

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten einiger Tertiärbutylacetylene

W. HÜTTNER und W. ZEIL

Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1281—1291 [1970]; eingegangen am 19. März 1970)

A normal co-ordinate analysis of the vibrational spectra of the $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, $-\text{D}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ and $-\text{J}$ compounds has been carried out, and force constants of three slightly different simplified valence force fields have been obtained. Both the iteration procedure described in the preceding paper, and a well-known least-squares technique were used in the computations. The first method proved successful for all species and all force fields. The least-squares method yielded converging results in the case of tertiary butyl acetylene, when the two isotopic frequency sets were refined simultaneously and when a sufficient amount of constraint was introduced into the force field. The force constants belonging to the same force field as obtained by the two independent methods are in good agreement. The valence constants of the acetylenic chain seem to reveal some expected distinctions in the bond properties of the pure acetylene and the halogenated compounds.

I. Einleitung

In einer Untersuchung der Schwingungsspektren der Tertiärbutylhalogenide¹ berichteten wir über die rechnerische Zuordnung der Banden und die Ermittlung von Kraftkonstanten. Uns interessierten dabei besonders die Eigenschaften der Kohlenstoff-Halogen-Valenz in bezug auf charakteristische Unterschiede zur entsprechenden Bindung der Methylhalogenide. Wir berechneten in der genannten Verbindungsklasse Kohlenstoff-Halogen-Valenzkraftkonstanten, die um etwa 20% kleiner sind als bei den Methylhalogeniden. Dieses Ergebnis bestätigte frühere, auf Änderungen des Bindungsabstandes und der Quadrupolkopplungskonstante basierende Überlegungen² mit einer dritten unabhängigen Methode.

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen auf Tertiärbutylacetylen und seine drei schweren Halogenderivate ausgedehnt. Die bei den Tertiärbutylhalogeniden beobachtete starke kinetische Kopplung¹ wird durch Anwesenheit der linearen Acetylengruppierungen wesentlich erhöht, so daß eine Normalkoordinatenanalyse zum Verständnis der Schwingungsspektren der Tertiärbutylacetylene um so notwendiger erscheint. Die Ermittlung von Kraftkonstanten ist wertvoll für eine

solche Analyse, da deren Werte über die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung Auskunft geben. Im vorliegenden Fall können Richtwerte für die Acetylengruppierungen aus einer Arbeit von Duncan über Methylacetylene³, für die Tertiärbutylgruppierung aus umfangreichen von Schachtschneider und Snyder durchgeführten Rechnungen an Paraffinen^{4,5} und unserer eingangs genannten Arbeit¹ entnommen werden.

Zur Ermittlung der Kraftkonstanten benutzten wir das in der vorangestellten Arbeit beschriebene Iterationsverfahren⁶. Im Falle des Tertiärbutylacetylen standen mit den Frequenzen der Isotopen Spezies $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$ genügend überschüssige Bestimmungsstücke zur Verfügung, sodaß wir hier, für einen speziellen Potentialansatz, mit einem Ausgleichsverfahren eine stabil konvergierende Lösung finden konnten. Dadurch ist ein nützlicher Vergleich mit den anders erhaltenen Ergebnissen möglich.

Neben dem Verständnis der Schwingungsspektren erhoffen wir uns einige ergänzende Informationen zu früheren Untersuchungen über die π -Elektronen-Delokalisierung in Acetylenen⁷. Es sei vorausgeschickt, daß die berechneten Kraftkonstanten aufgrund ihrer Unsicherheiten nur qualitativ in einem solchen Zusammenhang diskutiert werden können.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. HÜTTNER, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik der Universität Ulm, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstr. 16, Bau 35 II.

¹ W. HÜTTNER u. W. ZEIL, Spectrochim. Acta **22**, 1007 [1966].

² W. ZEIL, Angew. Chem. **73**, 751 [1961].

³ I. L. DUNCAN, Spectrochim. Acta **20**, 1197 [1964].

⁴ J. H. SCHACHTSCHNEIDER, R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta **19**, 117 [1963].

⁵ R. G. SNYDER u. J. H. SCHACHTSCHNEIDER, Spectrochim. Acta **21**, 169 [1965].

⁶ W. HÜTTNER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1274 [1970]; voranstehende Arbeit.

⁷ W. ZEIL, H. PFÖRTNER, B. HAAS u. H. BUCHERT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 476 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{J}$		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Br}$		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$		$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	
	(cm ⁻¹)	PEV	(cm ⁻¹)	PEV	(cm ⁻¹)	PEV	(cm ⁻¹)	PEV	(cm ⁻¹)	PEV
A ₁	2951	1	2954	1	2957	1	2955	1	2955	1
	2866	2	2870	2	2864	2	2864	2	2866	2
	1474	{3} + {5}	1471	{3} + {5}	1476	{3} + {5}	1477	{3} + {5}	1473	{3} + {5}
	1362	{4} + {6}	1362	{4} + {6}	1362	{4} + {6}	1362	{4} + {6}	1363	{4} + {6}
	1250	{3} + 4 + {5} + 7 + {8}	1255	4 + {5} + 7 + {8}	1256	3 + 5 + 7 + {8}	1240	{3} + {4} + 5 + {7} + {8}	1243	{4} + 5 + {7} + {8}
	753	{6} + {10}	766	{6} + {10}	793	{6} + {10}	874	{5} + {6} + 7	882	{5} + {6} + 7
	472	8 + {10}	492	{6} + {8} + 10	574	{6} + {7} + {8} + 10	684	{6} + 7	688	{6} + 7
	250	{7} + {8} + 10	269	{7} + {8} + 10	315	{7} + {8} + {10}	382	8	389	8
	2179 ^a	9	2205 ^a	9	2225 ^a	9	1978	9 + {10}	2111 ^a	9
	920	{5} + 7 + {10}	937	5 + 7 + {10}	977	5 + 7 + 10	2577	{9} + 10	3306	10
E	2972	{1} + {2}	2972	{1} + {2}	2974	{1} + {2}	2974	{1} + {2}	2974	{1} + {2}
	2920	{1} + {2}	2925	{1} + {2}	2927	{1} + {2}	2925	{1} + {2}	2923	{1} + {2}
	2901	3	2902	3	2907	3	2907	3	2905	3
	1444	4	1446	4	1444	4	1449	4	1450	4
	1454	{5} + {8}	1456	{5} + {8}	1462	{5} + {8}	1462	{5} + {8}	1457	{5} + {8}
	1391	6 + {9}	1391	6 + 9	1391	6 + 9	1391	6 + 9	1391	6 + 9
	1027	7	1027	7	1028	7	1028	7	1026	7
	926	8 + 9	928	8 + 9	929	8 + 9	926	8 + 9	927	8 + 9
	1201	{6} + 8 + {9}	1204	{6} + 8 + {9}	1204	6 + 8 + 9	1203	{6} + 8 + {9}	1203	{6} + 8 + {9}
	360	10	362	10	365	10	355	10	359	10
	533	11 + {12}	530	11 + {12}	527	{11} + {12}	543	11 + {12}	540	11 + {12}
	85 ^b	{11} + 12 + {13}	89	{11} + {12}	100	12	168	{11} + {12}	182	{11} + {12}
	236	{12} + {13}	253	{12} + {13}	279	{12} + {13}	483	13	632	13

^a auf Fermi-Resonanz korrigiert (vgl. Tab. 2); ^b angenommener Wert

Tab. 1. Gemessene und den Grundschwingungen zugeordnete Raman-Frequenzen und die zugehörigen Potentialenergieverteilungen in der Darstellung der gewählten Symmetriekoordinaten. Die Stärke des Anteils der einzelnen Koordinaten nimmt in der Reihenfolge $S_{(i)}$, S_j , $S_{(k)}$ ab, wobei Anteile von weniger als 20% der Maximalwerte nicht berücksichtigt wurden.

