

VAN-DER-WAALS-WECHSELWIRKUNGEN:  
PRÄZISE STRUKTUR UND DYNAMIK VON MOLEKÜLEN

VON DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER  
GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

GENEHMIGTE DISSERTATION

VON

KEVIN GREGOR LENGSFELD, M. SC.

2022

Referent: apl. Prof. Dr. rer. nat. Jens-Uwe Grabow

Korreferent: Prof. Dr. Daniel Obenchain,

Korreferentin: Maître de Conférences, HDR Dr. rer. nat. Halima Mouhib

Tag der Promotion: 22.10.2021

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	vii
Abstract	ix
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Feinaufspaltung durch großamplitudige Bewegungen in Rotationspektren</b>	<b>5</b>
2.1 Das Hinderungspotential der internen Rotation . . . . .	6
2.2 Berücksichtigung der internen Rotation im Hamiltonoperator bei Beschreibung der Gesamtrotation des Moleküls . . . . .	8
2.3 Methoden zur Analyse der Feinstruktur eines Rotationspektrums . . .	11
2.3.1 Die Trägheitshauptachsenmethode (PAM) . . . . .	11
2.3.2 Die $\rho$ -Achsenmethode (RAM) . . . . .	13
2.3.3 Kombination beider Methoden . . . . .	14
2.4 Programme zur Analyse der Feinstruktur in Rotationspektren . . . . .	15
2.4.1 SPCAT/SPFIT . . . . .	15
2.4.2 ERHAM . . . . .	16
<b>3 Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Rotationsbarrieren</b>	<b>21</b>
3.1 Analyse aus thermodynamischen Daten . . . . .	21
3.2 NMR-Spektroskopie . . . . .	22
3.3 Gasphasenelektronenbeugung . . . . .	23
3.4 Schwingungsspektren . . . . .	24
<b>4 Strukturbestimmung</b>	<b>25</b>
4.1 Die $r_0$ -Struktur . . . . .	26
4.2 Die Substitutionsstruktur $r_s$ nach Kraitchman . . . . .	27
4.3 Semi-experimentelle Gleichgewichtsstrukturen des Methacrylamids . . .	28

<b>5 Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>35</b>
5.1 Das Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat . . . . .	36
5.1.1 Einleitung . . . . .	36
5.1.2 Ergebnisse . . . . .	36
5.2 Acetoncyanhydrin . . . . .	42
5.2.1 Einleitung . . . . .	42
5.2.2 Experimentelles . . . . .	43
5.2.3 Vorhersage des Spektrums . . . . .	43
5.2.4 Ergebnisse . . . . .	47
5.3 Acetylacetylen . . . . .	51
5.3.1 Einleitung . . . . .	51
5.3.2 Experimentelles . . . . .	51
5.3.3 Ergebnisse . . . . .	52
5.4 Allylmethyldisulfid . . . . .	57
5.4.1 Einleitung . . . . .	57
5.4.2 Ergebnisse . . . . .	58
5.5 Der 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan ··· Ammoniak Komplex . . . . .	61
5.5.1 Einleitung . . . . .	61
5.5.2 Ergebnisse und Strukturbestimmung . . . . .	62
<b>6 Validierung quantenchemischer Methoden zur Vorhersage interner Rotationsbarrieren</b>	<b>67</b>
6.1 Methodik . . . . .	69
6.2 Validierung der Methode am Beispiel der Ethanderivate . . . . .	70
6.3 Validierung der quantenchemischen Methode an verschiedenen Acetylspesies . . . . .	74
6.4 Validierung der quantenchemischen Methode an verschiedenen Methylestern . . . . .	84
6.5 Validierung der quantenchemischen Methode an Methyl-(Di-)sulfiden . . . . .	88
<b>7 Schlusswort</b>	<b>91</b>
7.1 Synopse . . . . .	91
7.2 Ausblick . . . . .	94
<b>Anhang A</b>	<b>95</b>
A.1 Ein - und Ausgabedateiinhalte für das Acetylacetylen . . . . .	95
A.2 Python Programme . . . . .	105

<b>Anhang B</b>	<b>127</b>
B.1 Liste bereits veröffentliche Publikationen . . . . .	127
B.2 Abdrucke der veröffentlichten Artikel . . . . .	128
<b>Literatur</b>	<b>195</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>231</b>
<b>Wissenschaftliche Publikationen</b>	<b>233</b>



# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden fünf molekulare Spezies mit großamplitudigen Bewegungen verschiedener Gruppen des Typus XH ( $X = \text{CH}_2, \text{N}, \text{O}$ ) spektroskopisch untersucht: Allylmethyldisulfid, Methyl-3,3,3-Trifluorpyruvat, Acetylacetylen, Acetoncyanhydrin und der 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak-Komplex.

Neben einer Analyse der aus der internen Rotation resultierenden Feinstruktur der Rotationsspektren konnten über die planaren Momente Aussagen über die Molekülstruktur getroffen werden. Durch Analyse von Isotopologen der schweren Elemente konnte zusätzlich eine semi-experimentelle Struktur  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak-Komplexes mithilfe der Kraitchman-Gleichungen ermittelt werden. Im Zusammenspiel mit einer Analyse der natürlichen Bindungorbitale (NBO) konnten die entscheidenden bindenden Wechselwirkungen im Komplex identifiziert werden.

Auf Grundlage dieser Untersuchungen wurden Methoden hinsichtlich ihres Prognosepotentials der für großamplitudige Bewegungen charakteristischen Parameter überprüft. Zunächst wurde anhand der Korrelation publizierter Barrierehöhen der internen Methylrotation  $V_3$  und essentiellen Tunnelparameter  $\epsilon_1$  des Programms ERHAM zur Spektrenanpassung dessen inertiales Vorhersage ermöglicht. Eine einfache quantenchemische Berechnung dieses Parameters ist demgegenüber nicht möglich. In Analogie wurde ein Zusammenhang zwischen der Energieaufspaltung  $\Delta E$  der Tunnelzustände und der Barrierehöhe zur Tunnelbewegung zwischen äquivalenten *gauche*-Konformationen von Alkoholen gefunden. Abschließend wurden quantenchemische Methoden zur Vorhersage von Barrierehöhen des Hinderungspotentials zur interner Methylgruppenrotation getestet und qualitative Begründungen sowie eine Einordnung nach Substanzklassen gegeben: Es wurden Ethanderivate, Acetylspezies, Methylester und -sulfide, hinsichtlich der Reproduzierbarkeit von experimentell ermittelten Barrierehöhen durch die Kopplung von zwei quantenchemischen Methoden überprüft (Ansatz 1). Als zweiter Ansatz wurden für rudimentärere Rechnungen einzelner Substanzklassen Skalierungsfaktoren eingeführt, um deren mittlere Abweichung deutlich zu reduzieren. So wurden in dieser Studie insgesamt mehr als 100 Spezies untersucht. Der erste Ansatz bildet die Barrieren sehr gut ab und kann dadurch als Standardmethode für die Vorhersage weiterer, bisher nicht systematisch untersuchter Substanzklassen verwendet werden.

Schlagwörter: Interne Rotation, Methodvalidierung, hochauflösende Mikrowellenspektroskopie, quantenchemische Rechnungen



# Abstract

In this work, five molecular species with large amplitude motions of different groups of type XH (X = CH<sub>2</sub>, N, O) were studied by spectroscopy: Allyl methyl disulfide, methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, acetylacetylene, acetone cyanohydrine, and the 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane ··· ammonia complex.

The fine structure of the rotational spectra resulting from the internal rotation could be analyzed and conclusions about the molecular structure could be drawn with the help of planar moments. Additionally, by analyzing isotopologues of the heavy elements, a semi-experimental structure  $r_{s \rightarrow e}^{SE}$  of the 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane ··· ammonia complex was determined using the Kraitchman equations. In combination with an analysis of the natural bond orbitals (NBO), the crucial binding interactions in the complex were identified.

Based on these studies, methods were evaluated in terms of their predictive potential of the parameters characteristic of large amplitude motions. First, based on the correlation of published barrier heights of internal methyl rotation  $V_3$  and the essential tunneling parameters  $\epsilon_1$  of the program for spectral analysis (ERHAM) for the latter was obtained. Conversely, a simple quantum chemical determination of this parameter is not possible. Analogously, a correlation was found between the energy splitting  $\Delta E$  of the tunneling states and the barrier height to tunneling motion between equivalent *gauche* conformations of alcohols. Finally, quantum chemical methods for predicting barrier heights of the hindering potential to internal methyl group rotation were tested, and qualitative justifications and classifications by substance class are provided: Ethane derivatives, acetyl species, methyl esters and -sulfides, were studied with respect to the reproducibility of experimentally determined barrier heights by coupling two quantum chemical methods (approach 1). As a second approach, scaling factors for the individual substance classes were introduced for more rudimentary calculations to significantly reduce their mean deviations. Thus, a total of more than 100 species were examined in this study. The first approach reproduces the barriers very well and can thereby be used as standard method for the prediction of other substance classes that have not been systematically investigated yet.

key words: internal rotation, methods validation, high-resolution microwave spectroscopy, quantum chemical calculations

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Analyse atomarer Strukturen von einzelnen Moleküle über Molekülkomplexe / -cluster bis hin zu Festkörperstrukturen stellt einen wichtigen Bereich der Chemie dar. Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurden eine Reihe von Methoden entwickelt, welche die Strukturaufklärung zum Ziel hatte, um die ermittelten Eigenschaften einer Substanz auf Basis der vorliegenden Struktur zu erklären. Als Beispiele seien hier die Röntgen-, Neutronenbeugung und die Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie für den Festkörper und die Elektronenbeugung und Mikrowellenspektroskopie im Rahmen von isolierten Molekülen in der Gasphase genannt. Die mit diesen Methoden erhaltenen Strukturen liefern eine solide Basis für die (Weiter-)Entwicklung quantenchemischer Methoden und atomistischer Kraftfeldsimulationen. Vor allem die sehr genauen Strukturen aus der hochauflösenden Mikrowellenspektroskopie können in diesem Rahmen einen sehr wichtigen Beitrag liefern, da aus der Bestimmung der Rotationskonstanten verschiedener Isotopologe sehr genaue Strukturen abgeleitet werden können. Durch zusätzliche Messungen von schwingungsangeregten Zuständen oder quantenchemische Frequenzanalysen können schlussendlich auch Gleichgewichtsstrukturen berechnet werden, die für eine Validierung notwendig sind. Als besonderes Beispiel lässt sich hier das Formaldehyd nennen, bei dem 15 der 18 möglichen Isotopologe mittels Rotationsspektroskopie gemessen wurden [1–5]. Unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Rechnungen konnten so Gleichgewichtsstrukturen mit einer sehr hohen Genauigkeit berechnet werden. Die aus dieser und anderen Methoden bestimmten Gasphasenstrukturen sind dann in Datenbanken hinterlegt [6–8].

Die Rotationsspektroskopie ist aber nicht ausschließlich eine exzellente Methode für die Strukturbestimmung, sondern auch für die Aufklärung der internen Dynamik in Molekülen. Durch Erweiterung des theoretischen Modells des halbstarren Rotators um wei-

tere Drehimpulsbeiträge lassen sich so die verschiedensten Effekte analysieren, wie die Kopplung der Gesamtrotation mit dem Kernspin eines Quadrupolkerns oder mit großamplitudigen Bewegungen. Diese Kopplungen können so als intramolekularer Satelliten dienen, der die elektronische Struktur eines Moleküls widerspiegelt. Ein Beispiel hierfür ist das von Townes und Dailey entwickelte Modell [9], bei dem anhand des vollständigen Kernquadrupolkopplungstensor Rückschlüsse auf den Bindungscharakter gezogen werden können. Barrierhöhen der internen Methylgruppen lassen hingegen einfach durch einen Vergleich der Zahlenwerte mit ähnlichen Molekülen Aussagen über die Reaktivität oder andere Eigenschaften bestimmter funktioneller Gruppen zu. Bevor diese Vergleiche aber durchgeführt werden können, sind eine Vielzahl experimenteller Daten notwendig, die wiederum aus den Rotationsspektren abgeleitet werden können. Für eine effizientere Auswertung, vor allem bei mehreren auftretenden Konformeren, sind gute Vorhersagen der Struktur und anderer Parameter aus quantenchemischen Rechnungen hilfreich, da sie eine erste Zuordnung der gemessenen Signale zum vorliegenden Konformer erleichtern. Die üblichen Methoden, wie verschiedene Dichtefunktionale, berücksichtigen aber intra- und intermolekulare Dispersionswechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen) nicht, die für eine gute Vorhersage aber nötig sind.

Die dispersiven Wechselwirkungen haben aber einen wichtigen Einfluss auf die vorliegenden Strukturen von kleineren Molekülen und Molekülkomplexen bis hin zu großen Proteinmolekülen. Daher wurden einige theoretische Modelle entwickelt, welche die Quantifizierung dieser Wechselwirkungen zum Ziel haben, und nach jedem Optimierungsschritt die durch diese Wechselwirkungen auftretenden Kräfte berechnen und damit die Struktur korrigieren [10–13].

Mit der stetigen Weiterentwicklung des maschinellen Lernens kann so mithilfe der besseren quantenchemischen Vorhersagen die Automatisierung der Auswertung von Rotationsspektren vorangebracht werden [14–17]. Problematisch ist hierbei nur, dass die heutzutage genutzten quantenchemischen Methoden nur wenig im Bezug auf interne Rotationsbarrieren und Torsionsbarrieren validiert worden sind. Eine Datenbank mit entsprechenden Skalierungsfaktoren für verschiedene Substanzklassen würde in diesem Zusammenhang einen großen Fortschritt bedeuten.

Zu diesem Zweck wurden einige Moleküle, die sich durch eine großamplitudige Bewegung auszeichnen, mikrowellenspektroskopisch untersucht und mit den ermittelten Barrierhöhen  $V_3$  und weiteren Literaturdaten eine vielversprechende quantenchemische Methode zur Vorhersage validiert. In diesem Rahmen wurden auch mögliche Erklärungen für den Ursprung der Barrierenhöhe der untersuchten Substanzklassen diskutiert. Darüber hinaus wurden zwei empirische Ansätze zur Vorhersage der Feinstruktur von

Alkoholen und Molekülen, die interne Methylgruppenrotation zeigen, getestet. Zuletzt wurden verschiedene Methoden zur Vorhersage der Struktur der verschiedenen Konformere im Rahmen der Validierung der Barrieren überprüft.



## Kapitel 2

# Feinaufspaltung durch großamplitudige Bewegungen in Rotationspektren

Die Untersuchung großamplitudiger Bewegungen (engl. *Large Amplitude Motions*, LAMs) innerhalb von Molekülen beschäftigt bis heute die Disziplinen der physikalischen und theoretischen Chemie. Dabei stehen Torsionsbewegungen/-schwingungen, von Methyl-, Hydroxyl- oder Nitrogruppen, sowie Inversionsbewegungen in Molekülen und Komplexverbindungen im Zentrum der Betrachtung. Die Analyse und Quantifizierung / adäquate Beschreibung dieser großamplitudigen Bewegungen ist insbesondere für die Verbesserung von atomistischen Simulationen, größerer Systeme, wichtig, da sie eine große Wirkung auf deren Molekülstruktur und thermodynamische Größen haben können. Als einfachste und gleichzeitig auch sehr interessante Moleküle sind hier Ammoniak, Ethan und Wasserstoffperoxid zu nennen, bei denen die Inversionsbewegung des Stickstoffs, die Torsionsbewegung der Methylgruppe bzw. der Hydroxylgruppe im letzten Jahrhundert experimentell nachgewiesen wurde. [18–24] Seither sind eine Vielzahl experimenteller Techniken entwickelt, verfeinert, und auf die Untersuchung von LAMs angewendet worden, die bis heute ihre Daseinsberechtigung haben: Die Rotations-, Schwingungs- und Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektroskopie, die Bestimmung mithilfe von Wärmekapazität / Entropie einer Substanz oder auch die Elektronen- und Neutronenbeugung. Über die (schlichte) Anwendung dieser Methoden hinaus ist zur Ermittlung entsprechender Barrierehöhen die Anwendung von theoretischen Modellen zur adäquaten Beschreibung dieser Tunnelbewegungen notwendig.

Hier werden dazu die theoretischen Grundlagen der LAMs, mit dem Fokus auf interne Rotations- und Torsionsbewegungen beschrieben und deren Auswirkungen auf hochaufgelöste Rotationsspektren erläutert. Auf diesen Grundlagen aufbauend folgt die Analyse der Feinstrukturen von Rotationsspektren aus Kapitel 5. Für weitergehendes Interesse sei im Besonderen auf die Bücher von [25–27] und die Übersichtsartikel [28–30] verwiesen, welche die theoretischen Grundlagen dieses Kapitel vertiefen.

## 2.1 Das Hinderungspotential der internen Rotation

Bis 1936 wurde die Rotation um eine Einfachbindung noch als frei angenommen, d. h. die zu überwindende Barriere ist nahe 0. Erst Untersuchungen der Wärmekapazität des Ethans ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ), und die dabei auftretende Diskrepanz zwischen theoretischer Vorhersage und experimentell ermittelten Werten, führte schlussendlich zur Annahme, dass diese großamplitudige Bewegung durch eine Barriere gehindert wird [18, 19]. Entsprechend wurden zwei mögliche Konformere postuliert: Das energetisch günstigere *gestaffelte* (Minimum der Potentialkurve) und das energetisch ungünstigere, *ekliptische* Konformer (Maximum der Potentialkurve) lassen sich durch Drehung der Methylgruppen um  $60^\circ$  relativ zueinander ineinander überführen. Die abgeschätzte Barrierenhöhe, die bei dieser Rotation überwunden werden musste, wurde mit circa  $3 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeschätzt [31, 32].

Die Potentialfunktion der internen Rotation einer Molekülgruppe ist zwingend als periodisch zu beschreiben, da nach einer Drehung um  $2\pi / 360^\circ$  die ursprüngliche Konformation wieder eingenommen werden muss. Somit eignet sich zur Näherung einer solchen Potentialfunktion  $V(\alpha)$  eine Fourier-Reihe, bei der ausschließlich Kosinus-Terme betrachtet werden, also

$$V(\alpha) = \sum_i a_i \cos(iN\alpha). \quad (2.1)$$

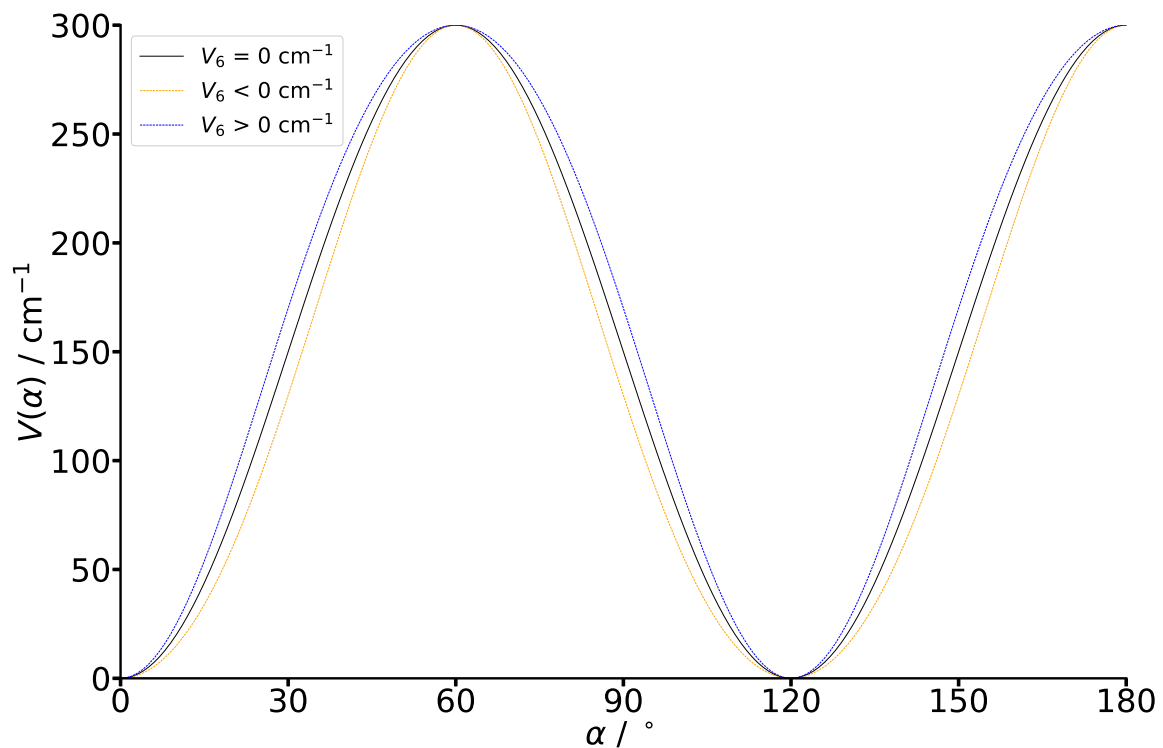
Mithilfe dieser Näherung lassen sich Rotationen mit beliebiger Zähligkeit in Molekülen darstellen, auch wenn die Potentialfunktion selbst keine Symmetrie aufweist. Beispielfhaft sei hier die Potentialfunktion des Butans genannt, bei der zur Beschreibung des Hinderungspotentials der Drehung um die mittlere C-C-Bindung  $V_1$ - bis  $V_3$ -Terme genutzt wurden [33]. Für Rotationsbewegungen bei welchen der interne Rotor eine  $N$ -zählige Symmetrie besitzt und die Randbedingung  $V(\alpha) = 0$  beim Winkel  $\alpha = 0$  angenommen



wird, lässt sich Gleichung (2.1) vereinfachen zu

$$V(\alpha) = \frac{V_N}{2} (1 - \cos N\alpha) + \frac{V_{2N}}{2} (1 - \cos 2N\alpha) + \frac{V_{3N}}{2} (1 - \cos 3N\alpha) + \dots \quad (2.2)$$

Im häufigsten Fall, der internen Rotation einer Methylgruppe um ihre  $C_3$ -Achse, treten in der Fourier-Entwicklung nur  $V_3, V_6, V_9$ , etc. auf, wobei die Bedeutung der Terme höherer Ordnung stark abnimmt, sodass im Allgemeinen  $V_3 \gg V_6 \gg V_9$  gilt. Dies gilt meist nur dann, wenn der „Rest“ des Moleküls keine höhere Symmetrie aufweist. Im Grenzfall hoher Symmetrie des Molekülrestes kann der  $V_3$ -Term sogar vollständig verschwinden wie die Beispiele Toluol  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$  [34] oder Nitromethan  $\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$  [35] zeigen, bei denen folglich sechs äquivalente Positionen bei vollständiger Rotation der Methylgruppe durchlaufen werden und die Potentialfunktion nur mit einem  $V_6$ -Term beschrieben werden kann.



