_v/kT\}}{Z}. \quad (1)$$

Dabei ist

$$W_v = \sum_{n=1}^{3N-6} (v_n + 1/2) h \omega_n \quad (N = \text{Anzahl der Atome im Molekül}),$$

Z = Zustandssumme für Molekülschwingungen,

g_v = statistisches Gewicht des betr. Schwingungszustandes,

$g_v = 1$ für Schwingungen der Rassen A und B,

$g_v = v+1$ für Schwingungen der Rasse E,

$g_v = (v+1) \cdot (v+2)/2$ für Schwingungen der Rasse F.

Das Verhältnis w der Bruchteile $F_v^{(1)}$ und $F_v^{(2)}$ an Molekülen, die sich in den Schwingungszuständen 1 und 2 befinden, ergibt sich zu:

$$w = g_v^{(1)} / g_v^{(2)} \cdot \exp \left[\sum_n (v_n^{(2)} - v_n^{(1)}) h \omega_n / kT \right]. \quad (2)$$

Für den Sonderfall, daß das Verhältnis auf den Schwingungsgrundzustand bezogen wird, wird $g_v^{(1)} = 1$ und für alle n wird $v_n^{(1)} = 0$, d. h.:

$$w_0 = \frac{1}{g_v^{(2)}} \cdot \exp \left(\sum_n v_n^{(2)} h \omega_n / kT \right).$$

Werden solche Schwingungszustände mit dem Grundzustand in Beziehung gesetzt, bei denen nur eine, die

n -te Normalschwingung angeregt ist, dann bleibt von der Summe im Exponenten nur noch ein Summand:

$$w_0 = \frac{1}{g_v^{(2)}} \exp(v_n h \omega_n / k T).$$

Einsetzen der Konstanten und Auflösung nach der Schwingungsfrequenz ergibt in Wellenzahlen:

$$\tilde{\nu} = \frac{1,6004 \cdot T}{v_n} \cdot \log(w_0 g_v^{(2)}).$$

Der nach diesem Ausdruck erhaltene und aus zehn Bestimmungen gemittelte Wert ergab $99 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ für die Frequenz der Schwingung. In dem früher von uns vermessenen RAMAN-Spektrum des Tertiärbutylchloracetylens⁷ wurde eine Frequenz von 100 cm^{-1} für die genannte Deformationsschwingung ermittelt.

In Abb. 3 ist der für eine Temperatur von -59°C berechnete Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl v einer Schwingung der Rasse E von 100 cm^{-1} dem experimentell ermittelten Verlauf bei derselben Temperatur gegenübergestellt. Die eigentümliche Kurvenform erklärt sich daraus, daß die wegen der niederen Schwingungsenergie verhältnismäßig flache Exponentialfunktion zunächst durch den linearen Faktor des statistischen Gewichts überspielt wird.

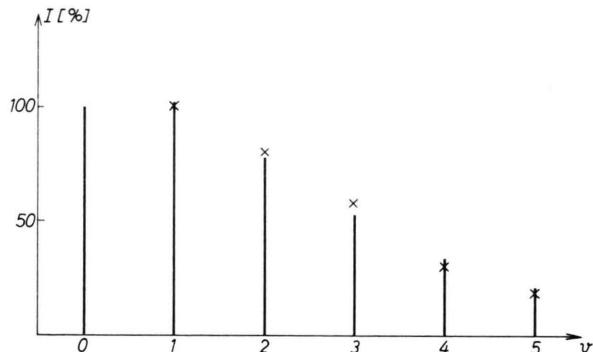


Abb. 3. Intensitätsverlauf der Schwingung S_{12}^E in Abhängigkeit von v ($v=0$ entspricht 100%).
— = berechnet, \times = gemessen.

Bei Erhöhung der Verstärkung konnte noch eine Reihe höher angeregter Zustände dieser Deformationsschwingung beobachtet werden. Wie jedoch schon aus Abb. 1 ersichtlich ist, werden die Linien mit zunehmender Schwingungsquantenzahl immer breiter, spalten schließlich auf — wie die Linien Nr. 22 und 24 bereits erkennen lassen — und vermischen sich mit den anderen Linien des Spektrums.