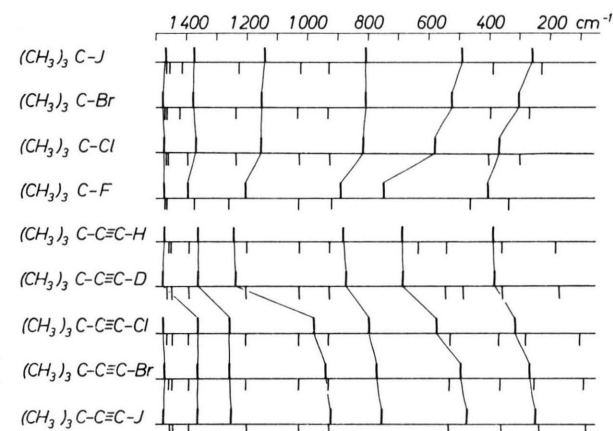


Abb. 2. Ein Überblick über die Frequenzlagen der Schwingungsspektren einiger Tertiärbutylderivate, im niederfrequenten Bereich. Totalsymmetrische Banden sind schematisch nach oben, die der Rasse E nach unten eingezeichnet. Die verbindenden Linien zeigen, wie die totalsymmetrischen Grundschwingungen innerhalb der Substitutionsreihe auseinander hervorgehen (vgl. Tab. 1).

II. Die Spektren

Die den Rechnungen zugrunde liegenden Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Spektrometer der Firma Steinheil in der Drei-Prismen-Ausstattung aufgenommen⁸. Als Strahlungsquelle diente ein Hg-Brenner vom Toronto-Typ. Die beobachteten, den Grundschrwingungen zugeordneten Frequenzen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen. Die Zugehörigkeit einzelner Banden zu den Schwingungsrassen A_1 und E ist weitgehend durch qualitative Polarisationsmessungen festgelegt.

Zur Ergänzung haben wir noch einige Ultrarot-Spektren im flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand im Bereich von 250 bis 4000 cm^{-1} mit einem Gerät der Firma Perkin-Elmer, Typ 421, aufgenommen. Es treten nur unwesentliche Verschiebungen gegenüber den Raman-Frequenzen aus Tabelle 1 auf. Im Unterschied zu den Tertiärbutylhalogeniden fällt auf, daß die E-Typ-Banden um 1030 und 930 cm^{-1} wohl schwach, aber unübersehbar auch im Ultrarot-Spektrum sichtbar werden. Die tiefsten Frequenzen der Halogenacetylene sind unsicher. Die Raman-Bande des Tertiärbutylacetylenchlorids bei 100 cm^{-1} wurde nur einmal beobachtet. Aus dem Intensitätsverhalten von Schwingungssatelliten im Mikrowellen-Rotations-Spektrum ergibt sich ein Wert⁹ von $99 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$; die entsprechende Frequenz beim Tertiärbutylacetylenjodid ist geschätzt.

Mit Ausnahme des Tertiärbutylacetylen- d_1 liegt bei allen Verbindungen Fermi-Resonanz zwischen einer reinen A_1 -Typ-Kombinationsschwingung und der $C \equiv C$ -Valenzschwingung vor. Als Näherungswerte für die Lage der un-

gestörten Grundschrwingung benutzen wir das gewogene arithmetische Mittel beider Komponenten, wobei deren relative Intensitäten als Gewichte dienen. Die Lage der ungestörten Kombinationsschwingung ist näherungsweise durch Addition der beiden beteiligten Grundschrwingungsfrequenzen gegeben. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle 2. Die beiden rechnerisch ermittelten Frequenzen liegen jeweils zwischen den experimentellen Werten, wobei die Kombinationsfrequenz immer näher bei der intensitätschwächeren Fermi-Komponente zu finden ist.

III. Die Konstanten der Rechnung

In Übereinstimmung mit mikrowellenspektroskopischen Messungen am Isobutan¹⁰ und Elektronenbeugungsmessungen am Tertiärbutylchloracetylen¹¹ haben wir für die Tertiärbutylgruppe aller hier untersuchten Verbindungen die Symmetrie C_{3v} angenommen. Die Methylgruppen sind dabei so orientiert, daß die drei in den Symmetrieebenen liegenden H-Atome von der tertiären Kohlenstoffvalenz wegweisen. Ihre Torsionsfreiheits-

	X =	— J	— Br	— Cl	— D	— H
Experimentelle Werte	$\nu_A (A_1)$	1250	1255	1256	1240	1243
	$\nu_B (A_1)$	920	937	977	684	882
	Fermi-komponente ν_C	2191	2216	2206	1978	2104
	Relative Int. I_C	66	71	51	96	76
	Fermi-komponente ν_D	2156	2178	2243	1922	2135
	Relative Int. I_D	34	29	49	4	24
Berechnete Werte	$\nu_A + \nu_B$	2170	2192	2233	1924	2125
	$\frac{I_C \nu_C + I_D \nu_D}{I_C + I_D}$	2179	2205	2225	1978	2111

Tab. 2. Fermi-Resonanz in Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{X}$.

Frequenzen in cm^{-1} , Intensitäten auf 100 normiert. Die Frequenzen in der letzten Zeile wurden in den Kraftkonstanten-Rechnungen benutzt.

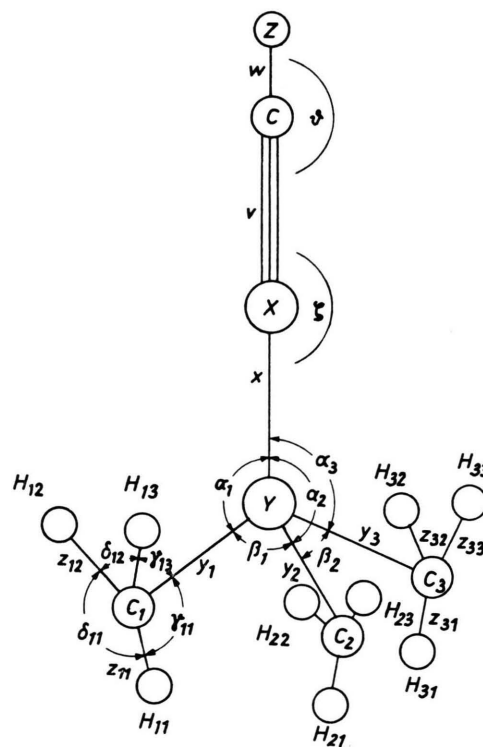


Abb. 1. Zur Definition der Koordinaten.

⁸ H. PFÖRTNER u. W. ZEIL, unveröffentlicht; siehe auch H. PFÖRTNER, Dissertation TH Karlsruhe 1960.

⁹ H.-K. BODENSEH, R. GEGENHEIMER, J. MENNICKE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22a**, 523 [1967].

¹⁰ D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1519 [1960].

¹¹ J. HAASE, W. STEINGROSS u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **22a**, 195 [1967].

¹² E. B. WILSON, J. C. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

grade werden nicht berücksichtigt. Es verbleiben demnach 39 innere Freiheitsgrade, die zu 10 totalsymmetrischen, 3 A_2 -Typ-Schwingungen und 13 E-Typ-Schwingungen führen. Die Normalschwingungen der Klasse A_2 sind ultrarot- und raman-aktiv.