**Abbildung 2.1:** Beispielhafte Potentialkurve der internen Rotation einer Methylgruppe mit konstantem  $V_3$ -Anteil und variierenden  $V_6$ -Anteilen. Ein positiver Wert von  $V_6$  führt zur Verbreiterung des Maximums und schmalere Minimums. Ist der Wert von  $V_6$  negativ folgt der genau umgekehrte Effekt.

Bei Molekülen mit Methylgruppe und asymmetrischen Rest, hat im Allgemeinen der  $V_3$ -Term, der die Barrierenhöhe quantifiziert, und nur selten höhere Terme wie  $V_6$  eine Bedeutung, da letztere nur die Form des Potentials beeinflussen. Eine Potentialkurve, bei der dieser Einfluss des  $V_6$ -Anteils verdeutlicht wird, ist exemplarisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Obschon bei der internen Rotation generell eine Barriere überwunden werden muss, gibt es auch Moleküle mit Barrierehöhen  $V_3 \rightarrow 0$  bei der die Methylgruppe im Grenzfall des freien Rotors beschrieben werden kann. Prominente Beispiele hierfür sind Verbindungen mit Methylgruppen in Nachbarschaft zu einer Dreifachbindung [30].

Die hier beschriebenen Zusammenhänge für die Potentialfunktion gelten bei endlich hoher Potentialbarriere der internen Rotation. Bei unendlich hoher Barriere liegen entsprechend den drei möglichen Positionen der Methylgruppe ebenfalls drei Minima vor, die sich aber nicht mehr einfach mittels Rotation ineinander überführen lassen. In diesen Fällen wird nicht mehr von interner Rotation, sondern von einer kleinamplitudigen Torsionsschwingung gesprochen, die sich dann mit dem Modell des harmonischen Oszillators beschreiben lassen. Auch hier kann das Potential aus Gleichung (2.3) angenommen werden. Da aber nur kleine Auslenkungen auftreten, lässt sich der Ausdruck zur Beschreibung der Potentialfunktion mithilfe einer Taylor-Entwicklung des Kosinus-Terms für kleine Winkel zu

$$V(\alpha) = \frac{V_N}{2} \left( \frac{N^2 \alpha^2}{2} + \frac{N^4 \alpha^4}{24} + \dots \right) + \frac{V_{2N}}{2} \left( \frac{4N^2 \alpha^2}{2} + \frac{16N^4 \alpha^4}{24} + \dots \right) \dots \quad (2.3)$$

vereinfachen.

## 2.2 Berücksichtigung der internen Rotation im Hamiltonoperator bei Beschreibung der Gesamtrotation des Moleküls

Die Hamilton-Energie  $H$  ist für ein beliebiges System der klassischen Physik als Summe von potentieller Energie  $V$  und kinetischer Energie  $T$  gegeben. Ohne äußere Einflüsse, wie elektrische oder magnetische Felder, ist das Potential für die Molekülrotation eine Konstante und daher bei den weiteren Betrachtungen nicht relevant. Der kinetische Energie Operator der Molekülrotation wird aber zusätzlich um die interne Rotation einer Molekülgruppe erweitert.

Den Ausgangspunkt bildet der klassische Ausdruck der kinetischen Energie eines rotierenden Körpers im Trägheitshauptachsensystem

$$2T = \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega}. \quad (2.4)$$

Dabei repräsentiert  $\boldsymbol{\omega}$  den Winkelgeschwindigkeitsvektor, erweitert um die Winkelgeschwindigkeit des internen Rotors  $\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt}$ , und  $\mathbf{I}$  den Trägheitstensor, erweitert um die Wechselwirkungen mit dem Trägheitsmoment des internen Rotors:

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_a \\ \omega_b \\ \omega_c \\ \omega_\alpha \end{pmatrix} \text{ und } \mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 & \cos(\angle(a, i))I_\alpha \\ 0 & I_b & 0 & \cos(\angle(b, i))I_\alpha \\ 0 & 0 & I_c & \cos(\angle(c, i))I_\alpha \\ \cos(\angle(a, i))I_\alpha & \cos(\angle(b, i))I_\alpha & \cos(\angle(c, i))I_\alpha & I_\alpha \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Zur Vereinfachung werden im Folgenden die entsprechenden Kosinus-Ausdrücke  $\cos(\angle(g, i))$  ( $g = a, b, c$ ), in Anlehnung an die Literatur, verkürzt als  $\lambda_g$  geschrieben und nach Einsetzen der Matrizen aus Gleichung (2.4) wird für die kinetische Energie der Ausdruck

$$2T = \sum_g I_g \omega_g^2 + I_\alpha \dot{\alpha}^2 + 2I_\alpha \dot{\alpha} \sum_g \lambda_g \omega_g \quad (2.6)$$

erhalten. Dieser wird durch drei Anteile bestimmt: Der erste Term repräsentiert den Anteil der Molekülrotation, der zweite jenen der internen Rotation und der dritte die Kopplung von interner Rotation und Gesamtrotation des Moleküls. Rotationsbewegungen lassen sich einfacher durch einen Drehimpuls beschreiben, der als

$$P_i = \frac{\partial T}{\partial \omega_i} \quad (2.7)$$

definiert ist. Für die Komponenten der Gesamtrotation  $P_g$  und der interne Rotation  $p$  lässt sich Gleichung (2.6) so zu

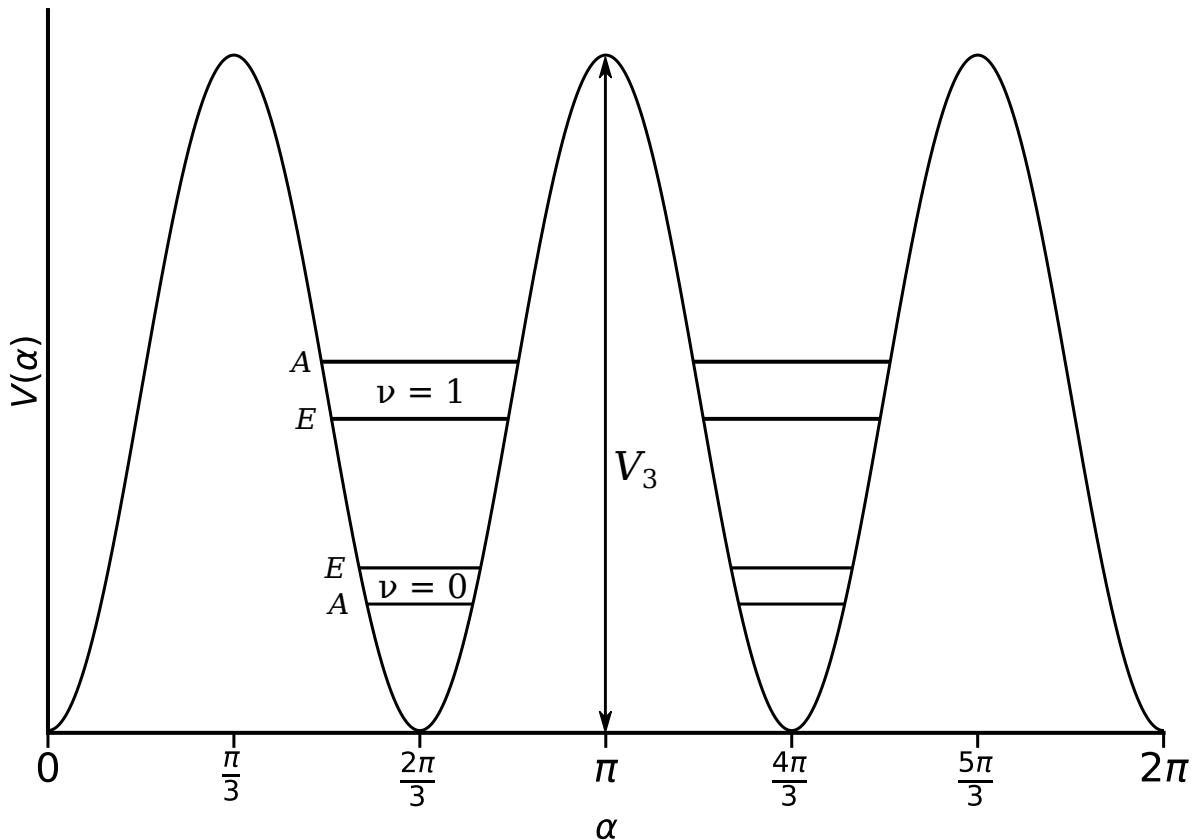
$$2T = \sum_g \frac{P_g^2}{I_g} + \frac{\left( p - \sum_g \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} P_g \right)^2}{r I_\alpha}, \text{ mit } r = 1 - \sum_g \frac{\lambda_g^2 I_\alpha}{I_g} \quad (2.8)$$

umformen. Dabei stellt  $r$  den sogenannten Reduzierungsfaktor dar, der ausschließlich von der Struktur des Moleküls anhängig ist. Zusätzlich wird im Zähler des zweiten Terms die Kopplung von Gesamtrotation mit interner Rotation durch die Komponenten des

$\rho$ -Vektors beschrieben

$$\boldsymbol{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_a \\ \rho_b \\ \rho_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\lambda_a I_\alpha}{I_a} \\ \frac{\lambda_b I_\alpha}{I_b} \\ \frac{\lambda_c I_\alpha}{I_c} \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Der Betrag dieses Vektors stellt somit ein Maß für die Kopplung zwischen interner und Gesamttrotation dar. Für einen Betrag von  $|\boldsymbol{\rho}| \approx 1$  fällt die interne Rotationsachse mit einer Trägheitshauptachse zusammen, und die interne Rotation entspricht der Gesamttrotation, wie das Beispiel des Methylchlorids ( $\text{H}_3\text{CCl}$ ) zeigt [36]. Darüber hinaus ist aus Gleichung (2.9) erkennbar, dass die Kopplung mit zunehmender Molekülmasse und den damit verknüpften Hauptträgheitsmomente abnimmt. Ein kleiner Wert von  $|\boldsymbol{\rho}|$  bedeutet hingegen nicht automatisch, dass keine Feinstruktur im Rotationspektrum beobachtbar ist, da auch  $V_3$  einen wichtigen Einfluss hat.



**Abbildung 2.2:** Darstellung der Potentialfunktion  $V(\alpha)$  eines Methylrotors in Abhängigkeit vom Torsionswinkel  $\alpha$  mit den einzelnen Energieniveaus  $\nu_i$ . Mit der internen Rotation erfolgt eine Aufspaltung der dreifach entarteten Niveaus in ein  $A$  und ein  $E$ -Niveau.

Mithilfe der Rotationskonstante des internen Rotors  $F = \frac{\hbar^2}{2\pi^2 r I_\alpha}$  lässt sich der molekulare

Hamiltonian für einen internen Rotor als

$$H = H_{\text{rr}} + F(p - \sum_g \rho_g P_g)^2 + V(\alpha) \quad (2.10)$$

formulieren, wobei  $H_{\text{rr}}$  den Hamiltonian des starren Rotators und  $V(\alpha)$  das Potential des internen Rotors widerspiegelt.

In asymmetrischen Molekülen führt der Beitrag durch die Kopplung von interner und Gesamttrotation zu Aufspaltungen einzelner Rotationsniveaus in zwei Symmetriespezies,  $A$  (nicht entartet) und  $E$  (zweifach entartet), wie in Abbildung 2.2 dargestellt. Zu diesem Zweck wird die sogenannte Symmetriequantenzahl  $\sigma$  eingeführt, wobei  $\sigma = 0$  für die  $A$ -Spezies und  $\sigma = \pm 1$  für die  $E$ -Spezies gilt. Für einen internen Rotor gilt zusätzlich zu den Auswahlregeln der Gesamttrotation  $\Delta\sigma = 0$  für alle Rotationsübergänge. Durch Analyse der resultierenden Feinstrukturaufspaltungen des Rotationsspektrums eines Moleküls ist es mit Anpassungsrechnungen möglich die charakteristischen Parameter der internen Rotation der betrachteten Molekülgruppe zu bestimmen. Im Laufe der Zeit wurden daher verschiedene Programme, die auf unterschiedlichen Methoden basieren, mit dem Ziel dieser Analyse entwickelt.

## 2.3 Methoden zur Analyse der Feinstruktur eines Rotationsspektrums

In diesem Abschnitt sollen die beiden gängigsten Achsensysteme erklärt werden, in denen der Hamilton-Operator aufgestellt wird: Das Trägheitshauptachsensystem und das  $\rho$ -Achsensystem.

### 2.3.1 Die Trägheitshauptachsenmethode (PAM)

Die naheliegendste Methode ist die Behandlung des internen Rotors im Trägheitshauptachsensystem (in welchem auch der Hamilton-Operator der Gesamttrotation des Moleküls gelöst wird), als sogenannte Hauptachsenmethode (engl. *Principal axis method*, PAM). Grundlage hierbei ist die ausmultiplizierte Form des Hamilton-Operators aus

Gleichung (2.10)

$$H = \underbrace{H_{\text{rr}} + F \left( \sum_g \rho_g P_g \right)^2}_{H_{\text{R}}} - \underbrace{2Fp \sum_g \rho_g P_g}_{H_{\text{TR}}} + \underbrace{Fp^2 + V(\alpha)}_{H_{\text{T}}}, \quad (2.11)$$

wobei  $H_{\text{R}}$  den reinen Rotationsanteil,  $H_{\text{T}}$  den reinen Torsionsanteil und  $H_{\text{TR}}$  die Kopplung der Drehimpulse von interner Rotation und Gesamttrotation repräsentiert. Das Vorhandensein des Kopplungsterms verhindert dabei eine einfache getrennte Behandlung von interner und Gesamttrotation. Im Falle ausreichend großer Barrierehöhen  $V_3$  ist es aber möglich die Kopplung im Rahmen eines Störansatzes adäquat zu behandeln. Dabei wird diese Kopplung als Störung und die Summe aus reinem Rotations- und Torsionsanteil als ungestörter Hamilton-Operator behandelt. Als Lösungsansatz für das ungestörte System wird ein Produkt aus Rotationswellenfunktion  $\Psi_{\text{R}}$  und Torsionswellenfunktion  $\Psi_{\text{T}}$  gewählt, wobei letztere vom Torsionszustand  $\nu$  und der Symmetriespezies  $\sigma$  abhängig ist. Die Operatoren  $H_{\text{R}}$  und  $H_{\text{T}}$  sind aufgrund der gewählten Basis orthogonal, während  $H_{\text{TR}}$  zusätzlich Außerdiagonalelemente aufweist. Zur Reduzierung dieser Außerdiagonalelemente werden Van Vleck Transformationen durchgeführt. Aus dem transformierten Störoperator  $H_{\text{TR}}$  lässt sich dann auf der Basis von Gleichung (2.11) ein Hamilton-Operator für jede Kombination vom Schwingungszustand  $\nu$  des Moleküls und Torsionszustand des internen Rotors formulieren

$$H_{\nu\sigma} = H_{\text{rr}} + FW_{\nu\sigma}, \quad \text{mit } W_{\nu\sigma} = \sum_n W_{\nu\sigma}^{(n)} \left( \sum_g \rho_g P_g \right)^n. \quad (2.12)$$

Ein wichtiger Ansatz für die Störkoeffizienten der Ordnung  $n$ ,  $W_{\nu\sigma}^{(n)}$ , wurde von Herschbach [37] entwickelt, der deren Abhängigkeit von der reduzierten Barriere  $s$

$$s = \frac{4}{9} \cdot \frac{V_3}{F}. \quad (2.13)$$

des Rotors betrachtet hat. Die Beträge der Störkoeffizienten für  $n \geq 1$  nehmen mit steigendem  $s$ -Wert ab, da bei zunehmender Barrierehöhe  $V_3$  und damit geringerer Tunnelwahrscheinlichkeit gleichsam der Anteil der Störung durch die interne Rotation abnimmt. Die Koeffizienten verschiedener Ordnungen sind in Abhängigkeit von  $s$  für verschiedene Kombinationen von Schwingungszustand und Symmetriespezies in [27] tabelliert.

Für Moleküle mit ausreichend hoher Barriere und kleinem  $|\rho|$ -Wert können die Terme

der Ordnung  $n > 2$  vernachlässigt werden, sodass sich der Hamilton-Operator zu

$$H_{\nu\sigma} = A_{\nu\sigma}P_a^2 + B_{\nu\sigma}P_b^2 + C_{\nu\sigma}P_c^2 + FW_{\nu\sigma}^{(1)} \sum_g \rho_g P_g + \frac{1}{2}FW_{\nu\sigma}^{(2)} \sum_{g,g'g \neq g'} \rho_g \rho_{g'} (P_g P_{g'} + P_{g'} P_g) + W_{\nu\sigma}^{(0)} \quad (2.14)$$

vereinfacht, wobei jedem Torsionszustand jeweils ein Satz an Rotationskonstanten zugeordnet wird. Der Term nullter Ordnung spiegelt nur den Beitrag der reinen internen Rotation wider, beeinflusst aber nicht das Rotationspektrum. Darüber hinaus verschwinden die Störkoeffizienten ungerader Ordnung für die  $A$  Spezies, sodass sich diese im Rahmen eines pseudo-starreren Kreisels behandeln lässt. Dies ist auch für die  $E$  Symmetriespezies möglich, wenn die Koeffizienten  $W_{\nu\sigma}^{(1)}$  aufgrund einer großen Barriere vernachlässigbar klein sind. Die entsprechenden Rotationskonstanten der einzelnen Spezies lassen sich dann mit

$$B_{g,\nu\sigma} = B_g + F\rho_g^2 W_{\nu\sigma}^{(2)} \quad (2.15)$$

berechnen.

Die Bestimmung von  $V_3$  ist mit dieser Methode nur indirekt möglich, denn es resultiert lediglich eine genaue Bestimmung der reduzierten Barriere  $s$ , während sich die Rotationskonstante des internen Rotors  $F$  oder  $|\boldsymbol{\rho}|$  lediglich aus Übergängen zwischen den Torsionszuständen verlässlich bestimmen lassen. Alternativ kann, bei hohen Barrieren, auch die Differenz der Rotationskonstanten der beiden Symmetriespezies  $A$  und  $E$  angepasst werden. Wegen der genannten Limitierung ist die Vorhersage von  $F$  und  $|\boldsymbol{\rho}|$  aus quantenchemischen Rechnungen für die Analyse der Spektren notwendig.

Die CALPGM [38] und JB95 [39–41] sind die Vertreter von Programmen, welche die interne Rotation mit der PAM behandeln.

### 2.3.2 Die $\rho$ -Achsenmethode (RAM)

Eine weitere Möglichkeit der Behandlung interner Rotation ist die sogenannte Rho-Achsen-Methode (engl. *rho axis method*, RAM). Bei dieser wird das Molekül aus seiner Hauptachsenlage so gedreht, dass die  $z$ -Achse parallel zum  $\boldsymbol{\rho}$ -Vektor orientiert ist ( $a$ - oder  $c$ -Achse in der  $I^r$ - bzw.  $III^r$  Repräsentation). Dabei verschwinden die Komponenten  $\rho_x$  ( $\rho_b$  bzw.  $\rho_a$ ) und  $\rho_y$  ( $\rho_c$  bzw.  $\rho_b$ ), sodass sich der Kopplungsterm  $H_{\text{TR}}$  auf den

$z$ -Anteil  $H_{\text{TR}} = -2F\rho_z P_z$  reduziert. Der Anteil der internen Rotation  $H_{\text{T}}$  wird bei diesen Transformationen nicht verändert. Damit einhergehend ist der Trägheitstensor im  $\rho$ -Achsensystem  $\mathbf{I}'$  aber nicht mehr diagonal, sodass aufgrund der auftretenden Außerdiagonalelemente die zusätzlichen „Rotationskonstanten“  $D_{ab}$ ,  $D_{ac}$  und  $D_{bc}$  resultieren. Der erweiterte Ausdruck für die Gesamtrotation im Hamilton-Operator  $H_{\text{R}}$  wird somit zu

$$H_{\text{R}} = A_{\text{RAM}}P_a^2 + B_{\text{RAM}}P_b^2 + C_{\text{RAM}}P_c^2 + D_{ab}(J_a J_b + J_b J_a) + D_{ac}(J_a J_c + J_c J_a) + D_{bc}(J_b J_c + J_c J_b). \quad (2.16)$$

Die Rotationskonstanten im  $\rho$ -Achsensystem lassen sich aber durch Diagonalisierung oder bei Kenntnis des Rotationswinkels wieder in die Rotationskonstanten des Trägheitshauptachsensystems überführen. Problematisch bleibt hierbei aber die Quantifizierung der Zentrifugalverzerrung, die nicht ohne weiteres in beiden Achsensystemen behandelt werden kann.

Der Wechsel zur  $\rho$ -Achsenmethode wird dann erforderlich, wenn die Reihenentwicklung des internen Rotations-Hamiltonian aus Gleichung (2.14) nicht oder nur sehr langsam konvergiert. Dies ist bei einer starken Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation ( $|\rho| \rightarrow 1$ ) und/oder einer geringen reduzierten Barrierenhöhe ( $s \rightarrow 0$ ) der Fall.

Wichtige Beispiele für Programme, die den Hamiltonian im  $\rho$ -Achsensystem lösen, sind BELGI [42–44], SPFIT/IAMCALC [38, 45, 46] RAM36 [47] und RAM36hf [48, 49].