Voraussetzung für die oben dargestellte Zuordnung war, daß es sich um eine Schwingung der

Rasse E (zweifach entartete Deformationsschwingung der linearen Gruppe) handelt. Als solche müßte sie für den Zustand $v=1$ das charakteristische *l*-Typ-Dublett aufweisen. Tatsächlich wurden bei hoher Verstärkung und Drucken unter 10^{-3} Torr an den Flanken der Linien Nr. 5 und 7 zwei schwache, aber scharfe und von allen übrigen Linien des Spektrums charakteristisch verschiedene Linien aufgefunden, die als das gesuchte Dublett identifiziert werden konnten. Ihre Frequenzen sind

$$21.393,6 \pm 0,2 \text{ MHz}$$

und $21.408,0 \pm 0,2 \text{ MHz}$.

Daraus resultiert eine Aufspaltung von $14,4 \pm 0,4 \text{ MHz}$ und

$$q = 0,600 \pm 0,015 \text{ MHz}.$$

Wenn man q zu B und ν der in Frage kommenden Deformationsschwingung in Beziehung setzt, zeigt sich, daß

$$q = 2,26 B^2/\nu.$$

2,26 ist der gleiche Zahlenfaktor, wie er auch im Fall des Acetonitrils in derselben Beziehung gefunden wurde¹¹.

Weitere Kriterien dafür, daß es sich bei den beiden Linien um das gesuchte Dublett handelt, sind:

1. Die höherfrequente Komponente des Doublets zeigt deutlich einen STARK-Effekt von höherer Ordnung als die niederfrequente Komponente.

2. Unter Berücksichtigung der Spinstatistik der 9 Protonen muß die Intensität jeder Komponente des Doublets 3,4% der Intensität der zentralen Linien des Übergangs betragen. Gefunden wurden 3,2–3,5%. (Der prozentuale Anteil der außerhalb der Linien liegenden *l*-Typ-Komponenten wurde bei den oben beschriebenen Intensitätsbestimmungen berücksichtigt.)

3. Die Quadrupolaufspaltung einer $K=1$ -Komponente des Übergangs $J=11 \rightarrow 12$ läßt in Verbindung mit der Modulationsverbreiterung eine Linienbreite von etwa 500 kHz erwarten. Gefunden wurden 510–550 kHz.

In Tab. 5 sind die Frequenzen der Linien Nr. 2, 6, 10, 14, 18 und 22, d. h. bis $v=5$ mit den entsprechenden Rotationskonstanten angegeben. Man sieht, daß — ausgehend von B_0 — sich die übrigen B_v -Werte recht gut durch einen Wert

$$\alpha = -1,23 \pm 0,01 \text{ MHz}$$

¹¹ P. VENKATESWARLU, J. G. BAKER u. W. GORDY, J. Molecular Spectr., 6, 215 [1961].

$v(S_{12}^E)$	f (MHz)	B_v gemessen (MHz)	B_v berechnet (MHz) ($\alpha = -1,23$)
0	21.371,18 \pm 0,05	890,47	
1	21.400,6 \pm 0,1	891,69	891,70
2	21.430,1 \pm 0,3	892,92	892,93
3	21.459,6 \pm 0,6	894,15	894,16
4	21.489,3 \pm 0,6	895,39	895,39
5	21.518,6 \pm 0,8	896,61	896,62

Tab. 5. Beobachtete Frequenzen von Linien, die der Deformationsschwingung $v(S_{12}^E)$ entsprechen, für $v=0$ bis $v=5$ sowie deren Rotationskonstanten.

darstellen lassen. Da alle vermessenen Isotopenkombinationen das gleiche Spektrum zeigen, konnten noch weitere α -Werte für diese Schwingung bestimmt werden. Sie sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Molekül	α (MHz)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$	-1,23 \pm 0,01
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{37}\text{Cl}$	-1,20 \pm 0,01
$(\text{CH}_3)_3^{13}\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$	-1,21
$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-^{35}\text{Cl}$	-1,20

Tab. 6. Werte für α .

Auf Grund ähnlicher Überlegungen, wie sie oben dargestellt wurden, ergibt sich, daß die Linie mit der Frequenz $v = 21.387,0 \pm 0,3$ MHz; $B = 891,13 \pm 0,02$ MHz (Nr. 4 in Abb. 1) vom ersten angeregten Zustand einer Schwingung von etwa 175 cm^{-1} der Klasse A oder etwa 270 cm^{-1} der Klasse E herrühren muß. Es bietet sich dafür die Schwingung S_{13}^E von 279 cm^{-1} an, nämlich die Deformationsschwingung des Cl-Atoms gegen den Rest des Moleküls.

Es erscheint auch plausibel, daß der Rotationsübergang dieser Schwingung frequenzmäßig zwischen dem Grundzustand und der Schwingung S_{12}^E liegt.