Für die nach WILSON¹² durchgeführte Normalkoordinatenanalyse konnten einige Ergebnisse herangezogen werden, die durch SHIMIZU und MURATA¹³ für den Molekeltyp $(CH_3)_3Y-X$ mitgeteilt wurden. Wir benutzen hier weitgehend dieselben Koordinatenbezeichnungen wie in der letztgenannten Arbeit. Mit den in Abb. 1 definierten inneren Koordinaten ergeben sich folgende Symmetriekoordinaten:

$$\begin{array}{l}
 A_1 \left\{ \begin{array}{l}
 S_1 = \Delta(2z_{11} - z_{12} - z_{13} + 2z_{21} - z_{22} - z_{23} \\
 \quad + 2z_{31} - z_{32} - z_{33})/3\sqrt{2} \\
 S_2 = \Delta(z_{11} + z_{12} + z_{13} + z_{21} + z_{22} + z_{23} + z_{31} \\
 \quad + z_{32} + z_{33})/3 \\
 S_3 = \Delta(2\delta_{12} - \delta_{11} - \delta_{13} + 2\delta_{22} - \delta_{21} - \delta_{23} \\
 \quad + 2\delta_{32} - \delta_{31} - \delta_{33})/3\sqrt{2} \\
 S_4 = \Delta(\gamma_{11} + \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{21} + \gamma_{22} + \gamma_{23} + \gamma_{31} \\
 \quad + \gamma_{32} + \gamma_{33} - \delta_{11} - \delta_{12} - \delta_{13} - \delta_{21} - \delta_{22} \\
 \quad - \delta_{23} - \delta_{31} - \delta_{32} - \delta_{33})/3\sqrt{2} \\
 S_5 = \Delta(2\gamma_{11} - \gamma_{12} - \gamma_{13} + 2\gamma_{21} - \gamma_{22} - \gamma_{23} \\
 \quad + 2\gamma_{31} - \gamma_{32} - \gamma_{33})/3\sqrt{2} \\
 S_6 = \Delta(y_1 + y_2 + y_3)/\sqrt{3} \\
 S_7 = \Delta x \\
 S_8 = \Delta(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3)/\sqrt{6} \\
 S_9 = \Delta v \\
 S_{10} = \Delta w
 \end{array} \right. \\
 E \left\{ \begin{array}{l}
 S_{1a} = \Delta(4z_{11} - 2z_{12} - 2z_{13} - 2z_{21} + z_{22} + z_{23} \\
 \quad - 2z_{31} + z_{32} + z_{33})/6 \\
 S_{2a} = \Delta(z_{22} - z_{23} - z_{32} + z_{33})/2 \\
 S_{3a} = \Delta(2z_{11} + 2z_{12} + 2z_{13} - z_{21} - z_{22} - z_{23} \\
 \quad - z_{31} - z_{32} - z_{33})/3\sqrt{2} \\
 S_{4a} = \Delta(4\delta_{12} - 2\delta_{11} - 2\delta_{13} - 2\delta_{22} + \delta_{21} + \delta_{23} \\
 \quad - 2\delta_{32} + \delta_{31} + \delta_{33})/6 \\
 S_{5a} = \Delta(\delta_{21} - \delta_{23} - \delta_{31} + \delta_{33})/2 \\
 S_{6a} = \Delta(2\gamma_{11} + 2\gamma_{12} + 2\gamma_{13} - \gamma_{21} - \gamma_{22} - \gamma_{23} - \gamma_{31} \\
 \quad - \gamma_{32} - \gamma_{33} - 2\delta_{11} - 2\delta_{12} - 2\delta_{13} + \delta_{21} + \delta_{22} \\
 \quad + \delta_{23} + \delta_{31} + \delta_{32} + \delta_{33})/6 \\
 S_{7a} = \Delta(4\gamma_{11} - 2\gamma_{12} - 2\gamma_{13} - 2\gamma_{21} + \gamma_{22} + \gamma_{23} \\
 \quad - 2\gamma_{31} + \gamma_{32} + \gamma_{33})/6 \\
 S_{8a} = \Delta(\gamma_{22} - \gamma_{23} - \gamma_{32} + \gamma_{33})/2 \\
 S_{9a} = \Delta(2y_1 - y_2 - y_3)/\sqrt{6} \\
 S_{10a} = \Delta(2\beta_2 - \beta_1 - \beta_3)/\sqrt{6} \\
 S_{11a} = \Delta(2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3)/\sqrt{6} \\
 S_{12a} = \Delta \zeta \\
 S_{13a} = \Delta \theta
 \end{array} \right.
 \end{array}$$

Die G -Matrix-Elemente für $S_1^{(A_1)}, \dots, S_8^{(A_1)}$ und $S_1^{(E)}, \dots, S_{11}^{(E)}$ können der Arbeit von Shimizu und Murata entnommen werden¹³. In einer Neuberechnung⁽¹⁾ ermittelten wir lediglich mit $G_{210}^{(E)} = -\sqrt{3} q_y \mu_C$ anstelle von $-\sqrt{2} q_y \mu_C$ ein abweichendes Ergebnis. Die restlichen 44 G -Matrix-Elemente sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 4 gibt die zur Rechnung verwandten geometrischen Daten wieder.

IV. Zuordnung und Kraftkonstanten

Die totalsymmetrischen Banden zeigen innerhalb der hier untersuchten Substitutionsreihe $(CH_3)_3C-C\equiv C-H$, $(CH_3)_3C-C\equiv C-D$, $(CH_3)_3C-C\equiv C-Cl$, $(CH_3)_3C-C\equiv C-Br$ und $(CH_3)_3C-C\equiv C-J$ eine auffällige Lage-Inkonstanz. Ähnliches war bereits bei den Tertiärbutylhalogeniden zu beobachten, wo die Normalkoordinatenanalyse in der üblichen Darstellung innerer Symmetriekoordinaten zu stark delokalisierten Schwingungsformen führte¹. Durch die linearen Acetylengruppierungen wird die kinetische Kopplung noch erhöht. Die dadurch hervorgerufenen Frequenzverschiebungen innerhalb der Substitutionsreihe ließen sich durch Modellrechnungen verifizieren, wobei bekannte Kraftkonstanten des Tertiärbutylchlorids¹ und der Methylacetylene³ als Näherungslösungen dienten. Das Tertiärbutylacetylen selbst stellt ein natürliches Bindeglied zu den bereits analysierten Tertiärbutylhalogeniden dar. Die Valenzschwingungen dieses Moleküls bei 3306 und 2111 cm^{-1} sind in guter Näherung noch reine Gruppenschwingungen und vom Tertiärbutylrest weitgehend entkoppelt. Die übrigen Schwingungen können deshalb als Eigenschwingungen eines hypothetischen Moleküls $(CH_3)_3C-X$ aufgefaßt werden, wobei X die Gesamtmasse des Acetylenrestes in sich vereinigt.

Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, wie die einzelnen Normalschwingungen der Rasse A_1 im niederfrequenten Teil des Spektrums innerhalb der Substitutionsreihe auseinander hervorgehen. Die Tertiärbutylhalogenide sind ebenfalls berücksichtigt. Dem Diagramm liegen berechnete Schwingungsbilder bzw. Eigenvektoren zugrunde. Beim Übergang vom $(CH_3)_3C-C\equiv C-D$ zu den Halogenacetylenen wandert die $\equiv C-H$ -Valenzschwingung als zusätzliche Bande in den betrachteten Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} und verliert dabei durch mehrfachen Bedeutungswechsel vollständig ihren ursprünglichen Charakter.