### 2.3.3 Kombination beider Methoden

Beide beschriebenen Methoden haben Vor- und Nachteile hinsichtlich der Beschreibung des Rotationsverhaltens eines Moleküls mit einem internen Rotor. Durch die geschickte Kombination werden die Stärken beider Methoden bei der kombinierten Achsenmethode (engl. *Combined axis method*, CAM) zusammengebracht. Bei der CAM wird der Hamilton-Operator für die Gesamtrotation im Trägheitshauptachsensystem und der Rotations-Torsions-Term im  $\rho$ -Achsensystem aufgestellt. Dort wird die Eigenwertmatrix berechnet und durch Drehungen in das Trägheitshauptachsensystem überführt.

Das bekannteste Programm, das die kombinierte Achsenmethode anwendet, ist das Programm XIAM [50–52], welches zur Vorhersage und Anpassungsrechnungen der Rotationspektren von Molekülen mit bis zu drei internen Rotoren genutzt werden kann.



## 2.4 Programme zur Analyse der Feinstruktur in Rotationspektren

In dieser Arbeit wurden drei Programme zur Analyse von Rotationspektren genutzt: XIAM, CALPGM (SPFIT/SPCAT) und ERHAM [53, 54]. Die beiden letztgenannten Programme sind nützlich für die Analyse von internen Rotoren mit mittleren bis hohen Barrieren ( $> 100 \text{ cm}^{-1}$ ). In diesem Abschnitt sollen beispielhaft der Umgang mit den Programmen SPFIT/SPCAT und ERHAM erläutert werden. Für eine genauere Beschreibung des Umgangs mit dem Programm XIAM sei auf die Dissertation von Holger Hartwig [55] verwiesen. Im Anhang sind beispielhaft die vollständigen Eingabedateien für Acetylacetylen gegeben.

### 2.4.1 SPCAT/SPFIT

Die Programme SPCAT und SPFIT werden zur Vorhersage von Rotationspektren bzw. deren Anpassungsrechnungen mithilfe der PAM genutzt. Dabei können auch zusätzliche Drehimpulskopplungen mit der Gesamttrotation, wie Kern- und Elektronenspins oder Wechselwirkungen von unterschiedlichen Schwingungszuständen berücksichtigt werden. Der Rotations-Torsions-Hamiltonian wird dabei für jedes Molekül im Trägheitshauptachsensystem aufgestellt. Darüber hinaus können über den Störansatz aus Gleichung (2.14) auch Moleküle mit interner Rotation, bei ausreichend hoher Barriere und geringer Kopplung, untersucht werden. Dabei wird jeder Torsionszustand  $m$  formal als eigener „Schwingungszustand“ behandelt, z. B.  $m = 0$  als Grundzustand und  $m = \pm 1$  als angeregter Zustand. Hierfür muss in den *par*- und *var*-Dateien der Parameter *NVIB* auf die Anzahl der betrachteten Zustände angepasst werden. Zusätzlich können bei der Anpassungsrechnung weitere Parameter, wie solche zur Beschreibung der Zentrifugalverzerrung oder Kernquadrupolkopplung, für jeden Zustand einzeln oder kumuliert ermittelt werden. Die Rotationskonstanten andererseits müssen für jeden Torsionszustand entsprechend Gleichung (2.14) einzeln variiert werden. Am Beispiel der *A*-Rotationskonstanten folgt für den Code, 10000 beim  $m = 0$  und 10011 beim  $m = \pm 1$  Torsionszustand. Dabei werden die Störungsterme zweiter Ordnung  $W_{\nu\sigma}^{(2)}$  bei der Anpassungsrechnung bereits in den Rotationskonstanten berücksichtigt. Der Störkoeffizient erster Ordnung  $W_{\nu E}^{(1)}$  für die *E* Spezies wird implizit in beiden Programmen durch die Parameter  $D_g$  ( $g = a, b, c$ )

$$D_g = F\rho_g W_{\nu E}^{(1)} \quad (2.17)$$

wiedergegeben. Die Zahlenwerte von  $D_g$ , den Rotationskonstanten sowie deren Differenzen lassen wiederum Rückschlüsse auf die Barrierenhöhe  $V_3$  oder die Winkel zwischen den Trägheitshauptachsen und der internen Rotationsachse zu. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise und der entsprechenden Gleichungen sind in [56] zu finden.

Sind die Störparameter alleine nicht ausreichend, um mit den Anpassungsrechnung experimentelle Genauigkeit zu erreichen, z. B. wenn Übergänge mit hohen  $J$ -Quantenzahlen in die Anpassungsrechnung einbezogen werden, können weitere „Verzerrungsparameter“ eingeführt werden, die höhere Exponenten der Drehimpulsoperatoren im Hamiltonian berücksichtigen. Die entsprechenden Codes für die *par*- und *var*-Dateien finden sich bei der Untersuchung von Brenztraubensäure und Brenztraubensäurenitril auf der PROSPE Seite [57, 58].

## 2.4.2 ERHAM

Mit dem Programm ERHAM lassen sich Rotationsspektren asymmetrischer Kreisel mit bis zu zwei Rotoren (unterschiedlicher Zähligkeit) analysieren. Die besondere Behandlung der internen Rotation im Programm ERHAM entzieht sich aber einer direkten Zuordnung zur Trägheitshauptachsen-,  $\rho$ -Achsen- oder kombinierten Achsenmethode. Der Entwickler des Programms, Peter Groner, bezeichnet seine Methode daher als „Effektive Rotations HAMiltonian Methode“. Für eine Beschreibung seines Programmes und der Implementierung des Hamiltonians sei auf seine Arbeiten [53, 54] verwiesen. Eine detaillierte Erklärung des Inhalts der Programmeingabe ist im Anhang A gegeben. In diesem Abschnitt wird die Ableitung der Barrierenhöhe  $V_3$  aus der Anpassungsrechnung beschrieben, da  $V_3$  selbst nicht direkt bestimmt wird. Zusätzlich wird hier ein empirischer Zusammenhang vorgestellt, der die Vorhersage des essentiellen Tunnelparameters  $\epsilon_1$  aus quantenchemischen Rechnungen ermöglicht.

### Ermittlung der Barrierenhöhe $V_3$ aus der ERHAM-Ausgabedatei

Bei ERHAM wird im Gegensatz zu XIAM oder BELGI die Barrierenhöhe  $V_3$  nicht direkt als Anpassungsparameter verwendet. Es ist aber möglich über den Ansatz von Herschbach diesen Parameter zu berechnen. Dafür sind die Energiedifferenzen  $\Delta E_{A-E}$  (in der Programmausgabe als TORSIONAL ENERGY DIFFERENCES (MHz)) zwischen  $A$  und  $E$  Spezies und die Rotationskonstante des internen Rotors  $F$  nötig, die in

der Anpassungsrechnung erhalten werden. Aus der Energiedifferenz kann zunächst der Störkoeffizient  $W_{\nu E}^{(1)}$  über den Zusammenhang

$$w_1 = \frac{-8}{27} \cdot \frac{\Delta E_{A-E}}{F} \quad (2.18)$$

$$W_{\nu E}^{(1)} = (3^{3/2}\pi/4) \cdot w_1 \quad (2.19)$$

erhalten werden [37]. Aus dem Störkoeffizienten kann wiederum die reduzierte Barriere  $s$  berechnet werden, um mithilfe von Gleichung (2.13) die Barrierenhöhe  $V_3$  zu erhalten.

### Abschätzung des $\epsilon_{10}$ -Parameters

Der wichtigste Tunnelparameter für die Behandlung der internen Rotoren in ERHAM ist der  $\epsilon_{10} / \epsilon_{01}$ -Parameter. Aus diesem wird unter anderem auch die Energiedifferenz zwischen  $A$  und  $E$ -Spezies berechnet. Problematisch ist dabei aber, dass dieser Parameter nicht aus einfachen Überlegungen oder quantenchemischen Rechnungen abgeleitet werden kann. Zur Abschätzung des Parameters wird vorgeschlagen den Wert von  $\epsilon_{10}$  durch den Vergleich mit ähnlichen Molekülen zu „raten“. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein empirischer Zusammenhang zwischen der Barrierenhöhe  $V_3$  des internen Rotors und dem Tunnelparameter durch Auswertung von Literaturdaten abgeleitet, die in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind. Mithilfe dieses Zusammenhangs ist es möglich aus quantenchemisch berechneten Werten  $\epsilon_{10}$  abzuschätzen. Dafür wurde der natürliche Logarithmus des Betrages der experimentell ermittelten Tunnelparameter  $\epsilon_{10}$  gegen  $V_3$  ( $>200 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgetragen, wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Es wurde eine lineare Regression durchgeführt, mit dem Ergebnis der Geradengleichung:

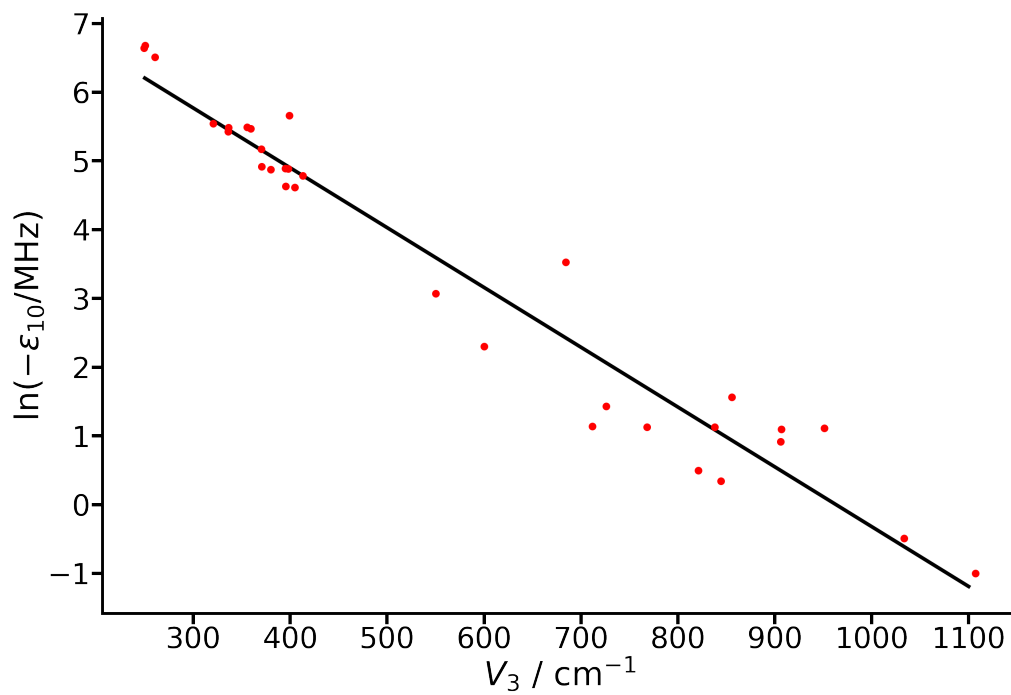
$$\ln(\epsilon_{10}/\text{MHz}) = -0.0087 \cdot V_3/\text{cm}^{-1} + 8.3793 \quad (2.20)$$

Mit dieser Gleichung kann dann aus der quantenchemisch vorhergesagten Barrierehöhe der Tunnelparameter  $\epsilon_1$  berechnet werden.

**Tabelle 2.1:** Literaturwerte der Barrierenhöhe  $V_3$  und  $\epsilon_{10}$  zur Vorhersage des  $\epsilon_{10}$  Parameters.

Molekül	$V_3 / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_1 / \text{MHz}$	
Aceton	249,232	-767,74	[59, 60]
Methylisobutylketon	250,3	-794,10	[61]
Difluoraceton	260,6	-669,50	[62]

Molekül	$V_3 / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_1 / \text{MHz}$	
<i>iso</i> -Perfluorpropylmethylether	320,6	-256,17	[63]
<i>n</i> -Perfluorpropylmethylether	336	-227,26	[63]
Brenztraubensäure	336,358	-241,27	[57]
<i>Z</i> -1-Propenylisocyanid	355,41	-242,60	[64]
Methylcarbammat	359,141	-236,63	[65, 66]
Acetylacetylen	370,131	-168,67	[67]
Methylformiat	370,7398	-136,27	[68, 69]
Trifluoracetylaceton	380	-130,90	[70]
Dimethyldiselenid	395	-133,27	[71]
Dimethylsulfat	395,5	-102,50	[72]
<i>cis-cis</i> -Dimethylcarbonat	398,13	-132,38	[73]
Methylecyanat	399	-286,44	[74, 75]
Brenztraubensäurenitril	404,867	-100,80	[58]
2-Methylfuran	412,873	-119,46	[76]
TGG'-Dimethoxyethan	550	-21,60	[77]
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon	600,3	-9,99	[78]
Propen	684,296	-34,05	[79, 80]
<i>iso</i> -Propenylacetat	711,7	-3,12	[81]
Dimethylallen	726	-4,18	[82]
Propanal	768	-3,09	[83, 84]
TGT-Dimethoxyethan	821	-1,64	[77]
<i>trans</i> -ethylmethylether	837,92	-3,08	[85, 86]
TGG'-dimethoxyethan	844,3	-1,41	[77]
Methoxyamin	855,66	-4,78	[87]
D-Dimethylether asymmetrisch	905,84	-2,50	[88]
D-Dimethylether symmetrisch	906,61	-2,99	[88]
Dimethylether	951,05	-3,04	[89, 90]
<i>trans</i> -Ethylmethylether	1033,3	-0,61	[85, 86]
Propan	1107	-0,37	[91, 92]



**Abbildung 2.3:** Auftragung experimentell ermittelter Werte von  $\ln(\epsilon_{10})$  gegen die Barrierrhöhe der internen Rotation  $V_3$  aus Tabelle 2.1.



## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden zur Untersuchung von Rotationsbarrieren

Seit der Entdeckung von gehinderter interner Rotation von Molekülgruppen um Einfachbindung, wurden zahlreiche experimentelle Methoden zur Charakterisierung der entsprechenden Tunnelbarrieren entwickelt. Daher soll hier über die wichtigsten Methoden ein kurzer Überblick gegeben werden, um eine Einordnung der Güte der ermittelten Barrieren zu ermöglichen. Die Methode, rotationsspektroskopische Daten zur Auswertung zu nutzen, wurde bereits im vorherigen Kapitel ausführlich erläutert. Für ausführlichere Erklärungen der entsprechenden Methoden sei auf die Monographien [26, 93] verwiesen, die auch Grundlage der Beschreibungen dieses Kapitels bilden.

### 3.1 Analyse aus thermodynamischen Daten

Die statistische Thermodynamik ist ein erfolgreiches Mittel zur Berechnung und Vorhersage der thermodynamischen Eigenschaften einer Substanz. Alleine aus dem Molekulargewicht, den experimentell ermittelten Trägheitsmomenten und Frequenzen der Normalschwingungen lassen sich bereits thermodynamische Größen wie die Entropie oder Wärmekapazität einer Substanz berechnen. Beim Vergleich dieser theoretischen Daten mit experimentellen Werten treten in den meisten Fällen für Gasphasenentropien/-wärmekapazitäten nur geringfügige Differenzen auf. Bei Auftreten einer großamplitudigen Bewegung, wie der internen Rotation einer Methylgruppe oder einer Inversionsschwingung, treten größere Diskrepanzen auf, die von der zu überwindenden Barrierenhöhe abhängen. Zur Systematisierung dieser Abweichungen wurden Tabellen entwickelt [94–97], mit deren Hilfe sich die Barrierenhöhe bestimmen lässt, wenn die zugrundeliegen-

de Potentialfunktion bekannt ist. Für den Fall einer Methylgruppenrotation wird im einfachsten Fall ein dreizähliges Potential angenommen

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} (1 - \cos 3\alpha). \quad (3.1)$$

Für kompliziertere Fälle, bei denen verschiedene lokale Minima auftreten (z. B. in asymmetrisch substituierten Ethanen), können aus thermodynamischen Daten (wie auch aus den Spektren von Symmetriespezies, die zum Torsionsgrundzustand gehören) hingegen nur gemittelte Barrieren bestimmt werden. Die Genauigkeit der Methode hängt besonders von der Güte der zugrundeliegenden experimentellen Daten, im besonderen von den ermittelten Schwingungsfrequenzen, ab. Ein weiteres Problem sind auftretende intermolekulare Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, da diese die experimentelle Bestimmung der Absolutwerte der Wärmekapazität / Entropie beeinflussen.

Häufig weisen die auf diese Weise ermittelten Barrierehöhen eine große Abweichung zu anderen experimentellen Methoden auf, und lassen daher lediglich eine Abschätzung der Größenordnung zu.

## 3.2 NMR-Spektroskopie

Die Kernmagnetische-Resonanz-Spektroskopie ist eine wichtige analytische Methode zur Identifizierung (an-)organischer Verbindungen in fester und flüssiger Phase, mit der aber auch die Bestimmung von Rotationsbarrieren und Isomerisierungsbarrieren möglich ist. Hier soll sich vorrangig auf die Untersuchung von internen Rotationsbarrieren in fester Phase beschränkt werden.

Zur Bestimmung der Rotationsbarrieren ergeben sich zwei Möglichkeiten. Einerseits Koaleszenzmessungen, also die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Austausches der Wasserstoffatome verursacht die interne Rotation der Methylgruppe: Oberhalb einer kritischen Temperatur läuft die interne Rotation so schnell ab, dass im Spektrum nur ein Signal für die drei Wasserstoffkerne auftritt. Hin zu tieferen Temperaturen wird dieser Prozess verlangsamt, sodass sich das einzelne Wasserstoff-Signal aufspaltet, wobei diese Aufspaltung mit sinkender Temperatur immer weiter zunimmt. Mit der Bestimmung der Linienbreite  $\delta\nu$  der Signale bei verschiedenen Temperaturen kann wiederum eine Austauschrate  $\tau$  über den Zusammenhang

$$\tau(T) \approx \frac{\delta\nu(T)}{2\pi} \quad (3.2)$$



bestimmt werden. Mit der Bestimmung von  $\tau$  bei verschiedenen Temperaturen kann dann eine Geschwindigkeitskonstante  $k \propto \tau$  bestimmt werden, mit der schließlich über einen Arrhenius-Ansatz die Barrierenhöhe abgeleitet werden kann.

Die zweite Methode nutzt zur Bestimmung der Barrierenhöhe die Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit aus. Dabei wird für verschiedene Temperaturen die sogenannte Korrelationszeit  $\tau_c$  für verschiedene Temperaturen bestimmt und eine Gleichung der Form

$$\tau_c = \tau_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.3)$$

angewendet, wobei  $\tau_0$  eine Konstante ist. Mithilfe einer Arrhenius-Auftragung kann so die Barrierenhöhe aus der Steigung berechnet werden.

Diese Methode eignet sich gut für die Bestimmung von hohen Rotationsbarrieren (größer einige  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) von Methylgruppen im Festkörper. Ein direkter Vergleich mit Gasphasendaten ist somit nicht ohne weiteres möglich, eröffnet aber eine Möglichkeit zur präziseren Abschätzung der Barrierenhöhe als aus thermodynamischen Daten.

### 3.3 Gasphasenelektronenbeugung

Mithilfe der Gasphasenelektronenbeugung ist es möglich Molekülstrukturen anhand des Streuverhaltens von Elektronen an den Elektronen innerhalb eines Moleküls zu ermitteln. Aus der gemessenen Intensität der Elektronen, in Abhängigkeit vom Streuwinkel, können durch Anpassung des theoretischen an das experimentelle Streuungsmuster begrenzte Teile der geometrischen Struktur eines Moleküls in Zusammenspiel mit quantenchemischen Rechnungen und experimentellen Schwingungsspektren ermittelt werden.

Für die Behandlung der internen Rotation einer Molekülgruppe werden Pseudokonformere des Moleküls postuliert, die sich untereinander nur im Torsionswinkel  $\alpha$  der untersuchten Molekülgruppe unterscheiden. Durch diese konstruierte interne Rotation variieren die Abstände zwischen den Atomen der rotierenden Gruppe und dem Rest des Moleküls. Dabei werden alle möglichen Kombinationen von Atompaaren in die Auswertung einbezogen. Aus diesen Daten wird dann eine Wahrscheinlichkeitsverteilung aller Atomabstände errechnet, um das Gewicht der einzelnen Atompaare zur Gesamtbeugung zu bestimmen, d. h. einen Gewichtungsfaktor zu ermitteln. Zur Bestimmung dieser Faktoren ist die Wahl einer geeigneten Potentialfunktion essentiell. In den meisten Fällen wird für ein dreizähligen Rotor die Potentialfunktion aus Gleichung (3.1) gewählt. Durch erneute Anpassungen der berechneten radialen Verteilungsfunktion und

Intensitätsverteilung an die experimentell Daten kann dann eine semi-experimentelle Barrierenhöhe abgeschätzt werden.

Die Methode ist für Moleküle mit hohen internen Rotationsbarrieren gut geeignet, die sich spektroskopischer Methoden, z. B. aufgrund eines fehlenden Dipolmoments, entziehen. Für größere und asymmetrische Moleküle ist diese Methode weniger geeignet, da aus wenigen experimentellen Daten viele Strukturparameter genau bestimmt werden müssen, wenn keine große Zahl quantenchemischer Rechnungen zur Bestimmung einer semi-experimentellen Struktur herangezogen werden kann.

### 3.4 Schwingungsspektren

In der chemischen Analytik werden Raman- und Infrarotspektren im Zusammenspiel mit der NMR-Spektroskopie zur Identifizierung von Molekülen genutzt. Dabei ist hauptsächlich der Bereich des Spektrums  $> 1000 \text{ cm}^{-1}$  interessant, da hier die allgemein bekannte Valenzschwingungen auftreten. Darüber hinaus ist es mit beiden Methoden durch Analyse des fernen Infrarot-Bereiches ( $< 200 \text{ cm}^{-1}$ ) möglich auch interne Rotationsbarrieren von Methylgruppen zu bestimmen, da dort die entsprechenden Torsionsschwingungen angeregt werden. Können die entsprechenden Signale aufgelöst und der Torsionsschwingungen der Methylgruppe zugeordnet werden, ist es möglich im Rahmen der Näherung des harmonischen Oszillators die Barrierenhöhe  $V_3$  zu berechnen

$$V_3 = \frac{8}{9}\pi^2\nu^2 I_\alpha, \quad (3.4)$$

wobei  $\nu$  die Schwingungsfrequenz der Torsionsschwingung und  $I_\alpha$  das Trägheitsmoment der untersuchten Molekülgruppe ist. Das Trägheitsmoment des internen Rotors kann aus quantenchemischen Rechnungen oder rotationsspektroskopischen Analysen angeregter Torsionszustände bestimmt werden. Der Vorteil der Schwingungsspektroskopie liegt in der Möglichkeit auch angeregte Schwingungszustände hinsichtlich dieser Parameter zu charakterisieren. Durch die hohe Auflösung heutiger Spektrometer ist es möglich die Barrierehöhen bei bekanntem Trägheitsmoment des internen Rotors sehr präzise zu bestimmen.