Die Linie bei $21.364,0 \pm 0,2$ MHz (Nr. 1 der Abb. 1) deutet nach ihrer Intensität auf eine A-Schwingung von etwa 320 cm^{-1} oder auf eine E-Schwingung von etwa 425 cm^{-1} . Am nächsten liegt die Schwingung S_8^A von 315 cm^{-1} (die symmetrische Deformationsschwingung des Winkels am tertiären C-Atom).

Die Linie Nr. 3 kann keiner einzelnen Schwingung zugeordnet werden. Bei hoher Auflösung erkennt man, daß es sich hier um die Superposition einer ganzen Reihe sehr kleiner Schwingungssatelliten handelt. Ihre scheinbare Spitze bei nicht aufgelöster Struktur liegt bei $21.378,3 \pm 0,4$ MHz.

Mit der Zuordnung dieser wenigen Schwingungen läßt sich das gesamte Spektrum erklären:

Alle übrigen Linien, d. h. die Dreiergruppen zwischen den starken Linien, röhren von Molekülen her, bei denen Kombinationsschwingungen aus den oben genannten Schwingungen angeregt sind.

Im einzelnen läßt sich folgende Zuordnung geben:

Die Linien Nr. 5, 9, 13, 17 und 21 entsprechen Linie Nr. 1, d. h. sie sind Kombinationsschwingungen zwischen $v = 1$ für S_8^A und $v = 1 - 5$ für S_{12}^E . Die gleiche Beziehung besteht zwischen den Linien Nr. 8, 12, 16, 20 und 23 und der Linie Nr. 4: Durchgehend ist $v = 1$ für S_{13}^E und v für S_{12}^E erhöht sich jeweils um 1. Dasselbe gilt nun auch für die Linien Nr. 7, 11, 15 und 19, die in derselben Beziehung zu Linie Nr. 3 stehen. Nur ist es hier die Überlagerung einer Vielzahl von Schwingungen, die sich durchgehend im Zustand $v = 1$ befinden, während sich v für S_{12}^E ändert.

Diese Interpretation stützt sich auf a) die Linienintensitäten und b) die Frequenzabstände.

a) Wenn man die Linien Nr. 2, 6, 10, 14, 18, 22 und 24 als „Stammlinien der Dreiergruppen 1, 3, 4; 5, 7, 8; usw.“ bezeichnet, dann muß sich nach Gl. (2) die Intensität einer beliebigen Linie einer beliebigen Dreiergruppe zur Intensität ihrer „Stammlinie“ genau so verhalten, wie die Intensität der entsprechenden Linie der ersten Dreiergruppe zur Intensität der Linie Nr. 2. Daß dies erfüllt ist, läßt Abb. 1 bereits erkennen. Quantitativ konnte es auf $\pm 20\%$ bis einschließlich der dritten Dreiergruppe nachgewiesen werden.

b) Bis zu Linie Nr. 21 sind innerhalb der Meßfehler alle Linien aller Dreiergruppen genau so weit von ihrer betreffenden „Stammlinie“ entfernt wie die entsprechende Linie der ersten Dreiergruppe von Linie Nr. 2.

Im Rahmen der bisherigen Deutung des Spektrums bleibt kein Raum für die in Analogie zu anderen Tertiärbutylverbindungen ebenfalls zu erwartenden Rotationslinien von Molekülen in angeregten Torsionsschwingungszuständen der Methylgruppen. Die genaue Betrachtung der Linien bei hoher Auflösung zeigt, daß ihre Flanken nach niederen Frequenzen verflacht sind. Bei den starken Linien sind Schultern und kleine Spitzen in der Flanke zu erkennen. Das legt die Vermutung nahe, daß innerhalb der Linienbreite noch weitere Schwingungssatelliten versteckt sind, deren Rotationskonstanten sich nur sehr wenig von der des Grundzustandes unterscheiden. Um dies nachzuprüfen, wurde der

Übergang $J = 28 \rightarrow 29$ bei 51,6 GHz registriert. Dabei wurden zwischen den Linien Nr. 1 und 2, die dort bereits 18 MHz entfernt sind, nahe der Linie Nr. 2 vier weitere Linien aufgefunden, deren Intensitäten in einem Fall fast ein Drittel der Intensität der Linie Nr. 2 betragen. Da bei den hohen Rotationsquantenzahlen Schwierigkeiten auftraten, die Linien auszumodulieren, ließ die Qualität der Spektren keine quantitative Auswertung zu. Es konnte lediglich das Vorhandensein der vermuteten weiteren Schwingungssatelliten sicher nachgewiesen werden.