Die E-Typ-Schwingungen sind ebenfalls in Abb. 2 eingezeichnet. Bis auf zwei Schwingungen, die mit Knickbewegungen in der linearen Gruppe verknüpft sind, liegen sie bemerkenswert konstant und das Spektrum kann oberhalb 650 cm^{-1} direkt im Anschluß an die Ergebnisse der Tertiärbutylhalo-

¹³ K. SHIMIZU u. H. MURATA, J. Molec. Spectr. **4**, 201 [1960].

Symmetrieklasse	Matrix-Elemente	
A_1	$G_{9\ 9} = 2\ \mu_C$ $G_{10\ 10} = \mu_C + \mu_Z$	$G_{7\ 9} = G_{9\ 10} = -\mu_C$ $G_{8\ 9} = G_{i\ 9} = 0, i = 1, \dots, 6$ $G_{k\ 10} = 0, k = 1, \dots, 8$
E	$G_{7\ 12} = -1/2\ \varrho_x\ \varrho_y\ \mu_Y$ $G_{8\ 12} = 3/2\ \varrho_x\ \varrho_y\ \mu_Y$ $G_{9\ 12} = 2/\sqrt{3}\ \varrho_x\ \mu_Y$ $G_{10\ 12} = 2\sqrt{2/3}\ \varrho_x\ \varrho_y\ \mu_Y$ $G_{i\ 12} = 0, i = 1, \dots, 6$ $G_{k\ 13} = 0, k = 1, \dots, 10$	$G_{11\ 12} = -\sqrt{3/2}\ \varrho_x [(\varrho_x + \varrho_v)\ \mu_C + (\varrho_x + \varrho_y/3)\ \mu_Y]$ $G_{12\ 12} = \varrho_v^2\ \mu_C + \varrho_x^2\ \mu_Y + (\varrho_x^2 + \varrho_v^2 + 2\ \varrho_x\ \varrho_v)\ \mu_C$ $G_{11\ 13} = \sqrt{3/2}\ \varrho_x\ \varrho_v\ \mu_C$ $G_{12\ 13} = -\varrho_v (2\ \varrho_v + \varrho_x + \varrho_w)\ \mu_C$ $G_{13\ 13} = \varrho_w^2\ \mu_Z + (2\ \varrho_v^2 + \varrho_w^2 + 2\ \varrho_v + \varrho_w)\ \mu_C$

Tab. 3. Die Elemente der G-Matrix, soweit sie nicht aus ¹³ entnommen werden können. Die Bezeichnungen sind in Übereinstimmung mit Abbildung 1, wobei ϱ und μ reziproke Bindungsabstände und reziproke Massen bedeuten. Es ist $\mu_X = \mu_C$ gesetzt.

$(CH_3)_3Y-X \equiv C-Z^*$	C—H	C—Y	Y—X	X \equiv C	C—Z	Literatur
$(CH_3)_3C-C \equiv C-H$	1,093	1,532	1,495	1,209	1,056	a
$(CH_3)_3C-C \equiv C-Cl$	1,093	1,532	1,495	1,208	1,637	a b
$(CH_3)_3C-C \equiv C-Br$	1,093	1,532	1,495	1,208	1,793	a c
$(CH_3)_3C-C \equiv C-J$	1,093	1,532	1,495	1,208	1,990	a c

Tab. 4. Die für die Rechnung benutzten Bindungslängen (in Å). Alle Winkel sind tetraedisch angenommen.

^a L. J. NUGENT, D. E. MANN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

^b C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **23**, 2037 [1955] (für die lineare Gruppe aus $CH_3C \equiv C-Cl$; die Werte weichen nur unwesentlich von den inzwischen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie bzw. der Methode der Elektronenbeugung beim Tertiärbutylchloracetylen ermittelten Werten ab).

^c J. SHERIDAN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **20**, 735 [1952] (für die lineare Gruppe aus $CH_3C \equiv C-Br$ bzw. $CH_3C \equiv C-J$).

* Aus Gründen der eindeutigen Bezeichnung der verschiedenen C—C Bindungen wurde in Übereinstimmung mit Abb. 1 das tertiäre C-Atom mit Y und das benachbarte sp-hybridisierte C-Atom mit X bezeichnet.

genide verstanden werden. Da alle Acetylene im unteren Frequenzbereich zwei zusätzliche entartete Schwingungen besitzen, ist dieser Anschluß im unteren Frequenzbereich nicht ohne weiteres zu vollziehen. Allein die \propto CYC-Deformationsschwingungen (innerer Winkel am tertiären C-Atom), die alle bei $360 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ liegen und ebenso wie bei den Tertiärbutylhalogeniden nicht koppeln, finden mit der entsprechenden Schwingung des Tertiärbutyljodids bei 368 cm^{-1} ihr Analogon.

Die übrigen drei Schwingungen in diesem Bereich können mit den Spektren der entsprechenden Methylacetylderivate³ verglichen werden. Die CH_3 -Rocking-Schwingung wandert von $1033 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ nach $535 \pm 8\text{ cm}^{-1}$ und ist ebenfalls als sehr charakteristisch für die Tertiärbutylacetylene zu betrachten. Sie koppelt stark mit den C—C \equiv C-Knick-Schwingungen, wodurch diese weit in die Richtung niederer Frequenzen verschoben werden. Die Schwingungen bei 632 cm^{-1} und 483 cm^{-1} sind typische $\equiv C-H$ - bzw. $\equiv C-D$ -Knick-Schwingungen. Sie verschieben sich bei den Halogenacetylenen nach 279, 253 und 236 cm^{-1} , wobei sie ihren Cha-

rakter als Gruppenschwingungen weitgehend verlieren.

Zusammenfassend sind die einzelnen Normalschwingungen in Tabelle 1 durch qualitative Angaben über die diagonalen Elemente der Potentialenergieverteilung (PEV) charakterisiert, in der Darstellungsweise, wie sie von MORINO und KUCHITSU¹⁴ vorgeschlagen wurde. Dabei sind neben jeder Frequenz die Indizes der wesentlich beteiligten Symmetriekoordinaten eingetragen. Eine Rangfolge von hohen zu tiefen Werten ist durch die Schreibweise $S_{\{i\}}$, S_j , $S_{\{k\}}$ festgelegt. Die Berechnung erfolgte mit den iterativ erhaltenen Kraftkonstanten der Tab. 5 (Satz II), auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

In den Tab. 5 und 6 sind einige Ergebnisse aus einer Reihe von iterativen Rechnungen zusammengestellt. Da die Methyl-Torsionsfreiheitsgrade nicht berücksichtigt werden, können maximal 23 Kraftkonstanten bestimmt werden. Bei allen Rechnungen wurde lokale C_{3v} -Symmetrie der Methylgruppen an-

¹⁴ Y. MORINO u. K. KUCHITSU, J. Chem. Phys. **20**, 1809 [1952].