## Kapitel 4

# Strukturbestimmung

Die Empfindlichkeit der hochauflösenden Rotationsspektroskopie eröffnet die Möglichkeit der exakten Ermittlung von Rotationskonstanten und damit Trägheitsmomenten isotopologer Spezies und aus diesen Strukturinformationen / -parameter abzuleiten. Dabei kann die Untersuchung entsprechender Isotopologe eines Moleküls, sogar in natürlicher Häufigkeit erfolgen. Mithilfe dieser experimentellen Daten und einfachen theoretischen Modellen können die Atomkoordinaten, mit dem Ursprung im Massenschwerpunkt, des untersuchten Moleküls berechnet werden. Hier sind hauptsächlich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Gasphasenstruktur interessant: Die  $r_0$ -Struktur und die Substitutionsstruktur  $r_s$  nach Kraitchman. Eine Erweiterung dieser Methoden ist durch die Berechnung der Gleichgewichtsrotationskonstanten und der daraus abgeleiteten Gleichgewichtsstrukturen  $r_{0 \rightarrow e}$  und  $r_{s \rightarrow e}$  möglich. Es ist aber eine enorme Menge an Daten nötig, um die Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten zu berechnen. Daher werden die Korrekturen meist mithilfe quantenchemischer Frequenzanalysen berechnet [8]. Die damit erhaltenen Rotationskonstanten werden als semi-experimentell bezeichnet, und die daraus abgeleiteten Strukturen mittels  $r_0$ - und  $r_s$ -Methode werden im Folgenden  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$  bzw.  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  genannt.

In diesem Kapitel soll der Einfluss der quantenchemischen Methode auf die semi-experimentelle Struktur am Beispiel des *s-cis* Konformers von Methacrylamid untersucht werden. Die Rotationskonstanten des Moleküls im vibratorischen Grundzustand wurden im Rahmen einer Masterarbeit untersucht [98]. Zuvor sollen die grundlegenden Ansätze zur Strukturbestimmung dargelegt werden, wobei auf eine explizite Herleitung verzichtet wird. Für weiterführendes Interesse an den dazugehörigen Herleitungen sei auf die Arbeit von Kraitchman [99] und die Bücher [25, 27] verwiesen.

## 4.1 Die $r_0$ -Struktur

Zur Berechnung der  $r_0$ -Struktur wird der Trägheitstensors  $\mathbf{I}$  des betrachteten Moleküls verwendet, der einem molekülfesten Koordinatensystem (Achsen:  $x, y, z$ ) mit dem Massezentrum im Koordinatenursprung zugeordnet ist. Die Orientierung des Moleküls im sogenannten Trägheitshauptachsensystem (Achsen:  $a, b, c$ ) ist so gewählt, dass alle Außerdiagonalelemente verschwinden:

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & I_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & I_{cc} \end{pmatrix}. \quad (4.1)$$

Die Elemente von  $\mathbf{I}$  lauten dann

$$I_{aa} = \sum_i^{\text{Atome}} m_i (b_i^2 + c_i^2) \quad (4.2)$$

$$I_{bb} = \sum_i^{\text{Atome}} m_i (a_i^2 + c_i^2) \quad (4.3)$$

$$I_{cc} = \sum_i^{\text{Atome}} m_i (a_i^2 + b_i^2) \quad (4.4)$$

und sind somit reziprok zu den Rotationskonstanten  $A, B, C$  eines Moleküls. Mit der Annahme, dass sich die relativen Koordinaten der Atome unter Isotopensubstitution nicht ändern, können die Atomkoordinaten durch Anpassungsrechnungen ermittelt werden. Dabei werden die Atomkoordinaten variiert bis die mittlere quadratische Abweichung der berechneten Trägheitsmomente zu den experimentell ermittelten Werten der untersuchten Isotopologe minimal ist. Daher eröffnet diese Methode auch die Möglichkeit Koordinaten von Atomen anzupassen, bei denen eine Isotopensubstitution nicht erfolgte. Ein weiterer Vorteil ist die einfache Einbeziehung mehrfach substituierter Spezies bei der Anpassungsrechnung. Bei der Einfachheit des Verfahrens ist es nötig, gute Startwerte vorzugeben sowie Randbedingungen zu formulieren, um Konvergenzprobleme bei der Anpassung zu minimieren.

Zur Berechnung der  $r_0$ -Struktur mithilfe des Programms STRFIT [100] werden die entsprechenden Randbedingungen über eine sogenannte Z-Matrix definiert, die z. B. mit dem Programm MOLDEN [101] oder GaussView [102] aus quantenchemisch optimierten Strukturen konstruiert werden. In dieser Z-Matrix werden die Konnektivität der Atome sowie zugehörige Bindungslängen, -winkel und Diederwinkel vorgegeben. Zudem bieten

Steuerparameter die Möglichkeit, bestimmte Parameter zu fixieren oder mit anderen Parameter korreliert über Differenzen in die Anpassungsrechnung einzubeziehen.

## 4.2 Die Substitutionsstruktur $r_s$ nach Kraitchman

Wie auch bei der Berechnung der  $r_0$ -Struktur bilden die Rotationskonstanten der untersuchten Isotopologen die Basis für die Substitutionsstruktur  $r_s$ , wobei nur die Atomkoordinaten der substituierten Atome bestimmt werden können. Für die Berechnung der einzelnen Koordinaten, mittels der Kraitchman-Gleichungen, sind ausschließlich die Differenzen der Trägheitsmomente  $\Delta I_{gg}$  ( $g = a, b, c$ ) und der Masse  $\Delta m$  zwischen Minor- und Major-Isotopolog(en) relevant.

Für einen asymmetrischen Kreisel werden bei der Herleitung der Gleichungen, zur Berechnung der Atomkoordinaten, anstelle von Trägheitsmomenten die planaren Momente  $P_{gg}$  genutzt. Diese lassen sich aus den Trägheitsmomenten  $I_{gg}$  entsprechend

$$\begin{aligned} P_{aa} &= \frac{1}{2} (I_{bb} + I_{cc} - I_{aa}) \\ P_{bb} &= \frac{1}{2} (I_{cc} + I_{aa} - I_{bb}) \\ P_{cc} &= \frac{1}{2} (I_{aa} + I_{bb} - I_{cc}) \end{aligned}$$

berechnen. Aus der Lösung der Säkulargleichung [99] für das monosubstituierte Molekül ergeben sich die Beträge der Koordinaten des ausgetauschten Atoms zu

$$|a| = \left[ \frac{\Delta P_{aa}}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_{bb}}{P_{bb} - P_{aa}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_{cc}}{P_{cc} - P_{aa}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.5)$$

$$|b| = \left[ \frac{\Delta P_{bb}}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_{cc}}{P_{cc} - P_{bb}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_{aa}}{P_{aa} - P_{bb}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

$$|c| = \left[ \frac{\Delta P_{cc}}{\mu} \left( 1 + \frac{\Delta P_{aa}}{P_{aa} - P_{cc}} \right) \left( 1 + \frac{\Delta P_{bb}}{P_{bb} - P_{cc}} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

[25]. Dabei ist  $\Delta P_{gg}$  die Differenz der planaren Momente zwischen Minor- und Major-Isotopolog und  $\mu$  eine reduzierte Masse, die durch die Molare Masse des Moleküls  $M$  und der Massenänderung durch die Substitution  $\Delta m$  definiert ist

$$\mu = \frac{M \Delta m}{M + \Delta m}. \quad (4.8)$$

Die zu den Koordinaten zugehörigen Vorzeichen können z. B. aus quantenchemischen

Rechnungen gewonnen werden, um Strukturparameter wie Bindungslängen, -winkel oder Diederwinkel zu berechnen. Die so im vibratorischen Grundzustand berechnete Struktur lässt sich aber nicht mit entsprechenden Gleichgewichtsstrukturen vergleichen, da bei der  $r_s$ -Struktur Schwingungseffekte nicht berücksichtigt werden. Dies lässt sich durch zwei Möglichkeiten umgehen. Die erste Möglichkeit ist die Abschätzung der Abweichung zwischen  $r_s$ - und  $r_e$ -Koordinaten, durch Molekülschwingungen, nach Costain [103]. Bei diesem wird die Differenz zwischen den planaren Gleichgewichtsmomenten  $P_{gg}^e$  und denen im vibratorischen Grundzustand  $P_{gg}^0$  abgeschätzt. Die daraus resultierende Abweichung der Koordinaten lässt sich durch eine einfache Abschätzung über

$$\delta a_s = \pm \frac{0.0015}{|a_s|} \quad (4.9)$$

erhalten.

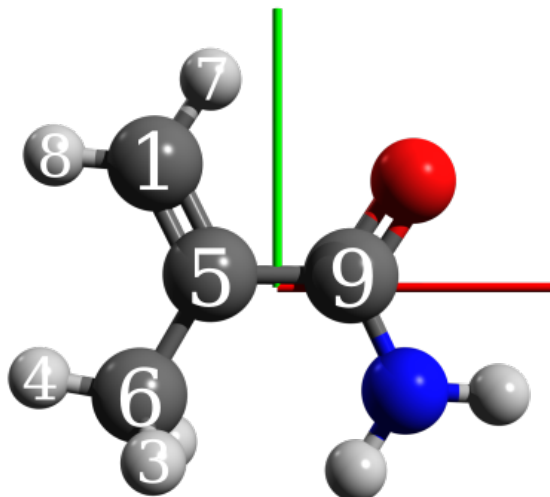
Die zweite Möglichkeit ist die Berechnung der Struktur aus den semi-experimentellen Gleichgewichtsrotationskonstanten, bei denen die Berücksichtigung der Schwingungskorrekturen durch quantenchemischen Frequenzanalysen erfolgt. Dabei wird die quantenchemische Differenz zwischen  $B_0$  und  $B_e$  auf die experimentell ermittelten Rotationskonstanten addiert und anschließend eine Strukturbestimmung durchgeführt.

Ein zusätzliches Problem tritt häufig bei der Berechnung der Koordinaten von Atomen auf, die sich sehr nahe am Koordinatenursprung / Massezentrum befinden. Obschon die Masse des Minor-Isotopologs durch die Isotopensubstitution zunimmt, können aufgrund der auftretenden Schwingungen im Molekül die effektiven Trägheitsmomente abnehmen. Dies führt zu imaginären Atomkoordinaten, da die Wurzel eines negativen Wertes berechnet werden muss.

Zuletzt lässt sich hervorheben, dass der Ansatz über die planaren Momente die Strukturbestimmung erleichtern kann, wenn das Molekül planar ist oder Atome in der  $ab$ -Ebene liegen, da in diesen Fällen die Differenz der planaren Momente in  $c$ -Richtung  $P_{cc}$  zwischen Minor- und Majorisotopolog und die  $c$ -Koordinate 0 ist.

### 4.3 Semi-experimentelle Gleichgewichtsstrukturen des Methacrylamids

Die aus rotationsspektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Strukturen zeichnen sich durch ihre hohe Güte durch Genauigkeit aus. Daher können sie sogar dazu genutzt werden, um quantenchemische Methoden zu validieren und weiterzuentwickeln. Problematisch ist dabei aber, dass aus experimentellen Rotationskonstanten Strukturen im



**Abbildung 4.1:** Struktur des *s-cis* Konformers von Methacrylamid im Trägheitshauptachsensystem (rot: *a*-Achse, grün: *b*-Achse) mit Nummerierung der Atome. Farbschema: Kohlenstoff - schwarz, Sauerstoff - rot, Stickstoff - blau, Wasserstoff - grau.

vibratorischen Grundzustand und bei quantenchemischen Rechnungen Gleichgewichtsstrukturen berechnet werden. Daher disqualifizieren sich die simpel berechneten  $r_0$ - und  $r_s$ -Strukturen für eine Validierung. Der Ausweg liegt in diesem Fall bei den bereits erwähnten semi-experimentellen Gleichgewichtsstrukturen  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  und  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$ , die auf den bereits beschriebenen Methoden beruhen aber semi-experimentelle Gleichgewichtsrotationskonstanten als Basis nutzen. Zumeist werden die entsprechenden Schwingungskorrekturen aus quantenchemischen Frequenzanalysen ermittelt, da die Menge an experimentellen Daten enorm hoch ist [8].

Am Beispiel des *s-cis* Konformers von Methylacrylamid soll der Einfluss der Dispersionskorrekturen nach Grimme [11–13] für die Dichtefunktionale B3LYP [104–107] und CAM-B3LYP [108] auf die berechneten Strukturen untersucht werden. Die Dispersionskorrekturen tragen dabei nur zu einer Anpassung der geometrischen Struktur, durch Berechnung der Kräfte aufgrund von Dispersionswechselwirkungen, bei und werden am Ende jedes Optimierungsschrittes berücksichtigt.

Die Lage der Atome im Trägheitshauptachsensystem mit der Atomnummerierung ist für das Konformer in Abbildung 4.1 gezeigt. Zu diesem Zweck wurden quantenchemische Optimierungen und anharmonische Frequenzanalysen mit jeder Methode für alle gemessenen Isotopologen durchgeführt. Die quantenchemisch vorhergesagten Rotationskonstanten im vibratorischen Grundzustand sind den experimentellen Daten in Tabelle 4.1 für das Hauptisotopolog gegenübergestellt. Die dazugehörigen gemittelten Differenzen aller gemessenen Isotopologe  $\Delta B_g$ , zwischen  $B_{g,e}$  und  $B_{g,0}$ , sind in Tabel-

le 4.2 zusammengefasst. Die eingesetzten Dispersionkorrekturen sorgen nur für kleinere Korrekturen der geometrischen Struktur, welche sich in kleinen Änderungen der Rotationskonstanten widerspiegeln. Besonders anhand der Differenzen  $\Delta B_g$  wird aber deutlich, dass die Grimme D3-Korrekturen zu deutlicheren Differenzen führen würden, die aber durch Einführung der Becke-Johnson-Dämpfung wieder ausgeglichen werden. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass sich die Differenzen  $\Delta A$  zwischen beiden Funktionalen (mit den entsprechenden Dispersionskorrekturen) um circa 4 MHz unterscheiden.

Ein wichtiges Kriterium für die Güte der Korrekturen ist bei diesem Beispiel das Trägheitsmoment  $I_{aa}$ , welches nach Isotopensubstitution des C9-Atoms abnimmt. Bei Einsetzen dieser Trägheitsmomente in die Kraitichman-Gleichungen resultiert somit eine imaginäre Koordinate. Die Berücksichtigung der Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten aus quantenchemischen Rechnungen sollte dies beheben. Dies war bei allen Methoden außer bei dem „reinen“ B3LYP ohne Dispersionskorrekturen der Fall. Deshalb wurde aufgrund des kleinen Betrages der imaginären Koordinate für den Vergleich der Strukturen die entsprechende Koordinate als 0 angenommen. Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel in dem das Atom C9 vorkommt, ist daher mit Vorsicht zu betrachten.

Die aus den korrigierten Rotationskonstanten abgeleiteten Gleichgewichtsstrukturen  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  und  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$  sind in Tabelle 4.3 und 4.4 zusammengefasst.

Ein gutes Gütekriterium zwischen den abgeleiteten Strukturen sind die Differenzen zwischen den einzelnen Parametern. Diese liegen bei den Bindungslängen im sub-Pikometerbereich und bei den Bindungswinkeln unter  $0,5^\circ$ . Dies gilt sowohl für die unterschiedlichen quantenchemischen Methoden als auch den Methoden zur Strukturbestimmung. Die beiden Ausnahmen bilden die Bindungslängen und Bindungswinkel der mit B3LYP ohne Dispersionskorrekturen berechneten Rotationskonstanten, die das Atom C9 enthalten, und die stärker fehlerbehafteten  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$ -Parameter nach den Korrekturen mit CAM-B3LYP-D3BJ. Bei den zuerst genannten Parametern basiert diese Abweichung auf der Näherung für die imaginäre  $b$ -Koordinate des C9-Atoms, die für die Berechnung der  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$ -Struktur als 0 angenommen worden ist. Bei letzterer hingegen werden die größeren Abweichungen durch die Anpassungsrechnung im Rahmen der kleinsten Fehlerquadrate erzeugt.

Diese Gegenüberstellung zeigt, dass die eingesetzte Methode zur Korrektur der Rotationskonstanten einen nicht-vernachlässigbaren Einfluss auf die berechnete semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur hat. Vor allem bei Atomen, die nahe an einer oder mehrerer Achsen im Trägheitshauptachsensystem liegen, ist ein Vergleich verschiedener Funktionale auch unter Berücksichtigung von Dispersionskorrekturen wichtig. Der Ein-



satz des üblichen quantenchemischen „Gold-Standards“ *Coupled Cluster* ist aufgrund des enormen Rechenaufwands bei mehratomigen Molekülen (mehr als drei Atome) sehr erschwert. Darüber hinaus wirkt der Vergleich der  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$ - und  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$ -Strukturparameter unterstützend, um eventuelle Abweichungen oder Fehler schneller zu erkennen und zu eliminieren. Besonders bei der Untersuchung ähnlicher Strukturmuster ist ein solches Vorgehen essentiell, da selbst kleinste Unterschiede mithilfe der hochauflösenden Rotationsspektroskopie aufgedeckt werden können.

**Tabelle 4.1:** Experimentell ermittelte und quantenchemisch vorhergesagte Rotationskonstanten des *s-cis* Konformer von Methacrylamid. Die quantenchemischen Rechnungen erfolgten mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz.

Methode	Experiment	B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP-D3BJ
$A_0$ / MHz	5207,294 53(81)	5200,854	5198,008	5203,138
$B_0$ / MHz	3470,928 53(61)	3436,069	3436,230	3449,395
$C_0$ / MHz	2113,494 03(46)	2099,811	2099,757	2105,143
	Experiment	CAM-B3LYP	CAM-B3LYP-D3	CAM-B3LYP-D3BJ
$A_0$ / MHz	5207,294 53(81)	5239,580	5237,312	5240,154
$B_0$ / MHz	3470,928 53(61)	3470,679	3470,847	3474,691
$C_0$ / MHz	2113,494 03(46)	2118,437	2118,343	2120,054

**Tabelle 4.2:** Quantenchemisch vorhergesagte Differenz zwischen den Gleichgewichtsrotationskonstanten und denen des vibratorischen Grundzustands des *s-cis* Konformer vom Methacrylamids. Die quantenchemischen Rechnungen erfolgten mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz.

Methode	B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP-D3BJ
$\Delta A$ / MHz	37,587	39,403	37,709
$\Delta B$ / MHz	36,093	33,178	35,750
$\Delta C$ / MHz	15,711	14,588	15,588
	CAM-B3LYP	CAM-B3LYP-D3	CAM-B3LYP-D3BJ
$\Delta A$ / MHz	33,896	35,608	33,902
$\Delta B$ / MHz	35,875	33,308	35,923
$\Delta C$ / MHz	15,534	14,657	15,518

**Tabelle 4.3:** Vergleich semi-experimenteller Strukturen  $r_{s \rightarrow e}^{SE}$  des Methacrylamids mit unterschiedlichen Funktionalen als Grundlage der quantenchemischen Rechnungen ( $r$  in Å,  $A$  in °). Für die anharmonischen Korrekturen wurden zwei Funktionalen, mit und ohne Berücksichtigung von Grimme’s Dispersionskorrekturen, in Zusammenspiel mit einem aug-cc-pVTZ Basissatz genutzt. Die angegebenen Fehler einzelner Parameter sind die  $3\sigma$ -Unsicherheiten. Die Bezeichnung der einzelnen Atome ist Abbildung 4.1 zu entnehmen.

Strukturparameter	B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP-D3BJ	CAM-B3LYP	CAM-B3LYP-D3	CAM-B3LYP-D3BJ
$r(\text{C1-C5})$	1,5082(15)	1,5023(14)	1,5072(13)	1,5013(14)	1,4989(14)	1,5009(14)
$r(\text{C5-C6})$	1,3288(15)	1,3333(15)	1,3287(14)	1,3373(15)	1,3379(15)	1,3364(15)
$r(\text{C5-C9})$	1,5122(7)	1,5011(7)	1,5008(7)	1,5001(1)	1,5009(7)	1,5031(7)
$r(\text{C9-N})$	1,2503(3)	1,2204(17)	1,2165(15)	1,2191(16)	1,2191(16)	1,2178(16)
$r(\text{C9-O})$	1,3182(3)	1,3547(19)	1,3634(16)	1,3575(18)	1,3601(18)	1,3585(18)
$A(\text{C6-C5-C1})$	122,80(4)	122,88(4)	122,91(4)	122,39(4)	122,81(4)	122,50(4)
$A(\text{C9-C5-C1})$	117,93(9)	119,77(12)	119,59(12)	120,37(12)	120,02(12)	120,34(12)
$A(\text{O-C9-C5})$	119,60(6)	122,53(15)	122,84(13)	122,74(14)	122,87(14)	122,75(14)
$A(\text{N-C9-C5})$	118,09(6)	115,94(13)	115,62(12)	115,60(12)	115,71(12)	115,56(12)
$A(\text{N-C9-O})$	122,32(4)	121,53(4)	121,54(4)	121,66(4)	121,43(4)	121,69(4)

**Tabelle 4.4:** Vergleich semi-experimenteller Strukturen  $r_{0 \rightarrow e}^{\text{SE}}$  des Methacrylamids mit unterschiedlichen Funktionalen als Grundlage der quantenchemischen Rechnungen ( $r$  in Å,  $A$  in °). Für die anharmonischen Korrekturen wurden zwei Funktionalen, mit und ohne Berücksichtigung von Grimme’s Dispersionskorrekturen, in Zusammenspiel mit einem aug-cc-pVTZ Basissatz genutzt. Die angegebenen Fehler einzelner Parameter sind die  $3\sigma$ -Unsicherheiten. Die Bezeichnung der einzelnen Atome ist Abbildung 4.1 zu entnehmen.