Zusammenfassend kann man die Entstehung des linienreichen Spektrums folgendermaßen erklären:

Die Schwingung S_{12}^E ist wegen ihrer niederen Schwingungsenergie auch in höheren Zuständen noch stark besetzt. Durch ihre Zugehörigkeit zur Rasse E wird diese hohe Besetzung noch vergrößert durch das sich mit steigender Schwingungsquantenzahl linear erhöhende statistische Gewicht. In Übereinstimmung mit Gl. (2) kommt es durch die intensiven Schwingungssatelliten zu einer „Mitnahme“ der weniger intensiven, die dadurch immer wieder erneut erscheinen.

Diskussion

Obwohl eine exakte Festlegung der Länge der C – C-Bindung neben der Dreifachbindung nach der Methode der r_s -Struktur nicht möglich ist, glauben wir auf Grund der weitgehenden Konstanz der $C \equiv C$ -Bindung, wie sie aus allen bisherigen Untersuchungen folgt, sagen zu können, daß der genannte Abstand wesentlich kürzer ist als er für das Tertiärbutylacetylen und Trimethylacetonitril angegeben wird². Er entspricht in etwa demjenigen, den man beim Methylchloracetylen beobachtet⁷.

Die Gesamtlänge der linearen Gruppe, die wir bestimmen konnten, ist nur um 0,007 Å größer als im Methylchloracetylen.

Der von uns unter der Annahme der $C \equiv C$ -Bindungslänge bestimmte Wert von 1,46₆ Å für die sp^3sp -Einfachbindung im Tertiärbutylchloracetylen wird bestätigt durch die Ergebnisse unserer gleichzeitig durchgeführten Elektronenbeugungsmessungen am gleichen Molekül, die für die betreffende Bindung einen Wert von 1,46₈ Å lieferten¹². Dieses Ergebnis

zeigt, daß man über die Eigenschaften der vom tertiären C-Atom ausgehenden Bindung keine allgemeinen Aussagen machen kann, sondern daß die Moleküle einzeln betrachtet werden müssen. In der angeführten Arbeit über Elektronenbeugungsmessungen, die auch die Struktur der Tertiärbutylgruppe lieferte, zeigten wir, daß der Zusammenhang zwischen Winkel und Bindungslängen am tertiären C-Atom, den wir früher postulierten, auch für das Tertiärbutylchloracetylen gilt.

Die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Länge der C – Cl-Bindung von 1,638 Å fügt sich gut in die Reihe der übrigen Chloracetylene und des analogen Nitrils ein, wie Tab. 7 zeigt. Dies kann gemäß den

Verbindung	<i>r</i> (Å)	Ref.
Cl – C ≡ N	1,631	a
Cl – C ≡ C – H	1,637	a
Cl – C ≡ C – CH ₃	1,637	b
Cl – C ≡ C – C(CH ₃) ₃	1,638	c

Tab. 7.
C – Cl-Abstände.

a J. K. TYLER u. J. SHERIDAN, Trans. Faraday Soc. **59**, 2661 [1963].

b C. C. COSTAIN, J. chem. Phys. **23**, 2037 [1955].

c diese Arbeit.

eingangs angegebenen mesomeren Strukturformeln durch einen partiellen Doppelbindungscharakter der C – Cl-Bindung gedeutet werden. Auf eine valenztheoretische Diskussion dieser Tatsache und des Zusammenhangs zwischen den hier ermittelten Kernquadrupolkopplungskonstanten und den von uns mit der Methode der Kernquadrupolresonanzspektroskopie gemessenen Kopplungskonstanten soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden; dies wird im Zusammenhang mit unseren kernquadrupolresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Reihe

$(CH_3)_3C – C \equiv C – Cl$, $(CH_3)_3Si – C \equiv C – Cl$,
 $(CH_3)_3Ge – C \equiv C – Cl$ und $(CH_3)_3Sn – C \equiv C – Cl$ erfolgen¹³.

Den Herren Dr. RUDOLPH und Dr. DREIZLER vom Physikalischen Institut der Universität Freiburg danken wir für Beratung und großzügige Überlassung von Schaltplänen beim Umstellen des Mikrowellenspektrographen auf Carcinotronbetrieb, den Herren Dr. HAAS und Dr. STEINGROSS für die Darstellung der Substanzen.

Weiterhin danken wir für Förderung dieser Arbeit der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg.

¹² J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforschg. **22a**, 195 [1967].

¹³ B. HAAS u. W. ZEIL, unveröffentlicht.