Verbindung Kraftkonstanten	(CH ₃) ₃ C—C≡C—J		(CH ₃) ₃ C—C≡C—Br		(CH ₃) ₃ C—C≡C—Cl	
	Satz I	Satz II	Satz I	Satz II	Satz I	Satz II
φ_1 = CH-Valenz, CH ₃	4,671	4,674	4,683	4,670	4,683	4,684
φ_2 = CH-Valenz/CH-Valenz WW, CH ₃	0,057	0,057	0,057	0,058	0,054	0,054
φ_3 = \angle HCH Deformation	0,511	0,506	0,522	0,517	0,513	0,504
φ_4 = CY-Valenz/ \angle HCY WW, Y—CH ₃	0,017	0,020	0,015	0,016	0,015	0,033
φ_5 = \angle HCY Deformation	0,610	0,610	0,613	0,610	0,609	0,615
φ_6 = \angle HCY/ \angle HCY WW, Y—CH ₃	— 0,115	— 0,122	— 0,103	— 0,106	— 0,119	— 0,123
φ_7 = \angle HCY/ \angle HCH WW, HC gemeinsam	— 0,022	— 0,027	— 0,010	— 0,013	— 0,023	— 0,031
φ_8 = CY-Valenz	4,22	4,25	4,17	4,14	4,19	4,24
φ_9 = CY-Valenz/CY-Valenz WW	0,33	0,30	0,31	0,28	0,35	0,26
= CY-Valenz/CX-Valenz WW	0,33	0,30	0,31	0,28	0,35	0,26
φ_{10} = XY-Valenz	4,95	4,72	4,95	4,80	4,82	4,75
φ_{11} = \angle CYC Deformation	0,939	0,946	0,959	0,961	0,964	0,968
φ_{12} = \angle CYX Deformation	1,331	1,296	1,230	1,282	1,270	1,257
φ_{13} = CY-Valenz/ \angle CYC WW, CY gemeinsam	0,23	—	0,15	—	0,18	—
φ_{14} = CY Valenz/ \angle CYX WW, CY gemeinsam	0,10	—	0,09	—	0,04	—
$\partial y/\partial \lambda$	—	0,019	—	0,012	—	0,023
φ_{15} = XY-Valenz/ \angle CYX WW	0,32	0,27	0,39	0,37	0,32	0,31
φ_{16} = C≡C-Valenz	14,51	14,54	14,72	14,67	14,76	14,76
φ_{17} = CZ-Valenz	3,38	3,59	4,29	4,44	5,29	5,41
φ_{18} = \angle CY≡C Deformation	0,27	0,27	0,26	0,26	0,26	0,24
φ_{19} = \angle YC≡C/ \angle C≡CZ WW	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,10
φ_{20} = \angle C≡CZ Rocking	0,19	0,19	0,20	0,20	0,25	0,27

Tab. 5

genommen. Zur Beschreibung der fünf CH-Valenz-Schwingungen der Methylgruppen werden durchweg nur eine Valenzkraftkonstante und eine Valenz-Valenz-Wechselwirkungskonstante verwendet. Die Lage der zugehörigen Banden ist offenbar durch Wechselwirkungen mit Oberschwingungen der Methyldeformationsschwingungen beeinflusst, wofür neben den Untersuchungen von BERNSTEIN und Mitarb.¹⁵ an Isobutanen unsere Rechnungen an Trimethylsilanderivaten¹⁶ einen weiteren Hinweis liefern. Während die beiden Kraftkonstanten die CH₃-Valenzschwingungen der Silyle auf 0,0% genau beschreiben, ist bei den hier untersuchten Verbindungen eine Maximalabweichung von 1% nicht zu vermeiden. Die Methyldeformationsschwingungen der Silyle liegen aber so tief, bei etwa 1416 cm⁻¹, daß ihre Oberschwingungen nicht in den CH₃-Valenzbereich fallen können.

Durch die übrigen Schwingungsfrequenzen können 18 weitere Kraftkonstanten festgelegt werden. Ein Ergebnis entsprechender Rechnungen ist Satz I. Alle in Tab. 5 nicht aufgeführten Wechselwirkungskonstanten sind vernachlässigt. Es wurde das in der vorangehenden Publikation beschriebene Verfahren benutzt⁶. Die Iterationen wurden für jede der fünf Molekeln getrennt durchgeführt. Die Z-Matrix zur Berechnung der Symmetriekraftkonstanten (vergl. Gl. (12) in⁶) ist aus Tab. 7 zu entnehmen.

Der Versuch, mit einem im wesentlichen nach OVEREND und SCHERER¹⁷ orientierten Ausgleichsverfahren eine gemeinsame Lösung für die 46 Frequenzen der Isotopenkombination (CH₃)₃C—C≡C—H und (CH₃)₃C—C≡C—D zu finden, schlug aus Konvergenzgründen zunächst fehl. Wie man aus ihrer breiten Streuung ersehen kann, sind die Wechselwirkungskonstanten φ_{13} und φ_{14} aus Tab. 5

¹⁵ J. C. EVANS u. H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **34**, 1037 [1956]; J. K. WILMSHURST u. H. J. BERNSTEIN, *Canad. J. Chem.* **35**, 969 [1957].

¹⁶ W. ZEIL u. W. HÜTTNER, unveröffentlicht.

¹⁷ J. OVEREND u. J. R. SCHERER, *J. Chem. Phys.* **32**, 1289 [1960].

(CH ₃) ₃ C—C≡C—D		(CH ₃) ₃ C—C≡C—H		Ausgleichsverfahren (CH ₃) ₃ C—C≡C—H (CH ₃) ₃ C—C≡C—D		(CH ₃) ₃ C—Cl ¹	n-Paraffine Rechnung III aus ⁴	
Satz I	Satz II	Satz I	Satz II	Satz II				
4,681	4,681	4,680	4,682	4,679 ± 0,014	4,78 ± 0,03	4,703 ± 0,002	φ ₁	
0,055	0,055	0,056	0,056	0,056 ± 0,009	0,07 ± 0,02	0,038 ± 0,002	φ ₂	
0,508	0,506	0,513	0,503	0,510 ± 0,021	0,538 ± 0,004	0,541 ± 0,001	φ ₃	
0,021	0,022	0,026	0,038	0,028 ± 0,037	0,07 ± 0,02	0,124 ± 0,008	φ ₄	
0,603	0,608	0,600	0,610	0,607 ± 0,020	0,63 ± 0,01	0,609 ± 0,004	φ ₅	
— 0,130	— 0,130	— 0,124	— 0,125	— 0,121 ± 0,033	— 0,07 ± 0,01	— 0,051 ± 0,003	φ ₆	
— 0,030	— 0,032	— 0,022	— 0,033	— 0,027 ± 0,021	0	0	φ ₇	
4,32	4,21	4,49	4,37	4,35 ± 0,26	4,3 ± 0,2	(4,307 ± 0,079)	φ ₈	
0,32	0,29	0,32	0,25	0,26 ± 0,10	0,5 ± 0,2	(0,138 ± 0,024)	φ ₉	
0,32	0,29	0,32	0,25	0,26 ± 0,10	0,7 ± 0,3	—		
4,33	4,55	4,20	4,34	4,49 ± 0,45	—	—	φ ₁₀	
0,934	0,934	0,957	0,940	0,925 ± 0,054	—	0,947 ± 0,053	φ ₁₁	
1,340	1,288	1,343	1,344	1,343 ± 0,123	—	—	φ ₁₂	
0,14	—	0,12	—	—	0	0,289 ± 0,016	φ ₁₃	
0,20	—	0,30	—	—	0	—	φ ₁₄	
—	0,016	—	0,027	0,022 ± 0,016	—	—	∂y/∂λ	
0,19	0,20	0,18	0,12	0,21 ± 0,12	—	—	φ ₁₅	
15,54	15,46	15,40	15,33	15,34 ± 0,28	—	—	φ ₁₆	
5,83	5,83	5,83	5,84	5,84 ± 0,045	—	—	φ ₁₇	
0,24	0,24	0,27	0,27	0,26 ± 0,04	—	—	φ ₁₈	
0,09	0,09	0,11	0,11	0,11 ± 0,04	—	—	φ ₁₉	
0,226	0,231	0,222	0,223	0,223 ± 0,013	—	—	φ ₂₀	

Tab. 5. Die Kraftkonstanten der Potentialansätze I und II. Angaben in mdyn Å bzw. mdyn bzw. mdyn/Å. WW bedeutet Wechselwirkung. y ist die Koordinate des inneren CC-Bindungsabstandes nach Abb. 1, λ ist der Coulsonsche Hybridisierungsparameter (siehe Text). Die in den letzten drei Spalten angegebenen Fehler sind Standardabweichungen. Die Kraftkonstanten in den beiden letzten Spalten sind Literaturwerte, die an vergleichbaren Strukturen erhalten wurden.