Strukturparameter	B3LYP	B3LYP-D3	B3LYP-D3BJ	CAM-B3LYP	CAM-B3LYP-D3	CAM-B3LYP-D3BJ
$r(\text{C1-C5})$	1,5015(63)	1,5009(66)	1,5015(69)	1,4973(24)	1,4968(27)	1,507(11)
$r(\text{C5-C6})$	1,3330(63)	1,3335(66)	1,3331(66)	1,3387(24)	1,3391(27)	1,335(11)
$r(\text{C5-C9})$	1,5066(42)	1,5066(45)	1,5070(45)	1,4998(15)	1,4998(18)	1,4971(75)
$r(\text{C9-O})$	1,2183(51)	1,2179(54)	1,2181(54)	1,2136(18)	1,2132(21)	1,2237(93)
$r(\text{C9-N})$	1,3572(63)	1,3579(66)	1,3575(69)	1,3670(24)	1,3676(27)	1,352(11)
$r(\text{C1-H2})$	1,0811(9)	1,0808(9)	1,0808(9)	1,0928(3)	1,0926(3)	1,0961(15)
$r(\text{C1-H3})$	1,0811(9)	1,0808(9)	1,0808(9)	1,0928(3)	1,0926(3)	1,0961(15)
$r(\text{C1-H4})$	1,0763(9)	1,0761(9)	1,0759(9)	1,0883(3)	1,0881(3)	1,0915(15)
$r(\text{C6-H7})$	1,0684(9)	1,0683(9)	1,0681(9)	1,0811(3)	1,0809(3)	1,0844(15)
$r(\text{C6-H8})$	1,0696(9)	1,0693(9)	1,0692(9)	1,0821(3)	1,0820(3)	1,0854(15)
$A(\text{C6-C5-C1})$	123,03(27)	123,03(27)	123,05(27)	122,79(9)	122,79(12)	122,38(48)
$A(\text{C9-C5-C1})$	119,80(48)	119,85(51)	119,80(54)	120,39(18)	120,44(21)	119,91(90)
$A(\text{O-C9-C5})$	122,62(51)	122,69(57)	122,63(57)	123,44(21)	123,50(24)	122,14(96)
$A(\text{N-C9-C5})$	115,75(45)	115,69(48)	115,73(51)	115,28(18)	115,24(21)	116,09(84)

## Kapitel 5

# Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel soll die Feinstruktur der Rotationsspektren einiger molekularer Spezies analysiert und die „Störung“ durch die interne Rotation quantifiziert werden. Dafür wurden hier die grundsätzliche Vorgehensweise und die wichtigsten Ergebnisse zu den untersuchten Spezies zusammengefasst. Für detailliertere Ausführungen sei daher auf die Publikationen [67, 109–111] verwiesen.

Neben der Untersuchung der internen Dynamik lassen sich zusätzlich Informationen über die Geometrie der Moleküle gewinnen: Dabei ist die Interpretation planarer Momente, die direkte Informationen über die Planarität eines Moleküls liefert, ein einfacher aber nützlicher Ansatz zur Interpretation der Spektren.

Zur Analyse der vermessenen Rotationsspektren werden verschiedene Programme (XIAM, CALPGM und ERHAM) genutzt, welche die jeweiligen molekularen Rotationsenergieniveaus am geeignetsten beschreiben. Teilweise wurden auch mehrere Programme genutzt, um die Güte der Anpassungsrechnungen zu überprüfen. Die erhaltenen Barrieren zur internen Rotation wurden weiterhin zur Validierung einer quantenchemischen Methode genutzt, die in Kapitel 6 ausführlich beschrieben wird. Überdies wurden empirische Zusammenhänge abgeleitet, welche die Vorhersage der Rotationsspektren von Molekülen mit interner Dynamik von Methyl- oder Hydroxylgruppen erleichtert. Neben dem Tunnelparameter  $\epsilon_1$  im Rahmen des Programms ERHAM (siehe Abschnitt 2.4.2) gilt dies ebenso für den Parameter  $\Delta E$  in der Reihe von hier untersuchten Alkoholen.

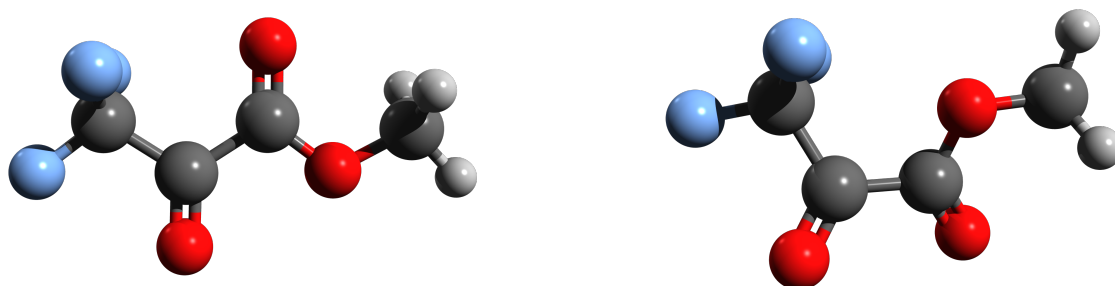
Bei dem 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan  $\cdots$  Ammoniak Komplex konnten durch den Vergleich mit ähnlichen Molekülen und NBO-Analysen Einblicke in die stabilisierenden intra- und intermolekularen Wechselwirkungen gewonnen werden.

## 5.1 Das Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat

### 5.1.1 Einleitung

Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat ist ein Derivat des Methylbrenztraubensäureesters, bei dem die Wasserstoffatome der Acetylgruppe durch drei Fluoratome ausgetauscht sind. Die so eingeführte, elektronenziehende  $\text{CF}_3$ -Gruppe bewirkt eine weniger ausgeprägte Carbonylgruppenreaktivität, da die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung, im Vergleich zum Methylpyruvat, weniger stark polarisiert ist. Daher wird das Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat in der Forschung zur Synthese von Biomolekülderivaten genutzt [112, 113]; diese sind lipophiler als die unfluorierten Spezies und werden gleichzeitig langsamer metabolisiert.

Von diesem Molekül wurden die zwei stabilsten verschiedene Konformere in der Gasphase mittels hochauflösender Fourier-Transform Mikrowellenspektroskopie im Rahmen von zwei Bachelorarbeiten von P. Kats [114] und D. Siekmann [115] untersucht.



**Abbildung 5.1:** Berechnete Gleichgewichtsstrukturen der beiden Konformere von Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat, Blick auf die  $ab$ -Ebene im Trägheitshauptachsensystem.

(Links: Das  $s$ -*trans*-Konformer, Rechts: Das  $s$ -*cis*-Konformer; Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, grau: Wasserstoff, türkis: Fluor)

Die beiden untersuchten Konformere unterscheiden sich in der Anordnung der beiden Carbonylgruppen, die in Anlehnung an aliphatische konjugierte Diene, als  $s$ -*cis* (*syn*-periplanar) und  $s$ -*trans* (*anti*-periplanar) unterscheiden werden können und deren Strukturen in Abbildung 5.1 dargestellt sind. In dieser Arbeit wurden die experimentellen Daten erneut analysiert und dabei Fehl- und Doppelzuordnungen von Rotationszugängen eliminiert sowie um zusätzliche Übergänge erweitert.

### 5.1.2 Ergebnisse

Vor der Reanalyse der Daten wurden quantenchemische Optimierungen der beiden Konformere auf dem B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ-Niveau mithilfe des Programmpakets

Gaussian 16 durchgeführt. Diese diente der Vorhersage wichtiger Parameter zur Beschreibung der internen Rotation,  $F$ ,  $\delta$  und  $|\boldsymbol{\rho}|$ , sowie weiterer molekülspezifischer Parameter. Darüber hinaus wurden durch Abtastrechnungen der  $CX_3$ -Gruppenrotation die Barrierehöhen  $V_3$  vorhergesagt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und vorhergesagte Rotations-, Torsions- und Torsions-Rotations-Parameter der beiden Konformere vom Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat auf dem B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Niveau.

Parameter	Einheit	<i>s-trans</i> , $C_s$	<i>s-cis</i> , $C_1$
$A_e$ <sup>a</sup>	/ MHz	2701,85	2173,68
$B_e$	/ MHz	858,78	1008,00
$C_e$	/ MHz	741,21	808,34
$\mu_a$ <sup>b</sup>	/ D	3,2	-2,2
$\mu_b$	/ D	0,0	2,8
$\mu_c$	/ D	0,0	-0,3
$\Delta_e^c$	/ u Å <sup>2</sup>	-93,7	-108,7
$V_3(\text{CH}_3)$ <sup>d</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	290	278
$s(\text{CH}_3)$ <sup>e</sup>		24,1	23,1
$\rho(\text{CH}_3)$ <sup>f</sup>		0,015	0,016
$V_3(\text{CF}_3)$	/ cm <sup>-1</sup>	679	1536
$\rho(\text{CF}_3)$		0,421	0,339
$s(\text{CF}_3)$		977	2572
$\Delta E_e$ <sup>g</sup>	/ cm <sup>-1</sup>	0	217

<sup>a</sup> Aus der optimierten Gleichgewichtsstruktur abgeleitete Rotationskonstanten.

<sup>b</sup> Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments im Trägheitshauptachsensystem.

<sup>c</sup> Aus der Gleichgewichtsstruktur berechneter Inertialdefekt.

<sup>d</sup> Barrierehöhe der internen Rotation der  $CX_3$ -Gruppe.

<sup>e</sup> Reduzierte Barriere der internen Rotation der  $CX_3$ -Gruppe.

<sup>f</sup> Betrag des  $\boldsymbol{\rho}$ -Vektors.

<sup>g</sup> Relative Energien der optimierten Strukturen.

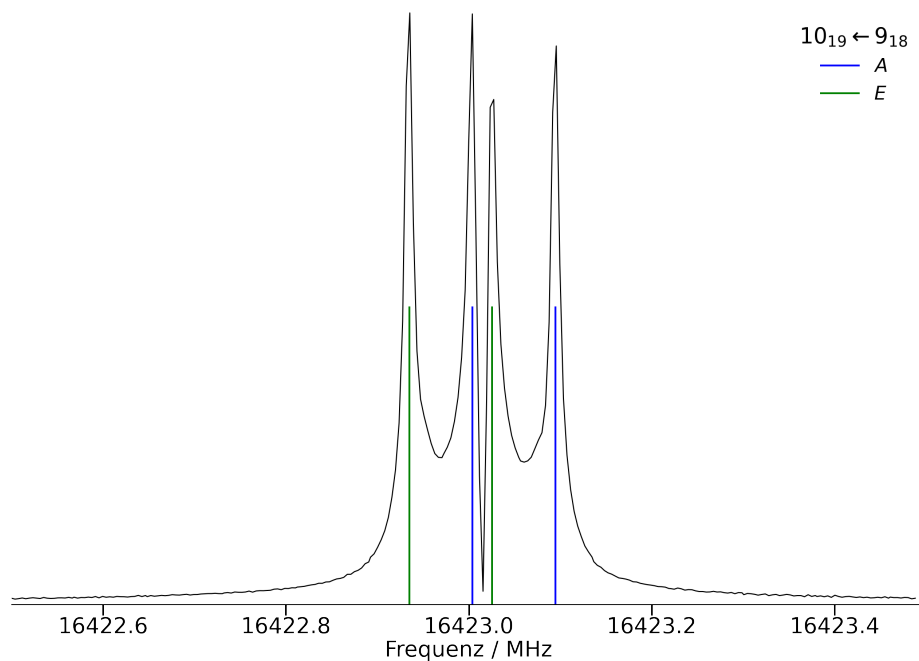
Aus den berechneten Gleichgewichtsstrukturen und dem daraus abgeleiteten planaren Momenten  $P_{cc}$  wurde für das *s-trans* Konformer die Symmetriegruppe  $C_s$  und dem *s-cis* Konformer die  $C_1$  Gruppe vorhergesagt.

Mithilfe der berechneten Werte von  $F$  und  $V_3$  können die reduzierten Barrieren  $s$  der beiden internen Rotatoren berechnet werden. Diese können einen Hinweis darauf geben, ob Tunnelaufspaltungen durch die großamplitudigen Bewegungen im Rotationspektrum beobachtbar sind oder nicht. Aus der Vorhersage der Feinaufspaltungen aus den

quantenchemischen Rechnungen resultiert, dass die Feinaufspaltung durch die interne Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im untersuchten Frequenzbereich messbar sein sollte. Für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe hingegen ist die reduzierte Barriere  $s$  in beiden Konformeren so hoch, dass trotz der hohen vorhergesagten Kopplung zwischen interner und Gesamtrotation die Feinaufspaltung durch die interne Rotation für beide Konformere so gering ist, dass sie mit dem Spektrometer nicht auflösbar sein wird. Dieses Verhalten lässt sich durch die deutlich höhere Masse der tunnelnden Atome begründen, da die Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Masse abnimmt ( $M(\text{F}) : M(\text{H}) = 19 : 1$ ). So würde sich die Zahl der Feinkomponenten pro Rotationsübergang von fünf auf zwei reduzieren. Das gemessene Rotationsspektrum vom Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat bestätigt diese These, da sich dort effektiv nur die Feinaufspaltung durch die interne Rotation der Methylgruppe widerspiegelt. In Abbildung 5.2 sind beispielhaft die beiden Symmetriespezies ( $A$  und  $E$ ) ein Rotationsübergangs des *s-trans*-Konformers dargestellt. Die Feinaufspaltung der meisten gemessenen Signale ist in der gleichen Größenordnung.

Mit der CAM-Methode in XIAM und der PAM-Methode in der CALPGM konnten mithilfe der Vorhersage eine Zuordnung der gemessenen Frequenzen zu den Rotationsübergängen mit entsprechenden Quantenzahlen erfolgen. So wurden insgesamt 208 Feinkomponenten für das *s-trans* Konformer und 90 Feinkomponenten für das *s-cis* Konformer zugeordnet und nach Anpassungsrechnungen des jeweiligen Modell-Hamiltonians konnten die gemessenen Signallagen mit experimenteller Genauigkeit reproduziert werden. Die so angepassten Parameter sind für beide Konformere in Tabelle 5.2 zusammengefasst.





**Abbildung 5.2:** Die Feinaufspaltung des  $10_{19} \leftarrow 9_{18}$  ( $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J'_{K'_a, K'_c}$ ) Übergangs des *s-trans*-Konformers vom Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat. Die Feinaufspaltung beträgt 93 kHz. Die farbigen Linien kennzeichnen die einzelnen Doppler-Komponenten.

**Tabelle 5.2:** Experimentelle Rotations-, Torsions-, und Rotations-Torsions-Parameter (Watson's S Reduktion in der  $I^r$ -Repräsentation) für das *s-cis* und *s-trans* Konformer vom Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat im vibratorischen Grundzustand [109].

Parameter	Einheit	XIAM		CALPGM	
		<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
$A_0$ <sup>a</sup>	/MHz	2706,9015(46)	2185,058 27(36)	2706,908(13)	2185,0599(18)
$B_0$	/MHz	864,889 537(76)	1023,300 31(17)	864,888 24(27)	1023,298 47(54)
$C_0$	/MHz	746,532 895(64)	803,520 287(95)	746,534 20(23)	803,521 77(28)
$\Delta_0$ <sup>b</sup>	/u Å <sup>2</sup>	-94,059 82(33)	-96,204 09(12)	-94,061 43(94)	-96,205 97(39)
$D_J$ <sup>c</sup>	/kHz	0,042 84(17)	0,131 52(81)	-0,042 61(24)	0,1294(22)
$D_{JK}$	/kHz	1,1014(15)	1,2937(60)	-1,1018(41)	1,297(17)
$D_K$	/kHz	-1,03(61)	-1,175(12)	-	-1,157(36)
$d_1$	/Hz	-4,031(79)	-18,94(38)	-3,99(25)	-17,6(10)
$d_2$	/Hz	6,029(91)	23,15(50)	5,90(18)	23,6(14)
$\delta$ <sup>d</sup>	/°	156,80(12)	24,01(16)	155,86	22,99
$V_3$	/cm <sup>-1</sup>	389,309(81)	363,116(94)	384	365
$F_0$	/GHz	158,5	157,18	$D_a$ / MHz -6,7547(41)	-7,1827(39)
$ \rho $		0,016	0,013	$D_a^J$ / kHz -	0,783(76)
$\sigma$ <sup>f</sup>	/kHz	3,08	3,94	2,5	1,8
$N$ <sup>g</sup>		208	90	208	90

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des Moleküls im vibratorischen Grundzustand.

<sup>b</sup> Aus den Rotationskonstanten abgeleiteter Inertialdefekt im vibratorischen Grundzustand.

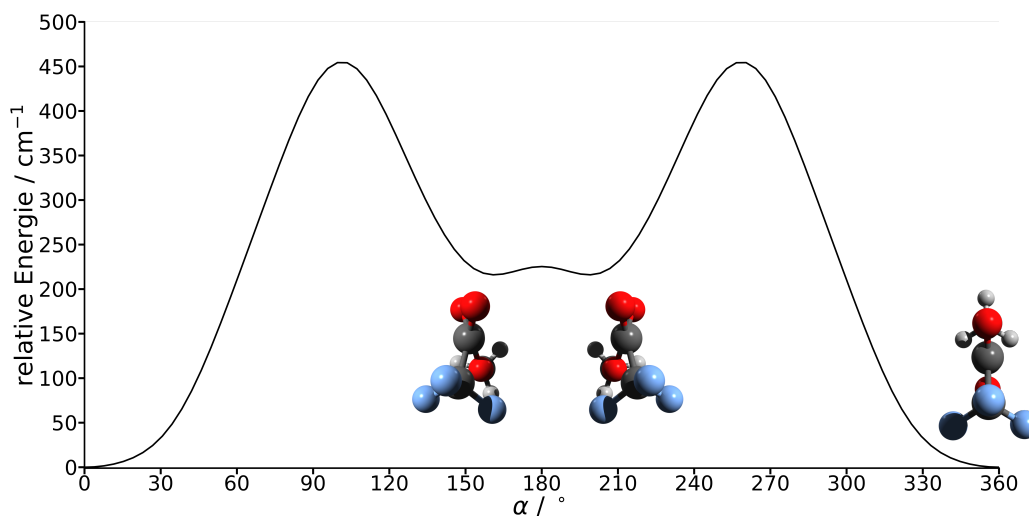
<sup>c</sup> Quartische Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in Watson's S-Reduktion ( $I^r$  Repräsentation).

<sup>d</sup> Barriere der internen Rotation der CH<sub>3</sub>-Gruppe.

<sup>e</sup> Winkel zwischen der internen Rotorachse und der *a*-Achse des Trägheitshauptachsensystem.

<sup>f</sup> Standardabweichung der Anpassungsrechnung.

<sup>g</sup> Anzahl der zugeordneten Signale.



**Abbildung 5.3:** Berechnete Potentialhyperfläche entlang des OCCO-Diederwinkels  $\alpha$ , auf dem B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ-Niveau, mit den beiden lokalen Minima des *s-cis*-Konformers. Die Barriere zwischen diesen beiden Minima beträgt  $\approx 12 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Vergleich zwischen Experiment und quantenchemischer Vorhersage zeigt eine gute Übereinstimmung. Dies gilt nicht nur für die Rotationskonstanten, sondern auch die berechneten Barrierehöhen  $V_3$  der Methylgruppen. Die vorhergesagte  $C_s$ -Symmetrie für das *s-trans* Konformer und die  $C_1$ -Symmetrie des *s-cis* Konformers lassen sich direkt mit den Rotationskonstanten / Trägheitsmomenten der entsprechenden Spezies überprüfen. Mit dem von Robert Bohn [116] abgeleiteten Inkrementsystem für Moleküle mit  $C_s$ -Symmetrie, die einen oder mehrere  $CX_3$ -Rotoren enthält, kann  $P_{cc}/\Delta$  abgeschätzt werden. Das Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat besitzt einen  $CF_3$ - und einen  $CH_3$ -Gruppe, welche einen Beitrag zur Massenverteilung außerhalb der *ab*-Symmetrieebene des Moleküls und somit zu  $P_{cc}$  von ungefähr  $45 \text{ u \AA}^2$  bzw.  $1,6 \text{ u \AA}^2$  liefern. Daher müssten die Inertialdefekte der beiden Konformere vom Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat, bei Vorliegen einer Spiegelebene, einen Wert von circa  $-93,2 \text{ u \AA}^2$  haben. Dies trifft für beide Konformere zu, sodass die quantenchemische Vorhersage für das *s-cis*-Konformer genauer hinterfragt werden muss: Hierfür wurde eine Abtastrechnung des OCCO-Diederwinkels durchgeführt in der zwei energetisch äquivalente Minima des *s-cis*-Konformers, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, erkennbar sind. Das Ergebnis einer harmonischen Schwingungsanalyse beschreibt als energetisch niedrigste Schwingungsmode eine Inversionsbewegung von einem Minimum in das andere, sodass die mittlere Struktur im experimentell untersuchten Schwingungsgrundzustand eine  $C_s$ -Symmetrie aufweist.

## 5.2 Acetoncyanhydrin

### 5.2.1 Einleitung

Cyanhydrine sind eine Substanzklasse, bei denen sich eine Nitrilgruppe und eine Hydroxylgruppe am gleichen Kohlenstoffatom befinden, und werden indem unter 1,2-Addition von Cyanwasserstoff an ein Keton oder Aldehyd gebildet. Aufgrund dessen sind diese Substanzen sehr instabil und äußerst giftig, da einerseits die Cyanidgruppe eine gute Abgangsgruppe darstellt und gleichzeitig die Bildung des Cyanwasserstoffs entropisch begünstigt wird.