	(CH ₃) ₃ C—C≡C—J			(CH ₃) ₃ C—C≡C—Br			(CH ₃) ₃ C—C≡C—Cl			(CH ₃) ₃ C—C≡C—H/D		
	Satz II	Satz III	Duncan ³	Satz II	Satz III	Duncan ³	Satz II	Satz III	Duncan ³	Satz II	Satz III	Duncan ³
YC—Valenz	4,72	4,76	5,29	4,80	4,92	5,26	4,75	4,8	5,26 ± 0,27	4,50 ± 0,45	4,45 ± 0,42	5,30 ± 0,05
C≡C—Valenz	14,54	15,74	15,79	14,67	15,47	15,75	14,76	15,33	15,72 ± 0,38	15,34 ± 0,28	15,71 ± 0,26	15,87 ± 0,13
CZ—Valenz	3,59	3,32	3,35	4,44	4,13	4,21	5,41	5,31	5,16 ± 0,25	5,84 ± 0,05	5,83 ± 0,05	5,97 ± 0,04
YC—Valenz/		0,25 ^a	0,25 ^a		0,25 ^a	0,25 ^a		0,25 ^a	0,25 ^a		0,25 ^a	0,18 ± 0,08
C≡C—Valenz WW												
C≡C—Valenz/		0,90 ^a	0,85 ^a		0,50 ^a	0,47 ^a		0,25 ^a	0,20 ± 0,07		0,0 ^a	0,0 ^a
CZ—Valenz WW												

^a Angenommene Werte, während der Iteration konstant gehalten.

Tab. 6. Die Kraftkonstanten des Satzes III, soweit sie größere Änderungen gegenüber denjenigen des Satzes II erfahren haben. Angaben in mdyn/Å. Die Werte des Tertiärbutylacetylen sind mit einem Ausgleichsverfahren, die übrigen mit dem Verfahren aus ⁶ erhalten worden. Duncans Werte der Methylacetylene³ und diejenigen aus Satz II sind ebenfalls angegeben. WW bedeutet Wechselwirkung.

extrem unbestimmt. Sie wurden in Satz II deshalb mittels der Modellvorstellung des „Hybrid-Orbital-Force-Field“ (HOFF) nach MILLS¹⁸ durch einen

einigen Parameter $\partial y/\partial \lambda$ ersetzt. Dabei bedeutet y den Bindungsabstand CY innerhalb der Tertiärbutylgruppe und λ ist der COULSONsche Hybrid-

¹⁸ I. M. MILLS, Spectrochim. Acta **19**, 1585 [1963].

$\gamma \setminus \begin{smallmatrix} \varphi_k \\ F_{ij}^{(\gamma)} \end{smallmatrix} \setminus$	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6	φ_7	φ_8	φ_9	φ_{10}	φ_{11}	φ_{12}	φ_{13}	φ_{14}	φ_{15}	φ_{16}	φ_{17}	φ_{18}	φ_{19}	φ_{20}	$\partial y / \partial \lambda$	
A_1	F_{11}	1	-1																			
	F_{22}	1	2																			
	F_{33}			1																		
	F_{35}						-1															
	F_{44}			1/2		1/2	1	-2														
	F_{46}				$\sqrt{3}/2$																	
	F_{55}					1	-1															
	F_{66}								1	$2/\sqrt{3}$												
	F_{67}																					
	F_{68}																					
F_{77}										1											$-\sqrt{3} \cdot F_{66}^{A_1}$	
F_{78}																						
F_{88}											1/2	1/2			$\sqrt{3}/2$							
F_{99}																1						
F_{1010}																	1					
E	F_{11}	1	-1																			
	F_{22}	1	-1																			
	F_{33}	1	2																			
	F_{44}			1																		
	F_{47}						-1															
	F_{55}			1																		
	F_{58}						1															
	F_{66}			1/2		1/2	1	-2														
	F_{69}				$\sqrt{3}/2$																	
	F_{77}					1	-1															
	F_{88}					1	-1															
	F_{99}								1	-1												
	F_{910}													-1								$-\sqrt{6} \cdot F_{99}^E$
	F_{911}														1							$\sqrt{6} \cdot F_{99}^E$
	F_{1010}										1											
	F_{1111}												1									
	F_{1212}																		1			
F_{1213}																			1			
F_{1313}																				1		

Tab. 7. Transformation auf symmetrisierte Kraftkonstanten, $F_{ij}^{(\gamma)}$ ($\gamma = A_1$ und E) für die Kraftkonstantensätze I und II. Satz I besteht aus den Konstanten φ_1 bis φ_{20} . Im Satz II sind lediglich die Konstanten φ_{13} und φ_{14} durch den HOFF-Parameter $\partial y / \partial \lambda$ ersetzt und die Bedeutung der übrigen φ_i bleibt erhalten. Alle nicht aufgeführten $F_{ij}^{(\gamma)}$ werden identisch Null gesetzt.

sierungsparameter¹⁹. Durch den Parameter $\partial y / \partial \lambda$ sind im HOFF-Modell die Symmetriekraftkonstanten $F_{68}^{(A_1)}$, $F_{910}^{(E)}$ und $F_{911}^{(E)}$ festgelegt (siehe Tab. 7). Diese Reduktion auf insgesamt 19 unabhängige Kraftkonstanten ermöglichte nun die Berechnung einer stabil konvergierenden Lösung für die Kombination Tertiärbutylacetylen + Tertiärbutylacetylen-d₁ mit Hilfe des eben zitierten Ausgleichsverfahrens, wobei die reziproken Eigenwerte als Gewichte verwendet wurden. Die so erhaltenen Kraftkonstanten sind mit ihren gleichfalls ermittelten Standardabweichungen aus Ziffernspalte 11 der Tab. 5 zu entnehmen. Zum Vergleich wurden mit unserem eigenen Verfahren⁶ die 19 Kraftkonstanten des Satzes II für die beiden isotopen Tertiärbutylace-

tylene und die drei Halogenacetylene getrennt ermittelt. Die Streuung des HOFF-Parameters $\partial y / \partial \lambda$ ist immer noch beträchtlich, liegt aber bei allen Verbindungen innerhalb der für Tertiärbutylacetylen + Tertiärbutylacetylen-d₁ berechneten Standardabweichung. Die Daten des Satzes II in Tab. 5 erlauben einen weitgehenden Vergleich zwischen den mit dem Verfahren von OVEREND und SCHERER¹⁷ und von HÜTTNER⁶ erhaltenen Ergebnissen. Legt man nur etwa die Hälfte der statistischen Fehlerbreiten in Ziffernspalte 11 zugrunde, so sind die drei Lösungen in den Spalten 8, 10 und 11 immer noch als identisch anzusehen. Ebenso streuen die Kraftkonstanten der übrigen Verbindungen, soweit man sie als unabhängig von den Änderungen der endständigen Acetylenverbindungen betrachten kann, nur im Rahmen der beim Tertiärbutylacety-

¹⁹ C. A. COULSON, Contribution a l'Etude de la Structure Moleculaire, Maison Desoer, Liège 1947.

len ermittelten Fehlerbreiten und sind weitgehend identisch mit den Werten des Tertiärbutylacetylen selbst. Der Vergleich zeigt insgesamt, daß offenbar kaum systematische, auf die verschiedenen Lösungsmethoden zurückzuführende Abweichungen bestehen. Dabei muß betont werden, daß es in keinem Falle gelang, mit nur 23 Grundschnwingungsfrequenzen eine stabil konvergierende Lösung mit dem Ausgleichsverfahren zu erhalten.

Wie bereits erwähnt, beträgt die größte Abweichung von gemessenen und berechneten CH_3 -Valenzfrequenzen bei allen Verbindungen 1%. Im Methyl-Deformationsbereich zwischen 1500 und 1300 cm^{-1} liegt die Abweichung im ungünstigsten Falle bei 0,6%. Zum Teil mag das daran liegen, daß die Triplets bei etwa 1450 cm^{-1} nicht vollständig aufgelöst werden konnten. Die restlichen Frequenzen werden bei den Halogenacetylenen durch Satz I praktisch vollkommen beschrieben. Beim Tertiärbutylacetylen bleibt bei manchen Frequenzen eine Abweichung bis zu ± 4 Wellenzahlen. Satz II verifiziert die gemessenen Werte, sofern sie von den Kraftkonstanten $F_{68}^{(A_1)}$, $F_{910}^{(E)}$ und $F_{911}^{(E)}$ abhängen, naturgemäß etwas schlechter. Nach Ausweis der Jacobi-Matrizen wäre noch eine bessere Beschreibung möglich, wenn man die Modellvorstellung lokaler C_{3v} -Symmetrie der Methylgruppen fallen lassen oder in die Potentialfunktionen Wechselwirkungsglieder zwischen den Methylgruppen aufnehmen würde. Wegen der stark gemischten Symmetriekoordinaten sind die entsprechenden Elemente der Jacobi-Matrizen so groß, daß auch die sicherlich schwachen Wechselwirkungsglieder einen merklichen Einfluß auf die Lage der berechneten Frequenzen nehmen können.

Durch Simultan-Iteration an Frequenzen verschiedener Moleküle haben SCHACHTSCHNEIDER und SNYDER⁴ Kraftfelder von reinen Kohlenwasserstoffen ermittelt. Ihr Valenzkraftkonstantensatz II enthält 38 Parameter und beschreibt 240 Frequenzen von verzweigten und n-Paraffinen sowie Isobutan und Neopentan mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,7%. In einer zweiten Rechnung (Satz III der genannten Arbeit) konnten die Autoren 270 Frequenzen von n-Paraffinen mit nur 35 unabhängigen Konstanten und einer durchschnittlichen Abweichung von 0,25% verifizieren. Diese Werte sind, soweit man sie ihrer Bedeutung nach dort einordnen kann, aus der letzten Spalte der Tab. 5 zu entnehmen. Die eingeklammerten Zahlen

entstammen dem Satz II von SCHACHTSCHNEIDER und SNYDER⁴. Ein Vergleich ist — streng genommen — nicht möglich, da es sich um verschiedene Potentialansätze handelt. In Anbetracht unserer weitgehenden Vernachlässigungen sowie der geringen Zahl von Bestimmungsstücken ist die Übereinstimmung als gut zu bezeichnen. Die bei den Tertiärbutylhalogeniden ermittelten Werte¹ stimmen teilweise besser mit den Angaben von SCHACHTSCHNEIDER und SNYDER überein. Ein geringer systematischer Anteil an den Abweichungen rührt daher, daß bei den Tertiärbutylacetylenen ausschließlich Meßwerte aus Flüssigkeitsspektren verwendet wurden. Wesentlicher wirkt sich jedoch das Mitführen der Wechselwirkungskonstante φ_7 aus. Sie wurde zur besseren Beschreibung insbesondere der Methyl-Rocking-Schwingungen eingeführt und bewirkt vor allem ein Absinken der Kraftkonstanten φ_3 und φ_6 . Auch die Werte von φ_4 fallen bei den Acetylenen vergleichsweise sehr niedrig aus. Da φ_7 hauptsächlich durch die beiden Linien um 1360 cm^{-1} und 1390 cm^{-1} festgelegt ist, muß die Möglichkeit einer falschen Symmetrieklassenzuordnung dieser Banden eingeräumt werden. Die Polarisationsmessungen lassen hier keine eindeutige Entscheidung zu, ebenso wie die verfügbaren Ultrarot-Aufnahmen des Tertiärbutylacetylen im Gaszustand, weil sowohl die A_1 - als auch die E-Typ-Banden dieses Moleküls PQR-Struktur besitzen.

Die in Rechnung V von SCHACHTSCHNEIDER und SNYDER⁴ und in einer späteren Arbeit über gesättigte Kohlenwasserstoffe⁵ gegebenen Kraftkonstanten stimmen weniger gut mit unseren Werten überein.

Für einige Methylacetylene liegen Kraftkonstanten durch DUNCAN³ vor. Seine Werte sind physikalisch gut fundiert, weil mit Coriolis- und Zentrifugalverzerrungskonstanten weitere Daten zur Verfügung standen. Der letztere Umstand erschwert einen Vergleich aber eher, zumal bei uns wegen der verstärkten Kopplungen im tiefen Deformationsbereich zusätzliche Wechselwirkungskonstanten wichtig werden, deren Vernachlässigung sich sehr auf die übrigen Kraftkonstanten auswirken muß. Im Deformationsbereich lauten Duncan's Werte wie folgt:

	(J)	(Br)	(Cl)	(H)	
φ_{18} :	0,279	0,284	0,319	0,361	mdyn Å
φ_{19} :	0,116	0,116	0,120	0,129	mdyn
φ_{20} :	0,316	0,307	0,294	0,230	mdyn Å

Unsere Werte liegen durchweg tiefer und insbesondere fällt der Unterschied von 0,09 mdyÅ in der Konstante φ_{18} des Tertiärbutylacetylen auf, der mehr als die doppelte Fehlerbreite beträgt. Einen Zuordnungsfehler schließen wir aus, weil die Konstanten φ_{19} und φ_{20} gut mit ihren Vergleichswerten übereinstimmen. Sehr große Unterschiede treten noch bei den Halogenacetylenen in der Konstante φ_{20} auf. In diesem Zusammenhang muß auf die Ungenauigkeiten bei der Festlegung der tiefsten Frequenzen in Tab. 1 hingewiesen werden.

Die Valenzkraftkonstanten φ_{10} , φ_{16} und φ_{17} sind von besonderem Interesse, weil sie eventuell Aussagen über das Verhalten der π -Elektronen in nicht zyklischen Systemen gestatten. Wie die Ergebnisse von DUNCAN zeigen, sind die Wechselwirkungen der acetylenischen Dreifachbindung mit ihren direkt benachbarten Bindungen $C-C\equiv$ und $\equiv C-Z$ zum Teil sehr erheblich, und sie sind bei uns nach Ausweis der Jacobi-Matrix in ihrem Einfluß auf die Eigenwerte bzw. Frequenzen keineswegs zu vernachlässigen. Es wurde deshalb die Rechnung des Satzes II mit angenommenen Werten dieser beiden Wechselwirkungskonstanten wiederholt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Alle dort nicht aufgeführten Konstanten erfuhren im Vergleich zu Satz II kaum eine Änderung ihrer Werte.