Der einfachste Vertreter ist das Glycolnitril (Formaldehydcyanhydrin), welches aus Formaldehyd gebildet wird, und bereits im Weltraum 2019 detektiert worden ist [117]. Daraus begründet sich die Annahme, das auch höhere Homologen des Formaldehydcyanhydrin im interstellaren Raum gebildet werden können. Dabei sind vor allem (pro-)chirale stickstoffhaltige Moleküle interessant, da diese Aufschluss über den Ursprung des Lebens geben sollen. Ein solcher Vertreter ist das prochirale Acetoncyanhydrin, welches durch die Addition von Cyanwasserstoff an Aceton gebildet werden kann. Diese Eigenschaft macht auch eine Suche im interstellaren Raum interessant, da die Edukte im interstellaren Raum bereits gefunden worden sind [118–122].

Eine wichtige Anwendung des Acetoncyanhydrins ist z. B. die Synthese von *iso*-Hydroxybuttersäureamid durch Hydrolyse des Acetoncyanhydrins, welches wiederum zu anderen Produkten, wie *iso*-Hydroxybuttersäure umgesetzt werden kann. In der Industrie dient es als Grundbaustein für die Herstellung von Insektiziden, Pharmazeutika und von Methacrylsäuremethylester (MMA) [123], welches wiederum ein wichtiges Edukt in der Polymerchemie ist. Acetoncyanhydrin ist, wie alle Cyanhydrine, eine sehr reaktive Spezies, und zerfällt leicht wieder in seine Bestandteile Aceton und Cyanwasserstoff, wodurch auch dessen akute Toxizität begründet ist.

Das Molekül wurde mikrowellenspektroskopisch erstmals 1977 von Lister und Lowe untersucht [124]. Dabei wurden ausschließlich *a*-Typ Übergänge Quantenzahlen zugeordnet und in eine Anpassungsrechnung einbezogen. Mithilfe der Behandlung als starrer Rotator wurden so die Rotationskonstanten  $A_0 = 4748,4$  MHz,  $B_0 = 2830,83$  MHz und  $C_0 = 2762,99$  MHz erhalten. Weiterhin wurde durch einen Vergleich mit Inertialdefekten ähnlicher Moleküle auf eine *gauche*-Stellung der OH-Gruppe geschlossen. Aufgrund der damaligen technischen Limitierungen des Auflösungsvermögens konnten Fein- und Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums von Acetoncyanhydrin nicht aufgelöst oder analysiert werden. Um diese Lücke zu schließen, wurde das Molekül im Rahmen dieser Arbeit mit resonatorbasierter Fourier-Transform Mikrowellenspektroskopie und ihrer

notwendigen hohen spektralen Auflösung untersucht, um die ausgeprägte interne Dynamik im Rotationsspektrum aufzudecken und zu beschreiben.

## 5.2.2 Experimentelles

Alle Messungen erfolgten mit einem Fourier-Transform-Mikrowellen Spektrometer mit koaxial orientierter Molekularstrahl-Resonatoranordnung (COBRA) [125] im Bereich von 5,5 bis 23 GHz. Das Acetoncyanhydrin wurde dabei nicht weiter erhitzt, da einerseits der Dampfdruck bei Raumtemperatur ausreichend ist, und andererseits um die Zersetzung der Substanz in Aceton und Cyanwasserstoff nicht weiter zu beschleunigen. Als Trägergase für die adiabatische Überschallexpansion wurden Neon und Helium verwendet, bei einem Stagnationsdruck von etwa 1 bar.

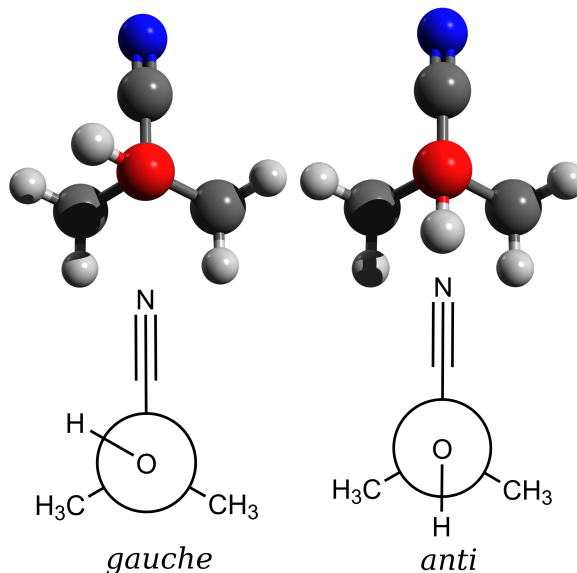
## 5.2.3 Vorhersage des Spektrums

Vor der inertialen Vorhersage der Rotations-Torsions-Parameter auf der Basis quantenchemischer Rechnungen wurden ähnliche Moleküle zur Abschätzung von Konformation und Barrierehöhen der großamplitudigen Bewegungen herangezogen. Die von Lister und Lowe geschlossene *gauche*-Stellung der OH-Gruppe zeigt sich auch in Untersuchungen anderer Alkohole: Ethanol, Propanol, Propargylalkohol, Benzylalkohol, Methoxymethanol und Allylalkohol und einiger Derivate [126–138]. In diesen Fällen zeigte sich, dass die *gauche*-Stellung gegenüber der *anti*-Stellung, siehe Abbildung 5.4 energetisch bevorzugt ist, obwohl dies der chemischen Intuition widerspricht, da in der *anti*-Stellung die sterischen Wechselwirkungen am geringsten sein sollten.

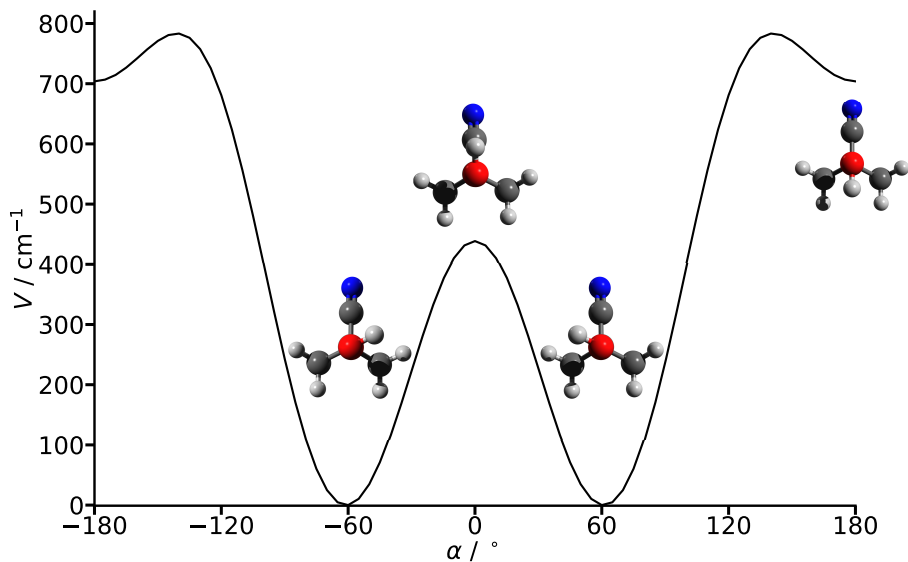
Eine Feinaufspaltung der Rotationsübergänge durch interne Rotation der Methylgruppen im Schwingungsgrundzustand erscheint in Analogie zum Acetaldehydcyanhydrin, welches sich nur durch die Substitution eine Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom unterscheidet, mit  $V_3 = 1310 \text{ cm}^{-1}$  vernachlässigbar. Obschon  $V_3$  bei gesättigten Alkoholen mit steigender Methylgruppensubstitution abnimmt, ist zu erwarten, dass die Barriere so hoch liegt, dass die Aufspaltungen der Rotationsübergänge auch bei der hohen Auflösungsgrenze des eingesetzten Spektrometers minimal sind.

Neben der großamplitudigen Bewegung der Methylgruppen, kann auch die Torsionsbewegung der OH-Gruppe zwischen äquivalenten *gauche*-Positionen für zusätzliche Aufspaltungen im Rotationsspektrum führen. Dieses Phänomen wurde auch bei den in Tabelle 5.4 zusammengefassten Alkoholen experimentell beobachtet. In diesem Falle können sehr große Aufspaltungen der einzelnen Übergänge, in Tunnelkomponenten, auftreten. Die für die Vorhersage dieser Signalaufspaltungen im Spektrum notwendige

Energieniveaueaufspaltung des Schwingungsgrundzustandes in  $0^+$  und  $0^-$  Komponenten kann nicht direkt durch quantenchemische Abtastrechnungen erhalten werden.



**Abbildung 5.4:** Gleichgewichtsstrukturen der beiden Konformere *gauche* und *anti* des Acetoncyanhydrins, sowie ihre Newman-Projektionen. (Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, grau: Wasserstoff, blau: Stickstoff)



**Abbildung 5.5:** Berechnete Potentialhyperfläche entlang des CCOH-Diederwinkels  $\alpha$ , auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ-Niveau. Die wichtigsten Rotamere sind mit Blick auf die C-O-Bindung dargestellt. Die Barriere zwischen beiden *gauche*-Konformeren beträgt  $\approx 440 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 5.3:** Vorhersage der molekularen Parameter beider Konformere, *gauche* und *trans*, von Acetoncyanhydrin auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ-Niveau. Die Indices  $\alpha$  und  $\beta$  repräsentieren die beiden Methylgruppen.

Parameter	Einheit	<i>gauche</i>	<i>anti</i>
$A_0$ <sup>a</sup>	/ MHz	4726,67	4716,59
$B_0$	/ MHz	2828,84	2830,42
$C_0$	/ MHz	2760,76	2775,90
$D_J$ <sup>b</sup>	/ kHz	0,3182	0,3156
$D_{JK}$	/ kHz	4,3024	4,0432
$D_K$	/ kHz	-3,5157	-3,2378
$d_1$	/ Hz	-6,9102	-5,0884
$d_2$	/ Hz	-1,644	-1,106
$3/2\chi_{aa}$ <sup>c</sup>	/ MHz	-7,205	-7,220
$1/4(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	/ MHz	-0,1008	-0,1233
$\chi_{ab}$	/ MHz	-0,0222	0,0
$\chi_{ac}$	/ MHz	0,0131	-0,167
$\chi_{bc}$	/ MHz	0,0349	0,0
$V_{3,\alpha}(\text{CH}_3)$ <sup>d</sup>	/ $\text{cm}^{-1}$	1262	1255
$s_\alpha(\text{CH}_3)$ <sup>e</sup>		103,3	102,7
$V_{3,\beta}(\text{CH}_3)$	/ $\text{cm}^{-1}$	1143	1255
$s_\beta(\text{CH}_3)$		93,6	102,7
$ \mu_a $ <sup>f</sup>	/ D	3,1	4,8
$ \mu_b $	/ D	1,2	0,0
$ \mu_c $	/ D	0,7	1,5
$E$ <sup>g</sup>	/ $\text{kJ/mol}^{-1}$	0	7,55

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des Moleküls im vibratorischen Grundzustand.

<sup>b</sup> Quartische Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in Watson's S-Reduktion ( $I^r$  Repräsentation).

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungstensorelemente im Trägheitshauptachsensystem des jeweiligen Konformers.

<sup>d</sup> Vorhergesagte  $V_3$  Potentialbarriere aus einer relaxierten Abtastrechnung.

<sup>e</sup> Reduzierte Barriere des Methylrotators.

<sup>f</sup> Elektrische Dipolmomentkomponenten im Trägheitshauptachsensystem.

<sup>g</sup> Relative, nullpunktskorrigierte Energie bezüglich des energetisch günstigeren *gauche*-Konformers.

Über diese Abschätzungen hinausgehend wurden quantenchemische Optimierungen und anharmonische Frequenzanalysen der beiden möglichen Konformere auf dem B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Niveau mit dem Programm Gaussian 16 durchgeführt. Zusätzlich wurden die Barrieren der internen Methylgruppenrotation und der OH-Torsion mittels relaxierter Abtastrechnungen des OCCH- bzw. CCOH-Winkels (in Abbildung 5.5 für die OH-Torsion gezeigt) durchgeführt. Die zur Vorhersage des Rotations-

spektrums benötigten Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Die berechneten Barrierehöhen  $V_3$ , die zugehörigen reduzierten Barrieren  $s$  und  $|\rho|$  sowie explizite Vorhersagen der Aufspaltungen durch interne Rotation der Methylgruppen mit XIAM zeigen, dass die Feinaufspaltung im untersuchten Frequenzbereich unterhalb vom Auflösungsvermögen des Spektrometers liegt. Durch die OH-Torsion im Acetoncyanhydrin erfolgt eine Aufspaltung des vibratorischen Grundzustandes in die beiden Unterniveaus  $0^+$  und  $0^-$ . Aufgrund der Auswahlregeln für  $b$ -Typ Übergänge, die zwischen  $0^+$  und  $0^-$  erfolgen, resultiert eine große Aufspaltung von  $2\Delta E$ , während die  $a$ - und  $c$ -Typ Übergänge kleinere Aufspaltungen durch Coriolis-Kopplung der Unterzustände zeigen. Zur Bestimmung von  $\Delta E$  wurden aus Literaturwerten der in Tabelle 5.4 aufgelisteten Alkohole mit den zugehörigen Barrierehöhen  $V$  in einen empirischen Zusammenhang gebracht. Eine lineare Regression nach Auftragung der Daten entsprechend Abbildung 5.6 liefert:

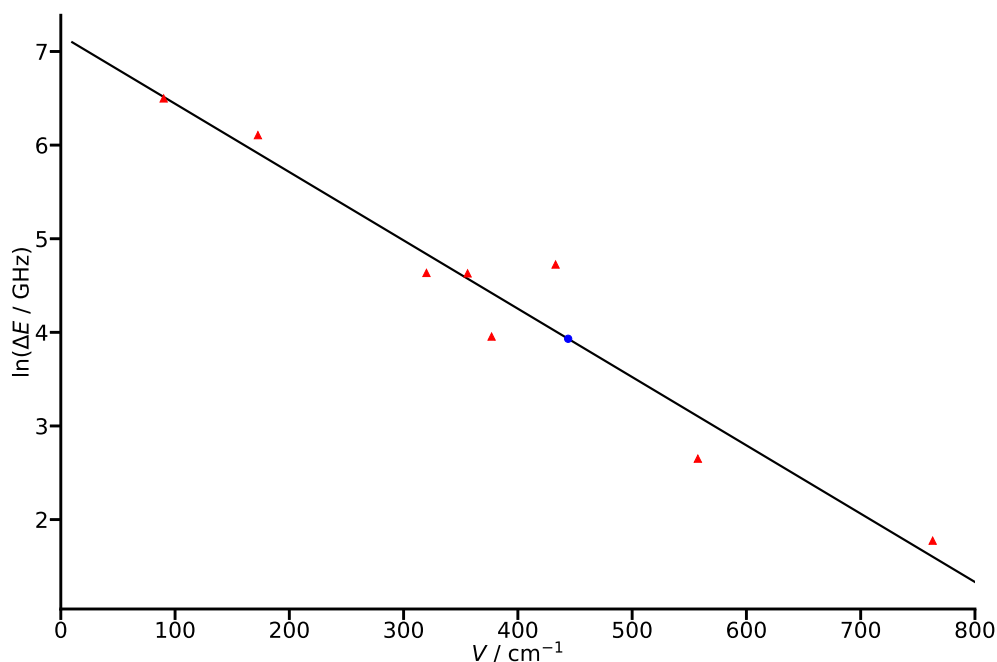
$$\ln(\Delta E/\text{GHz}) = -0.007298301 \cdot (V/\text{cm}^{-1}) + 7.171727 \quad (5.1)$$

Mit dem berechneten Wert der Barriere für das Acetoncyanhydrin von  $\approx 444 \text{ cm}^{-1}$  konnte  $\Delta E$  mit 50,972 GHz abgeschätzt werden.

**Tabelle 5.4:** Experimentell bestimmter  $\Delta E$ -Parameter und die entsprechende Barrierehöhe der großamplitudigen Hydroxylgruppen-Torsionsbewegung zwischen den äquivalenten *gauche*-Formen bei Alkoholen [110].

Molekül	$V / \text{cm}^{-1}$	$\Delta E / \text{GHz}$
Propargylalkohol [139]	90	644
Methylhydroperoxid [140]	173	449
<i>äquatorial</i> -1-Methylcyclohexanol [132]	320	103
<i>axial</i> -1-Methylcyclohexanol [132]	356	103
<i>äquatorial</i> -Cyclohexanol [135]	377	52
<i>syn</i> -Allylalkohol [131]	558	14
<i>gauche</i> -2,2,2-Trifluormethanol [138]	763	6
Formaldehydcyanhydrin [141]	433	113
Acetoncyanhydrin	444	51



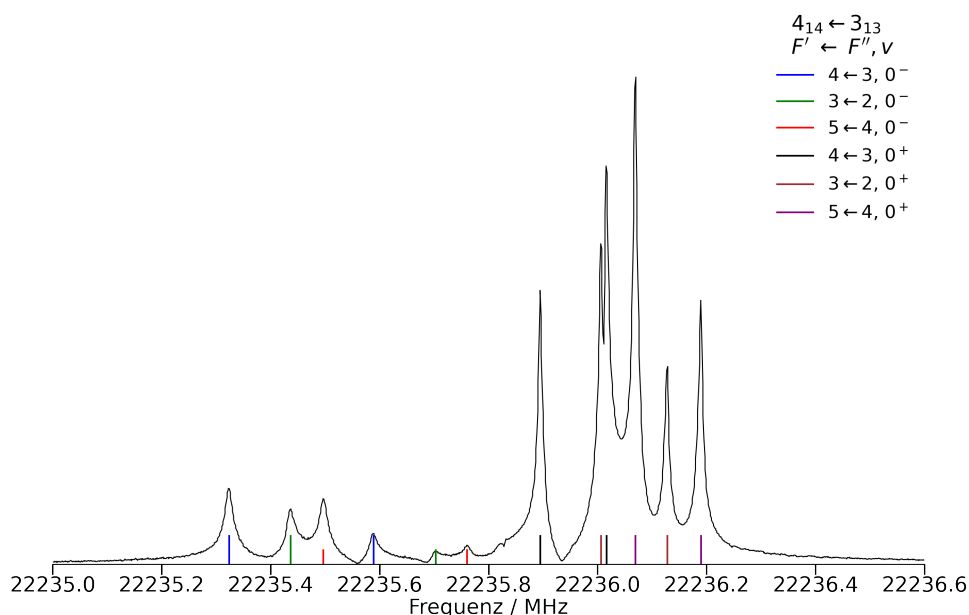


**Abbildung 5.6:** Logarithmische Auftragung der experimentell ermittelten Energiedifferenz  $\Delta E$ , zwischen den Schwingungszuständen  $0^+$  und  $0^-$ , gegen die Barriere  $V$  der OH-Torsion von Alkoholen und Modellierung des linearen Zusammenhangs. Der blaue Kreis zeigt den mithilfe der Regression berechneten Wert für das Acetoncyanhydrin. ( $\Delta E \approx 51$  GHz für eine berechnete Barriere von  $V = 444$   $\text{cm}^{-1}$ ).

## 5.2.4 Ergebnisse

Zuerst erfolgte die Zuordnung der Hyperfeinstruktur, hervorgerufen durch das Quadrupolmoment des  $^{14}\text{N}$ -Kerns, da entsprechende Aufspaltungen kleiner waren als solche, welche durch Coriolis-Kopplung der Unterniveaus des vibratorischen Grundzustandes hervorgerufen wurden. Da sich bei der Zuordnung zunächst nur auf  $a$ -Typ Übergänge beschränkt wurde, deren Signallagen durch die Anpassung der Rotationskonstanten aus der Vorarbeit von Lister und Lowe bekannt waren, konnten diese direkt nachgemessen werden. Durch die geringe Wechselwirkung von Coriolis-Kopplung und Quadrupolkopplung war eine Abgrenzung der Aufspaltungsmuster leicht möglich; praktisch stellten die beiden hyperfeinaufgespaltenen Coriolis-Komponenten häufig Spiegelbilder voneinander dar, sodass die beschriebene schrittweise Zuordnung problemlos möglich war. Ein auf diese Weise doppelt aufgespaltenen Rotationsübergang mit seiner Fein- und Hyperfeinstruktur ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Nach dieser ersten Zuordnung konnten schwächere

*a*-Typ und *c*-Typ Übergänge erfolgreich aufgefunden und in die Anpassungsrechnung einbezogen werden. Dies war bei den *b*-Typ Übergängen nicht möglich, da große Aufspaltungen in der Größenordnung von  $2 \cdot \Delta E \approx 100$  GHz den Frequenzbereich des eingesetzten Spektrometers weit überschreiten. Somit war eine Bestimmung des Parameters  $\Delta E$  nur indirekt über die Feinaufspaltungen der *a*- und *c*-Typ Signale möglich, welche neben den Coriolis-Kopplungskonstanten auch maßgeblich von  $\Delta E$  abhängen. Insgesamt konnten so 170 Hyperfeinkomponenten des Acetoncyanhydrins zugeordnet und einer Anpassungsrechnung auf experimenteller Genauigkeit unter Zuhilfenahme von Verzerrungsparametern unterworfen werden. Alle so bestimmten Parameter sind in Abbildung 5.7 zusammengefasst. Das *anti*-Konformer konnte trotz seines großen Dipolmoments, wegen der geringen Population im gekühlten Molekularstrahl, nicht nachgewiesen werden. Anhand des vorhergesagten Energieunterschiedes von  $\approx 7,6$  kJ mol<sup>-1</sup> lässt sich ein Besetzungsverhältnis entsprechend der Boltzmann-Verteilung von  $N_{anti}/N_{gauche} = 2,3\%$  erwarten.



**Abbildung 5.7:** Fein- und Hyperfeinaufspaltung des  $4_{14} \leftarrow 3_{13}$  ( $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J_{K'_a, K'_c}$ ) Übergangs des *gauche*-Konformers von Acetoncyanhydrin. Die ermittelten Dopplerkomponenten der einzelnen Coriolis-Komponenten sind mit der gleichen Farbe dargestellt.

**Tabelle 5.5:** Experimentelle Rotations-, Torsions- und Rotations-Torsionsparameter vom *gauche*-Konformer des Acetoncyanhydrins aus Anpassungsrechnung mit CALPGM [110]. Die Außerdiagonalelemente des Kernquadrupolkopplungstensors wurden für die Anpassungsrechnung auf den Werten der quantenmechanischen Vorhersage festgehalten.

Parameter	Einheit	Wert
$A_0$ <sup>a</sup>	/ MHz	4777,457 53(49)
$B_0$	/ MHz	2830,836 66(14)
$C_0$	/ MHz	2762,937 02(13)
$D_J$ <sup>b</sup>	/ kHz	0,2888(21)
$D_{JK}$	/ kHz	4,590(20)
$D_K$	/ kHz	-3,84(10)
$d_1$	/ kHz	-0,0102(26)
$d_2$	/ kHz	-0,0158(13)
$1.5\chi_{aa}$ <sup>c</sup>	/ MHz	-6,477 31(73)
$0.25(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	/ MHz	-0,079 18(28)
$\Delta E$ <sup>d</sup>	/ GHz	49,868(310)
$F_{bc}$ <sup>e</sup>	/ MHz	3,426(24)
$F_{ac}$	/ MHz	-24,048(85)
$E_J$ <sup>f</sup>	/ MHz	0,027 661(45)
$E_K$	/ MHz	-0,046 35(11)
$E_2$	/ MHz	-0,034 161(24)
$N$ <sup>g</sup>		170
$\sigma$ <sup>h</sup>	/ kHz	1,35

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des Moleküls im vibratorischen Grundzustand.

<sup>b</sup> Quartische Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in Watson's S-Reduktion ( $I^r$  Repräsentation).

<sup>c</sup> Quadrupolkopplungstensorelemente im Trägheitshauptachsensystem des Konformers.

<sup>d</sup> Energiedifferenz zwischen dem  $0^+$  und  $0^-$  Niveau.

<sup>e</sup> Corioliskopplungsparameter.

<sup>f</sup> Zentrifugalverzerrungskoeffizienten von  $\Delta E$ .

<sup>g</sup> Anzahl der zugeordneten Hyperfeinkomponenten.

<sup>h</sup> Standardabweichung der Anpassungsrechnung.

Die Bestimmung erster Rotationskonstanten von Lister und Lowe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den hier gefundenen Ergebnissen. Die Abweichungen der ermittelten Rotationskonstanten lassen sich durch explizite Berücksichtigung der Fein- und Hyperfeinstruktur in die Analyse erklären, da durch die Vernachlässigung dieser breiten Signalaufspaltungen die Präzision der Messmethode verloren geht und diese Messfehler in Modellparametern des starren Rotators absorbiert werden. Die Abweichung zwischen dem experimentellen und dem abgeschätzten Wert von  $\Delta E$  von 1,5 % zeigt Konsistenz,

sodass dieser empirische Zusammenhang für die Abschätzung von  $\Delta E$  auch bei zukünftigen Untersuchungen großamplitudiger Bewegungen von Hydroxylgruppen anwendbar sein sollte. Dennoch ist die Untersuchung des Moleküls in einem größeren Frequenzbereich wünschenswert, um durch die direkte Beobachtung von *b*-Typ-Übergängen und damit von  $\Delta E$  den angepassten Wert abzusichern.

Neben dem Zahlenwert von  $\Delta E$  ist auch der Vergleich zu anderen Alkoholen, in denen ein entsprechender Tunnelprozess auftritt, interessant. Es ist leicht ersichtlich, dass die Barriere der OH-Torsion mit steigender sterischer Hinderung zunimmt. Im gleichen Maße nimmt mit steigender Barriere die Aufspaltung der Rotationsübergänge im Spektrum ab. Am deutlichsten zeigt sich dieses Phänomen im Propargylalkohol, welches eine quasi freie interne Rotation der Hydroxylgruppe aufgrund fehlender sterischer Hinderung zeigt. Mit seinen zwei Methylgruppen in der Nachbarschaft zur Hydroxylgruppe, ist die chemische Umgebung des Acetoncyanhydrins den Cyclohexanol-Spezies aus Tabelle 5.4 am ähnlichsten. Dieses spiegelt sich in den ermittelten  $\Delta E$  Werten und den berechneten Barrierehöhen des Acetoncyanhydrins und des Cyclohexanols wider. Stärker ausgeprägt ist dieser Effekt nur bei *syn*-Allylalkohol und im *gauche*-2,2,2-Trifluoromethanol.

## 5.3 Acetylacetylen

### 5.3.1 Einleitung

Das Molekül Acetylacetylen oder auch Acetylethin, Methylethynylketon und 3-Butin-2-on, ist eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung, die aufgrund ihres prochiralen Charakters als Edukt für verschiedene enantioselektive Reaktionen interessant ist. Dabei stehen besonders die enantioselektiven Synthesen verschiedener Heterozyklen im Vordergrund [142, 143]. Darüber hinaus erscheint es aufgrund der geringen Molekülgröße und atomaren Zusammensetzung aus vergleichsweise häufig im interstellaren Medium vorhandenen chemischen Elementen möglich, ein präbiotischer astrochemischer Präkursor zu sein. Das Vorhandensein möglicher Edukte, wie Acetyl- und Ethynylradikale, im interstellaren Raum unterstützt diese Hypothese [119–121, 144–149]. Darüber hinaus ist das Molekül wegen seines aktiven Methylrotors von astrophysikalischem Interesse, da bislang nur wenige Moleküle mit interner Methylrotation detektiert wurden. Das Intensitätsverhältnis zwischen unterschiedlichen Torsionszuständen lässt eine Bestimmung der Temperatur in Molekülwolken zu. Auch könnte der Nachweis die Anwesenheit von Acetylacetylen Hinweise auf sauerstoffreichere Gebiete geben, da dieser als Carbonylquelle für die Bildung essentiell ist.

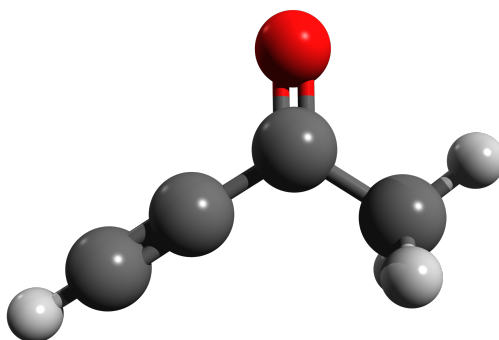
Überdies ist die spektroskopische Charakterisierung von Acetylacetylen für die Bestimmung und Einordnung von Hinderungspotentialen der Methylgruppen in einfachen Acetylspezies von grundsätzlichem Interesse. Das Molekül wurde in den 1960er Jahren durch Stiefvater und Sheridan erstmals und bisher einmalig rotationsspektroskopisch untersucht [150, 151]. Dabei wurden die Symmetriespezies der internen Rotation separat mit zwei Sätzen von Rotationskonstanten behandelt und die Barrierenhöhe  $V_3$  durch Analyse der Frequenzaufspaltungen im Schwingungsgrundzustand als  $375(21) \text{ cm}^{-1}$  erhalten. Für einen globalen Fit des Schwingungsgrundzustandes wurde das Rotationspektrum des Moleküls erneut gemessen und mithilfe der Programme XIAM, ERHAM und CALPGM und unterschiedlichen Modell-Hamilton-Operatoren analysiert.

### 5.3.2 Experimentelles

Wegen bekannter Signallagen wurden Einzelmessungen im Frequenzbereich von 6,5 bis 26,5 GHz, wiederum mit dem COBRA-Spektrometer durchgeführt. Das untersuchte Acetylacetylen, erworben von Sigma Aldrich, wurde dabei ohne weitere Aufreinigung zur Messung eingesetzt. Aufgrund des ausreichenden Dampfdrucks der Flüssigkeit war Heizen nicht erforderlich. Für die Überschall-expansion des Molekularstrahls wurde Argon bei einem Stagnationsdruck von einem bar genutzt.

### 5.3.3 Ergebnisse

Die bisher einzige rotationsspektroskopische Untersuchung des Acetylacetylens erfolgte durch Stiefvater und Sheridan im Jahre 1963, bei der die Rotationskonstanten im vibratorischen Grundzustand getrennt für die Symmetriespezies  $A$  und  $E$  sowie die Parameter  $V_3$ ,  $F$  und  $\delta$  für die Beschreibung der internen Rotation der Methylgruppe bestimmt wurden. Die Rotationskonstante des internen Rotors  $F$  und der Winkel  $\delta$  wurden im Rahmen einer quantenchemischen Berechnung evaluiert, da die berechneten Strukturen meist eine gute Vorhersage der Aufspaltungsmuster ermöglichen. Dabei wurde aufgrund der vorliegenden Konjugation im Molekül nur ein Konformer mit  $C_s$ -Symmetrie betrachtet, welches in Abbildung 5.8 dargestellt ist. Diese Parameter, die für die Vorhersage des Rotationspektrums mit XIAM genutzt wurden, sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.



**Abbildung 5.8:** Molekülstruktur des Acetylacetylens, Blick auf die  $ab$ -Ebene im Trägheitshauptachsensystem. (Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, rot: Sauerstoff, grau: Wasserstoff)

Bei der Messung der einzelnen Rotationsübergangsfrequenzen traten vor allem bei einigen  $A$ -Spezies-Übergängen zusätzliche Aufspaltungen auf, wie in Abbildung 5.9 beispielhaft für den  $4_{13} \rightarrow 3_{22}$ -Übergang gezeigt. Als Ursache konnten Kopplungen der Wasserstoffkernspins mit der Gesamtrotation des Moleküls und Spin-Spin-Kopplung, mithilfe quantenchemischer Rechnungen und Vorhersagen der entsprechenden Aufspaltungsmuster ausgeschlossen werden. Diese liegen unterhalb der Auflösungsgrenze des Spektrometers und können daher nur eine Linienverbreiterung hervorrufen. Coriolis-Kopplungen mit schwingungsangeregten Zuständen sind eine mögliche Erklärung, die aber aufgrund der effizienten Abkühlung bei adiabatischer Expansion mithilfe des verwendeten Spektrometers nicht weiter untersucht werden können.

Insgesamt konnten 77 Feinkomponenten, 39  $A$ -Spezies und 38  $E$ -Spezies, zugeordnet

**Tabelle 5.6:** Molekulare Parameter des Acetylacetylens aus der mikrowellenspektroskopischen Untersuchung von Stiefvater [150, 151]. Die Parameter für die Vorhersage der Feinstruktur durch interne Rotation ( $F$  und  $\delta$ ) wurden aus einer Geometrieoptimierung auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Niveau berechnet.

Parameter	Einheit	Wert
$A_0(A)$ <sup>a</sup>	/ MHz	10 257,68(5)
$B_0(A)$	/ MHz	4030,94(10)
$C_0(A)$	/ MHz	2941,56(5)
$A_0(E)$	/ MHz	10 256,66(5)
$B_0(E)$	/ MHz	4029,80(10)
$C_0(E)$	/ MHz	2941,56(5)
$V_3$ <sup>b</sup>	/ cm-1	375(21)
$F$ <sup>c</sup>	/ GHz	165,29
$s$ <sup>d</sup>		30,2
$\delta$ <sup>e</sup>	/ °	124
$\mu_a$ <sup>f</sup>	/ D	1,2
$\mu_b$	/ D	2,4
$\mu_c$	/ D	0

<sup>a</sup> Rotationskonstanten des Moleküls im vibratorischen Grundzustand für die Symmetriespezies  $A$  und  $E$ .

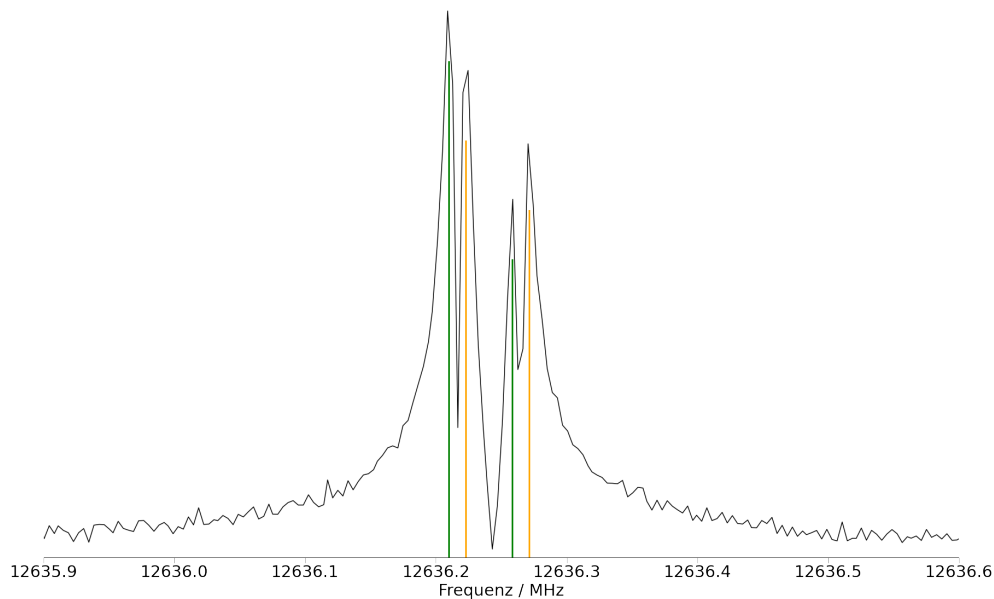
<sup>b</sup> Höhe der Barriere des internen Methylrotators.

<sup>c</sup> Abgeschätzte Rotationskonstante des internen Methylrotors.

<sup>d</sup> Reduzierte Barriere des internen Methylrotors.

<sup>e</sup> Winkel zwischen der internen Rotorachse und der  $a$  Hauptträgheitsachse des Moleküls.

<sup>f</sup> Abgeschätzte Komponenten des permanenten elektrischen Dipolmoments.



**Abbildung 5.9:** Der  $4_{13} \leftarrow 3_{22}$  ( $J'_{K'_a, K'_c} \leftarrow J''_{K''_a, K''_c}$ ) Übergang des Acetylacetylens. Dieser und einige weitere *A*-Spezies-Übergänge zeigen diese zusätzliche Aufspaltung. (Die grüne und orange Linien kennzeichnen die einzelnen Doppler-Komponenten; die entsprechende Übergangsfrequenz entspricht dem arithmetischen Mittel der Doppler-Komponenten.)

werden. Die Anpassungsrechnungen wurden mit den internen Rotationsprogrammen XIAM, ERHAM und der CALPGM durchgeführt. Obschon die Barriere der internen Rotation verhältnismäßig hoch ist, waren bei allen Anpassungsrechnungen zusätzliche Terme gegenüber dem Modell-Hamiltonian des halbstarren Rotators mit einem internen dreizähligen Rotor erforderlich. Bei XIAM und SPFIT wurden Terme mit höherer Ordnung des Drehimpulses analog zur Zentrifugalverzerrung verwendet. Bei ERHAM wurde ein zusätzlicher Tunnelparameter genutzt, der eine Linearkombination der Rotationskonstanten  $B$  und  $C$  für die *E* Spezies anpasst. Alle erhaltenen Rotations-Torsionsparameter sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die Bestimmung der Barrierenhöhe  $V_3$  mit ERHAM und SPFIT war nur indirekt über die Anwendung des Störansatzes von Herschbach und der Berechnung über die reduzierten Barrieren möglich.

Die über die Anpassungsrechnungen erhaltenen Parameter zeigen eine gute Übereinstimmung untereinander und können daher auch zur Vorhersage von Rotationsübergängen bei höheren Frequenzbereichen verwendet werden. Analog zum Me-



**Tabelle 5.7:** Experimentelle spektroskopische Parameter von Acetylacetylen mit den Programmen CALPGM, XIAM und ERHAM [67].

Parameter	Einheit	CALPGM	XIAM	ERHAM
$A_0$	/ MHz	10 256,9856(12)	10 257,021 35(45)	10 256,983 18(33)
$B_0$	/ MHz	4030,046 35(38)	4030,088 51(15)	4030,014 12(13)
$C_0$	/ MHz	2941,628 68(36)	2941,545 88(15)	2941,625 62(12)
$D_J$	/ kHz	0,2641(48)	0,2641(17)	0,2679(22)
$D_{JK}$	/ kHz	21,032(22)	20,6990(87)	20,667(14)
$D_K$	/ kHz	-8,855(83)	-8,552(31)	-8,454(33)
$d_1$	/ kHz	-0,2012(33)	-0,2159(12)	-0,2221(12)
$d_2$	/ kHz	-0,2230(12)	-0,207 06(42)	-0,204 10(42)
$D_a$	/ MHz	-21,515(18)	-	-
$D_a^J$	/ MHz	0,0156(26)	-	-
$D_a^K$	/ MHz	0,0606(66)	-	-
$D_a^{JJ}$	/ kHz	-0,363(41)	-	-
$D_b$	/ MHz	-13,43(20)	-	-
$D_b^J$	/ MHz	-0,0556(40)	-	-
$D_{\pi 2J}$	/ MHz	-	107,9(34)	-
$D_{\pi 2K}$	/ kHz	-	-1,717(12)	-
$\epsilon_1$	/ MHz	-	-	-168,748(50)
$\left(\frac{B+C}{2}\right)_1$	/ kHz	-	-	-1,576(42)
$V_3$	/ $\text{cm}^{-1}$	372	370,131(11)	361
$s$		29,98	29,84	29,94
$P_{cc}$	/ $\text{u}\text{\AA}^2$	1,436 49(4)	1,432 85(1)	1,436 42(1)
$F$	/ GHz	-	165,29	160,661(31)
$ \rho $		-	0,0397	0,041 254(10)
$\delta$	/ $^\circ$	121,7	121,076(4)	121,643(4)
$\beta$	/ $^\circ$	-	146,9	147,479(4)
$N$		77	77	77
$\sigma$	/ kHz	9,7	2,4	3,7/2,9

thyl-3,3,3-trifluorpyruvat spiegelt sich die  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls in den experimentell ermittelten Rotationskonstanten wieder: Für das aus den Rotationskonstanten berechnete planare Moment  $P_{cc}$  gilt näherungsweise der bekannte Wert von  $\approx 1,6 \text{ u \AA}^2$  aufgrund der beiden Wasserstoffatome, die außerhalb der  $ab$ -Ebene liegen. Für das Hauptisotopolog des Acetylacetylen, sowie die  $^{18}\text{O}$ - und D (am terminalen Kohlenstoff) ergeben sich Werte von  $\approx 1,4 \text{ u \AA}^2$ . Auch eine Strukturbestimmung mit zusätzlichen schwingungsspektroskopischen Daten [152] bestätigten die angenommene  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls im vibratorischen Grundzustand.

## 5.4 Allylmethyldisulfid

### 5.4.1 Einleitung

Proteine gehören zu den wichtigsten Bausteinen der belebten Natur, da sie eine enorme strukturelle Vielfalt ermöglichen. Besonders die Tertiärstruktur ist hinsichtlich einer Strukturaufklärung von überragender Bedeutung, da sie die räumliche Organisation, einschließlich Konformation, eines gesamten Proteinmoleküls oder eines anderen Makromoleküls, das aus einer einzigen Kette besteht [153], beschreibt. Bei der Bildung der Tertiärstruktur spielen neben der Aminosäureabfolge der Primärstruktur auch die intramolekularen Wechselwirkungen, also Dispersion, Wasserstoffbrückenbindungen oder Disulfid-Brücken, die entscheidende Rolle. Letztgenannte Wechselwirkung basiert auf der kovalenten Bindung zwischen den Schwefelatomen von zwei Cystein-Seitenketten und ist im Allgemeinen die stärkste der genannten die Tertiärstruktur von Proteinen stabilisierenden Wechselwirkungen. Ein genaueres Verständnis dieser Wechselwirkung ist mit den gängigen Strukturanalysemethoden, NMR-Spektroskopie oder Röntgen- / Neutronenstreuung, nur eingeschränkt möglich, da diese auf dem Vorliegen der Probe in kondensierter Phase oder Lösung angewiesen sind, in der intermolekulare Wechselwirkung die native Struktur immer entscheidend stören können. Es ist in diesem Zusammenhang interessant Modellsysteme zu untersuchen und in der Gasphase präzise zu charakterisieren, um anschließend mit diesen Daten möglichst verlässlich molekuldynamische Methoden für größere Systeme zu entwickeln und zu erweitern. Die rotationspektroskopische Untersuchung im adiabatisch gekühlten Überschallmolekularstrahl unter quasi isolierten Bedingungen bietet eine entsprechende wechselwirkungsfreie Umgebung, die eine solche Untersuchung ermöglicht. Die sehr genaue Strukturbestimmung und darüber hinaus Untersuchung von schwach gebundenen Gasphasen-Komplexen ermöglicht die fundamentalste Charakterisierung und Modellierung dieser intramolekulare Wechselwirkungen im Makromolekül.

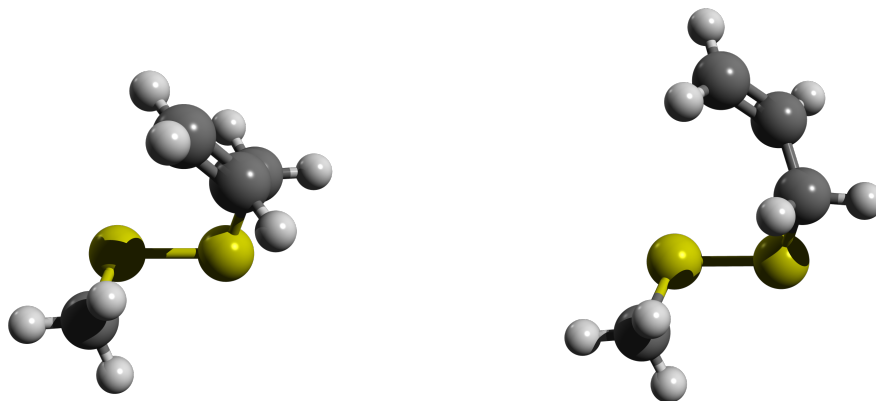
Kürzlich wurde in diesem Zusammenhang eine Arbeit publiziert, bei der das einfachste Modellsystem von verknüpften Seitenkette zweier Cystein-Moleküle (Diethyldisulfid) dessen Komplexe mit Wasser, Formaldehyd und Formamid studiert wurden. [154]. Diese Komplexe weisen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Schwefelatomen des Disulfids auf, die zusätzliche stabilisierende Wechselwirkungen in biologischen Systemen bedeutsam erscheinen lassen.