V. Schlußfolgerungen

Wesentliches Ergebnis der vorliegenden Untersuchung ist die Aufklärung der Grundsprungsspektren von fünf Tertiärbutylacetylen-Derivaten, im Sinne einer Abbildung der Schwingungsfrequenzen auf Sätze von Kraftkonstanten, die aufgrund des Vergleichs mit Erfahrungswerten als vernünftig anzusehen sind. Besonders im Hinblick auf die starke kinetische Kopplung ist in diesem Zusammenhang die weitgehende Konstanz der Kraftkonstanten der Tertiärbutylgruppe, φ_1 bis φ_{15} , ein Hinweis für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnungen (Tab. 5).

Die Potentialenergieverteilungen in Tab. 1 zeigen, daß eine Klassifizierung der verschiedenen Normal-schwingungen nach den üblichen spektroskopischen Kurzbezeichnungen zum überwiegenden Teil nicht möglich ist. Aus diesem Grunde haben wir auf die

Diskussion einer früheren Arbeit von Sheppard, in der eine Analyse des Schwingungsspektrums des $(CH_3)_3C-C\equiv C-H$ gegeben wird²⁰ verzichtet. Die in der genannten Arbeit getroffenen Zuordnungen sind mit unseren Ergebnissen teilweise völlig unvereinbar.

Die Übereinstimmung der mit dem Ausgleichsverfahren und dem in⁶ beschriebenen Verfahren beim Tertiärbutylacetylen erhaltenen Iterationsergebnisse (Tab. 5, Satz II) vermittelt eine gewisse Kenntnis der Genauigkeit der erhaltenen Kraftkonstanten. Es ist sicher gerechtfertigt, die Standardabweichungen in der vorletzten Spalte in Tab. 5 als Fehler zugrunde zu legen, da diese Werte den Streubereich der als konstant vorauszusetzenden Kraftkonstanten der Tertiärbutylgruppe um etwa das Doppelte überstreichen. Interessant ist in diesem Zusammenhang die durchschnittliche Erhöhung der $C-C\equiv$ -Valenzkraftkonstanten, φ_{10} , um etwa 0,3 mdyÅ beim Übergang vom Tertiärbutylacetylen zu den Halogeniden. Obwohl diese Änderung im Bereich des Standardfehlers liegt, möchten wir auf die Verlängerung des entsprechenden Bindungsabstandes von 1,466 Å beim $(CH_3)_3C-C\equiv C-Cl$ auf 1,498 Å beim $(CH_3)_3C-C\equiv C-H$ hinweisen, die sowohl mikrowellenspektroskopisch^{9,21} als auch mit der Methode der Elektronenbeugung^{11,22} festgestellt wurde. Diese Abstandserhöhung um 0,03 Å in der gleichen Verbindungsklasse ist als äußerst stark anzusehen und sollte mit einer Erniedrigung der Kraftkonstanten einhergehen, wie sie tatsächlich aus Tab. 5 zu entnehmen ist. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß die relative Genauigkeit der mit dem neuen Verfahren⁶ ermittelten Kraftkonstanten, innerhalb einer Substitutionsreihe und auf den gleichen Potentialansatz bezogen, ausreichend ist für eine qualitative, vergleichende Diskussion von Bindungseigenschaften.

Es wäre nach der Mesomerielehre zu erwarten, daß die $C\equiv C$ -Bindung durch Delokalisierung der π -Elektronen zum Halogenatom hin geschwächt wird. Die aus dem Kraftkonstantensatz II ermittelten Valenzkraftkonstanten für die Dreifachbindung scheinen dies zu bestätigen. Aus den Rechnungen von DUNCAN³ bei den Methylacetylenen ergab sich eine Zunahme der Wechselwirkungskonstanten zwischen der $C\equiv C$ -Bindung und der $\equiv C-Z$ -Bin-

²⁰ N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **17**, 455 [1949].

²¹ L. J. NUGENT, D. E. MANN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **36**, 965 [1962].

²² J. HAASE u. W. ZEIL, Z. Naturforsch. **24a**, 1844 [1969].

dung, während die Kraftkonstanten der $C\equiv C$ -Bindung praktisch unverändert blieben. Bei unseren Rechnungen ergibt sich, wenn wir diese Wechselwirkungskonstanten übernehmen und während der Iteration nicht variieren, für den Fall der Chlor- und Brom-Verbindungen eine leichte Schwächung der Kraftkonstanten der $C\equiv C$ -Bindung, während bei der Jod-Verbindung kein merklicher Einfluß zu erkennen ist (Tab. 6, Satz III). Bei beiden Kraftkonstantensätzen ist also eine merkbare Wechselwirkung zwischen den Halogenatomen und der $C\equiv C$ -Bindung zu erkennen, zumindest schließen die Ergebnisse solches nicht aus. Dieser Aussage kann man zum Vergleich die bisher bekannten Abstandsmessungen mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie und der Methode der Elektronenbeugung gegenüberstellen, bei denen eine bemerkenswerte Konstanz der $C\equiv C$ -Bindungslängen beobachtet wird. Die Bestimmung von Kernquadrupolkopplungskonstanten²³ bzw. deren Auswertung nach der Theorie von TOWNES und DAILEY²⁴ ergibt einen abnehmenden π -Bindungsgrad in Richtung von den Chlor- zu den Jod-Derivaten.

Es deuten also — mit Ausnahme der Abstandsmessungen — alle bisher erhaltenen Ergebnisse auf eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit den Halogenatomen hin, wie sie von der Mesomerielehre gefordert wird. Eine zusätzliche Stütze dieser Interpretation der Abhängigkeit der Kraftkonstanten vom Substituenten der Acetylengruppe haben wir aus Berechnungen von Kraftkonstanten an Trimethylsilylacetylenen und dessen Chlordderivat er-

halten¹⁶. Wir ermittelten für die $C\equiv C$ -Bindung des Acetylens eine Kraftkonstante von etwa 14,7 und für die des Halogenacetylen einen Wert von etwa 14,0 mdyn/Å. Man kann hier im ersteren Fall eine Wechselwirkung der π -Elektronen mit den unbesetzten d-Orbitalen des Siliciumatoms als Ursache für das starke Absinken der $C\equiv C$ -Valenzkonstanten anführen, während beim Chloracetylen eine Wechselwirkung sowohl mit den p-Elektronen des Chloratoms als mit den unbesetzten d-Orbitalen des Siliciumatoms möglich ist, wodurch die zusätzliche Schwächung dieser Kraftkonstante verständlich wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit vereinfachten Rechnungen mit einem Viermassenmodell erhalten, die ein Absinken der $C\equiv C$ -Bindungs-Kraftkonstanten von 15,7 mdyn/Å beim Tertiärbutylacetylen auf 15,0 mdyn/Å beim Trimethylsilylacetylen ergaben²⁵.

Die Ermittlung quantitativer Zusammenhänge zwischen den Kraftkonstanten und den anderen Bindungseigenschaften erscheint zur Zeit noch nicht möglich, da sich der weitgehende Mangel an überschüssigen Daten sowohl wegen der notwendigen Vernachlässigung von Wechselwirkungskonstanten als auch in bezug auf die allgemeine statistische Sicherheit der Ergebnisse noch zu ungünstig auswirkt. Wegen der weitreichenden Kopplungen mit den Schwingungsbewegungen der Methylgruppe würde das Einbeziehen von Frequenzen zusätzlicher deutierter Spezies wahrscheinlich von Vorteil sein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

²³ W. ZEIL u. B. HAAS, Z. Naturforsch. **22a**, 2011 [1967]; W. ZEIL, J. HAASE u. M. DAKKOURI, Disc. Faraday Soc. **47**, 149 [1969].

²⁴ C. H. TOWNES u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **17**, 782 [1949].

²⁵ E. A. GASTILOVICH, D. N. SHIGORIN u. N. V. KOMAROV, Optics and Spectr. **16**, 24 [1964].