Zur Erweiterung dieser bisherigen Erkenntnisse das weitere Modellsystem Allylmethyldisulfid und dessen Wasser-Komplex in der Arbeitsgruppe von Gang Feng in Chongqing vermessen und in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Jens-Uwe Grabow an

der Strukturbestimmung und Auswertung der spektralen Feinstruktur gearbeitet [155, 156]. Ziel ist die Untersuchung der Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung an ein asymmetrisch substituiertes Disulfid und die Charakterisierung des Einflusses auf dessen Struktur und interne Dynamik, wobei hier nur auf letzteren Punkt eingegangen werden soll.

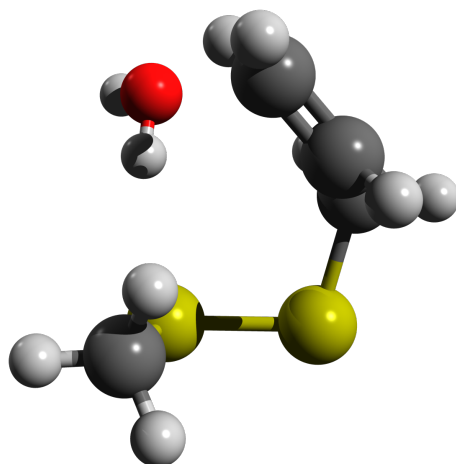
### 5.4.2 Ergebnisse

Die Strukturen der Konformere mit minimaler Energie, welche entsprechend häufig im Molekularstrahl populiert sind, wurden mit dem CREST/xtb Programm [157–159] vorhergesagt. Basierend auf den so erhaltenen Strukturen wurden quantenchemische Optimierungen mit harmonischen Frequenzanalysen auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt und ergaben sieben stabile Konformere. Anhand der Boltzmann-Verteilung und den relativen Energien der Konformere lässt sich abschätzen, dass hauptsächlich die zwei energetisch günstigsten Konformere (in Abbildung 5.10 gezeigt) im Experiment beobachtbar sind.



**Abbildung 5.10:** *Ab-initio* Gleichgewichtsstrukturen der beiden energetisch günstigsten Konformere des Allylmethyldisulfids. (links: Konformer I, rechts: Konformer II; Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, gelb: Schwefel, grau: Wasserstoff)

Zu den gefundenen Konformeren wurden zusätzlich relaxierte Abtastrechnungen der S-S-C-H-Diederwinkels und für die Minimum- und Maximum-Strukturen Einzelpunktrechnungen auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau durchgeführt, um das Hinderungspotential der Methylgruppenrotation vorherzusagen. Dies ist hilfreich um die Feinstruktur der Übergänge im Rotationsspektrum möglichst präzise vorherzusagen und eine



**Abbildung 5.11:** Ab-initio Gleichgewichtsstrukturen des Wasserkomplexes von Konformer 1 des Allylmethyldisulfids. (Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, gelb: Schwefel, grau: Wasserstoff, rot: Sauerstoff)

Signalzuordnung zu vereinfachen. Zuletzt wurden mit der beschriebenen Methode Wasser-Komplexe für die beiden Konformere optimiert, wobei nur derjenige von Konformer 1 experimentell gefunden werden konnte. Dieser zeigt die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum Schwefelatom, welches zur Methylgruppe benachbart ist, wie in Abbildung 5.11 dargestellt. Gemäß der Vorhersage der Spektren mit den Programmen XIAM und ERHAM unter Verwendung quantenchemisch vorhergesagter Rotationskonstanten und Barrierehöhen  $V_3(\text{I}) = 464 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_3(\text{II}) = 534 \text{ cm}^{-1}$  und  $474 \text{ cm}^{-1}$  resultieren im vermessenen Frequenzbereich Aufspaltungen zwischen den Symmetriespezies von zumeist  $\leq 1 \text{ MHz}$ , sodass eine Signalzuordnung zu den Feinkomponenten problemlos möglich war. Bei Anpassungsrechnungen mit den Programmen XIAM und ERHAM konnte dabei experimentelle Genauigkeit erreicht werden. Die entsprechenden reduzierten Barrieren  $s$  und die daraus abgeleiteten  $V_3$ -Werte der untersuchten Spezies sind in den Tabellen 5.8 und 5.9 zusammengefasst. Eine Bestimmung von  $F$  war aus den Anpassungsrechnung nicht möglich, sodass zur Berechnung der Barrierehöhen quantenchemisch vorhergesagte Werte von  $F$  genutzt wurden ( $F(\text{Konformer 1}) = 159,429 \text{ GHz}$ ,  $F(\text{Konformer 2}) = 160,113 \text{ GHz}$  und  $F(\text{Komplex}) = 158,572 \text{ GHz}$ ). Die Übereinstimmung der bestimmten reduzierten Barrieren und daraus abgeleiteten Barrierehöhen zeigt die Eignung der quantenmechanischen und quantenchemischen Auswertungen. Dementsprechend werden diese Daten auch in die in Kapitel 6 beschriebene Validierung einbezogen. Die Barrierehöhen der beiden Konformere unterscheiden sich um circa  $55 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Unterschied lässt sich nicht anhand repulsiv sterischen Wechselwirkungen erklären, da die Allylgruppe im Konformer 2 weiter von der Methylgruppe

entfernt ist als im Konformer 1. Entsprechend beeinflussen komplexe Wechselwirkungen, die Stabilisierung oder Destabilisierung des energetischen Minimums bzw. Maximums. Interessanterweise hat die Wasserstoffbrückenbindung im Wasser-Komplex keinen nennenswerten Einfluss auf die elektronische Struktur des Allylmethyldisulfids und dessen Barriere.

Im Rahmen einer Strukturbestimmung und den dabei erhaltenen Bindungslängen könnte der Einfluss auf das Allylmethyldisulfid durch die Komplexbildung untersucht werden.

**Tabelle 5.8:** Experimentell ermittelte reduzierte Barrierehöhen  $s$  aus Anpassungsrechnungen mit XIAM und ERHAM beider Konformere des Allylmethyldisulfids und des gefundenen Wasserkomplexes.

Spezies	XIAM	ERHAM
Konformer 1	39.01	39.18
Konformer 2	43.39	43.41
Konformer 1 - Wasser	39.19	-

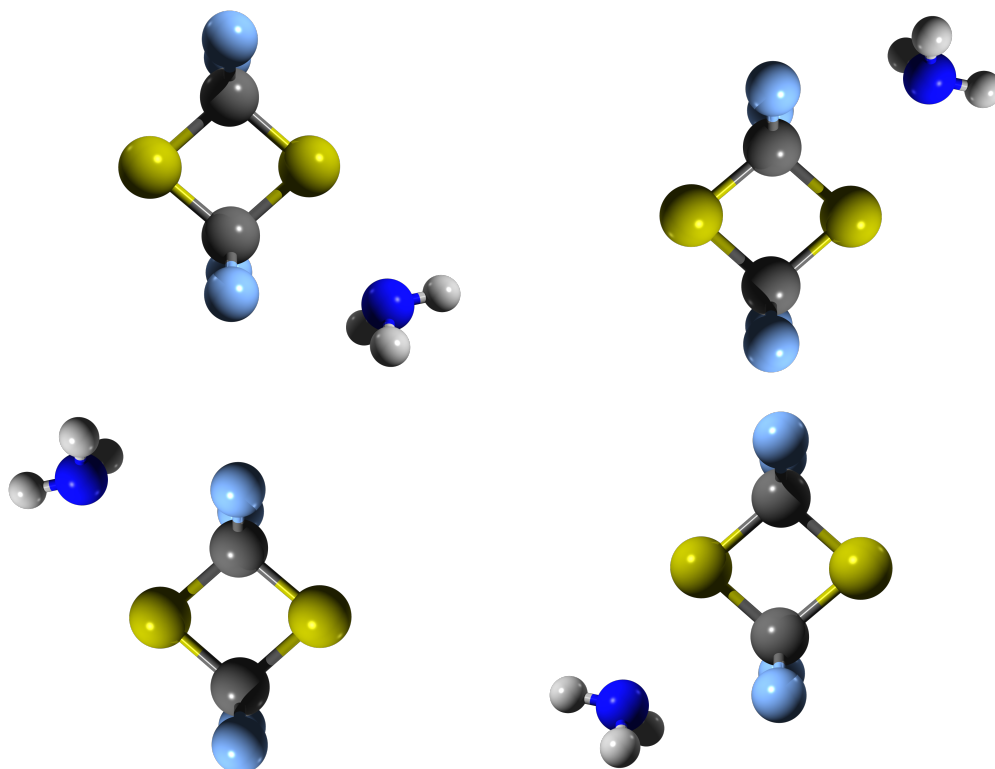
**Tabelle 5.9:** Experimentell ermittelte (XIAM oder ERHAM) und quantenchemisch vorhergesagten Werte (CCSD / aug-cc-pVTZ-Niveau) von  $V_3$  beider Konformere des Allylmethyldisulfids und des gefundenen Wasserkomplexes. Alle Werte angegeben in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$ .

Spezies	XIAM	ERHAM	CCSD
Konformer 1	466.76(25)	469	464
Konformer 2	521.41(53)	521	534
Konformer 1 - Wasser	466.44(54)	-	474

## 5.5 Der 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan···Ammoniak Komplex

### 5.5.1 Einleitung

Die hochauflösende Rotationsspektroskopie ist eine wichtige Methode zur Untersuchung von Gasphasen-Komplexen von Dimeren bis hin zu Clustern. Insbesondere die Strukturaufklärung durch die Analyse verschiedener isotopologer Spezies ist ein bedeutsames Mittel zur Aufklärung intra- und intermolekularer Wechselwirkungen zwischen verschiedensten Komplexbildern. Oft treten bei der Komplexbildung Bindungslängen- oder Bindungswinkeländerungen auf, die im direkten Vergleich mit ähnlichen Komplexen auch unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechenmethoden wertvolle Hinweise zu den vorherrschenden Wechselwirkungen liefern können. Auch lassen sich mittels Rotationsspektroskopie Moleküle untersuchen, die isoliert kein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweisen und damit vielen spektroskopischen Methoden nicht zugänglich sind.



**Abbildung 5.12:** Die vier äquivalenten Ammoniak-Positionen des Komplexes mit 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan.

Ein entsprechendes Beispiel hierfür ist das Molekül 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan, wel-

ches aufgrund seiner Inversionssymmetrie kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt. Es zeichnet sich durch vier äquivalente  $\sigma$ -Löcher aus, die durch die elektronenziehenden  $\text{CF}_2$ -Gruppen hervorgerufen werden. Diese senken die vier anti-bindenden  $\sigma^*(\text{C}-\text{S})$ -Orbitale energetisch ab und erhöhen so die Möglichkeit mit dem freien Elektronenpaar eines Nucleophils, wie Wasser oder Ammoniak, in Wechselwirkung zu treten, wie es beispielhaft in Abbildung 5.12 mit Ammoniak gezeigt. Dieses Phänomen wird als sogenanntes  $\sigma$ -Loch bezeichnet, wobei es bislang vorrangig in Verbindungen untersucht wurde, bei denen ein Halogen mit geringerer Elektronegativität als Fluor, an eine elektronenziehende Gruppe gebunden ist [160, 161].

Es wurden bereits einige 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan Komplexe mikrowellenspektroskopisch untersucht, um Chalkogenbindungen zu anderen Molekülen zu studieren [162–164]. Daher wurde der Komplex zwischen 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan und Ammoniak in Chongqing von der Feng Gruppe vermessen, und in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Grabow in Hannover ausgewertet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde vorrangig die Strukturbestimmung des Komplexes behandelt, da die Struktur direkte Rückschlüsse auf die nicht-kovalenten Wechselwirkung zulässt.

## 5.5.2 Ergebnisse und Strukturbestimmung

Das Rotationsspektrum des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan  $\cdots$  Ammoniak Komplexes zeichnet sich, vergleichbar mit dem Spektrum des Acetoncyanhydrins, durch eine Kombination der Feinstruktur bedingt durch eine großamplitudige Bewegung des Ammoniakmoleküls und der Hyperfeinstruktur durch die Quadrupolkopplung des Stickstoffs aus. Im Unterschied zum Acetoncyanhydrin ist eine nahezu freie Rotation des lediglich dispersiv gebundenen Rotors zu erwarten, wie in den Beispielen [165–175], sodass große spektrale Aufspaltungen zu erwarten wären. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde das dreizählige Hinderungspotential  $V_3$  der internen Rotation des Ammoniaks im Zusammenspiel von relaxierten Abtastrechnungen des C-S-N-H Diederwinkels und Einzelpunktrechnungen der Minima und Maxima auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau zu  $35 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt. Diese erwartete sehr geringe Barriere entspricht Signalaufspaltungen von mehreren GHz zwischen *A* und *E* Symmetriespezies, die mit dem Programm XIAM vorhergesagt wurden. Da sich die *E*-Spezies nur schwer zuordnen lassen, wurde bei der Analyse des Spektrums nur die *A*-Spezies mit dem Modell eines semi-starren Rotator Hamiltonians unter Berücksichtigung der Kernquadrupolkopplung behandelt.

Neben dem Hauptisotopolog wurden auch die fünf Minorisotopologe von  $^{13}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{15}\text{N}$ , in natürlichen Häufigkeit gemessen und die entsprechenden Rotationsübergänge



mit dem Programm SPFIT bis zur experimentellen Genauigkeit ausgewertet. Bei den Anpassungen der Minorisotopologe wurden die quartischen Zentrifugalverzerrungskoeffizienten und die Tensorelemente der Kernquadrupolkopplung auf den für das Hauptisotopolog optimierten Werten fixiert.

Die Rotationskonstanten des vibratorischen Grundzustandes, die daraus berechneten planaren Momente orthogonal zu  $ab$ -Symmetrieebene  $P_{cc}$  und die aus anharmonischen Frequenzanalysen berechneten semi-experimentellen Gleichgewichtsrotationskonstanten sind in Tabelle 5.10 zusammengestellt. Die in  $c$ -Richtung bestimmten planaren Momente zeigen, dass der untersuchte Komplex eine  $C_s$ -Symmetrie aufweist. Entsprechend dem Inkrementsystem nach Bohn liefern die beiden  $CF_2$ -Gruppen einen Beitrag von  $\approx 90 \text{ u \AA}^2$ . Der Beitrag durch die Wasserstoffatome des Ammoniaks hingegen ist aufgrund der quasi freien Rotation vernachlässigbar.

Bei der Strukturbestimmung des Komplexes muss berücksichtigt werden, dass nur die  $A$ -Spezies Übergänge für die Anpassungsrechnungen genutzt wurden. Daher sind die erhaltenen Rotationskonstanten durch die interne Rotation des Ammoniaks „kontaminiert“. Bei der Berechnung der  $r_0$ -Struktur führt dies zu großen Abweichungen, da die kartesischen Koordinaten aller Atome an die verfälschten Trägheitsmomente der Isotopologen angepasst werden.

Bei der Annahme, dass der Einfluss der Isotopensubstitution auf die Barrierenhöhe und die Rotationskonstanten der  $A$ -Spezies vernachlässigbar ist, wird eine Strukturbestimmung auf Basis der Kraitchman-Gleichungen möglich. In diesen sind nur die Differenzen der Trägheitsmomente zwischen dem Haupt- und Nebenisotopologen von Bedeutung. Die so berechneten kartesischen Koordinaten der ausgetauschten Atome und die daraus berechneten Strukturparameter ( $r_s$  und  $r_{s \rightarrow e}^{SE}$ ) sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass vor allem die  $a$ -Koordinate des S2-Atoms und die  $b$ -Koordinate des C3-Atoms am stärksten durch die Schwingungskorrekturen beeinflusst werden, sodass sich die S–C-Bindungslängen und Bindungswinkeln gegenüber der nicht-korrigierten Substitutionsstruktur ändern. Während sich bei der  $r_s$ -Struktur die S–C-Bindungslängen nur unwesentlich unterscheiden ( $\approx 0,02 \text{ \AA}$ ), sind die Unterschiede in der semi-experimentellen Struktur Bindungslängen deutlich erkennbar ( $\approx 0,2 \text{ \AA}$ ). Somit wird der Effekt der Bindungsschwächung durch eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares vom Stickstoff mit dem  $\sigma^*(S-C)$ -Orbital deutlich, welcher in der unkorrigierten Struktur  $r_s$ -Struktur nicht ersichtlich ist.

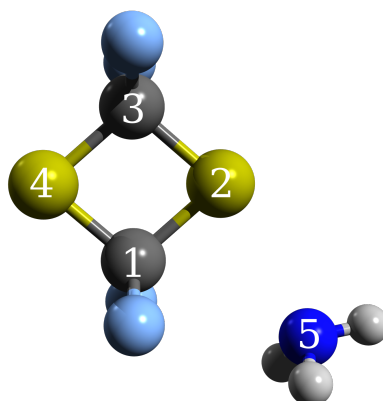
Zwei wichtige Größen zur Charakterisierung der vorgeschlagenen Chalkogenbindung sind die „Bindungslänge“  $r(S2-N5)$  und der „Bindungswinkel“  $A(N5-S2-C3)$ . Die Sum-

**Tabelle 5.10:** Experimentell ermittelte Rotationskonstanten des vibratorischen Grundzustandes und semi-experimentelle Gleichgewichts-Rotationskonstanten des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak Komplexes. Die Nummerierung ist Abbildung 5.13 zu entnehmen [111].

Parameter	Haupt	<sup>13</sup> C1	<sup>13</sup> C3
$A_0$ / MHz	1798,2244(9)	1795,840(4)	1797,52(1)
$B_0$ / MHz	866,733 46(9)	865,9067(2)	863,8149(4)
$C_0$ / MHz	733,632 66(7)	732,631 96(6)	731,4124(1)
$P_{cc,0}$ / u Å <sup>2</sup>	87,628(1)	87,622(1)	87,623(2)
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	1828,0674	1825,71	1827,65
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	878,867 46	877,9307	875,7549
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	746,404 66	745,339 96	744,0814
$P_{cc,e}^{\text{SE}}$ / u Å <sup>2</sup>	87,203	87,204	87,199
	<sup>34</sup> S2	<sup>34</sup> S4	<sup>15</sup> N5
$A_0$ / MHz	1782,764(2)	1774,399(3)	1786,874(4)
$B_0$ / MHz	866,609 07(6)	864,390 29(7)	852,6089(2)
$C_0$ / MHz	730,964 16(5)	727,975 36(6)	721,638 16(5)
$P_{cc,0}$ / u Å <sup>2</sup>	87,631(2)	87,628(1)	87,625(1)
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	1811,775	1803,145	1816,229
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	878,564 07	876,612 29	864,3089
$A_e^{\text{SE}}$ / MHz	743,460 16	740,603 36	733,963 16
$P_{cc,e}^{\text{SE}}$ / u Å <sup>2</sup>	87,204	87,201	87,208

**Tabelle 5.11:** Gegenüberstellung von  $r_s$  und  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  Koordinaten für den 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak Komplex. Die  $c$ -Koordinaten haben aufgrund der angenommenen Planarität den Wert Null für alle untersuchten Isotopologe. Die Nummerierung ist Abbildung 5.13 zu entnehmen.

Atom	$a/\text{Å}$		$b/\text{Å}$	
	$r_s$	$r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$	$r_s$	$r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$
C1	-0,747(2)	-0,784(2)	0,612(3)	0,599(3)
C3	1,405(1)	1,431(1)	-0,334(5)	-0,254(7)
N5	-3,112(1)	-3,116(1)	-1,363(1)	-1,370(2)
S2	-0,206(7)	-0,316(5)	-1,112(2)	-1,123(2)
S4	0,889(2)	0,860(2)	1,386(1)	1,395(1)



**Abbildung 5.13:** Die berechnete Gleichgewichtsstruktur des 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan...Ammoniak Komplex mit der Nummerierung der Atome. (Farbschema: schwarz: Kohlenstoff, türkis: Fluor, grau: Wasserstoff, blau: Stickstoff, gelb: Schwefel)

**Tabelle 5.12:** Strukturparameter der Substitutionsstruktur  $r_s$  und der semi-experimentellen Gleichgewichtsstruktur  $r_s^{\text{SE}}$  für den 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan...Ammoniak Komplex. Die Bindungslänge  $r$  sind in Å und die Bindungswinkel  $A$  in ° gegeben. Die Nummerierung ist Abbildung 5.13 zu entnehmen.

	$r_s$	$r_s^{\text{SE}}$
$r(\text{C1-S2})$	1,806(4)	1,784(4)
$r(\text{S2-N5})$	2,918(8)	2,811(5)
$r(\text{C1-N5})$	3,082(3)	3,052(3)
$r(\text{C3-S2})$	1,788(8)	1,952(6)
$r(\text{C3-S4})$	1,795(6)	1,743(7)
$r(\text{C1-S4})$	1,810(3)	1,827(3)
$r(\text{N5-S4})$	4,855(2)	4,843(2)
$A(\text{C1-S2-C3})$	81,7(3)	78,73(22)
$A(\text{C1-S4-C3})$	81,4(2)	83,27(13)
$A(\text{C3-S4-N5})$	72,20(8)	74,3(1)
$A(\text{C1-S4-N5})$	9,17(9)	8,97(9)
$A(\text{N5-C1-C3})$	116,4(2)	118,8(2)
$A(\text{N5-S2-C3})$	159,2(2)	158,6(2)

**Tabelle 5.13:** Berechnete Donor-Akzeptor Orbital-Wechselwirkungsenergien vom 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak Komplex aus einer NBO-Analyse auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Niveau.

Donor	Akzeptor-Orbital	Energie / kJ/mol
N (Freies Elektronenpaar)	$\sigma^*(\text{C3-S2})$	22,5
N (Freies Elektronenpaar)	$\sigma^*(\text{C1-S4})$	3,5
N (Freies Elektronenpaar)	$\sigma^*(\text{C1-S4})$	2,7

me der van-der-Waals-Radien von Schwefel und Stickstoff beträgt 3,35 Å [176]. Dieser Wert wurde auch beim rein dispersiv gebundenen Ammoniak-Kohlenstoffdisulfid-Komplex gefunden, und kann damit als Grenzwert einer schwachen Wechselwirkung angesehen werden [177]. Das entgegengesetzte Extremum kann im Ammoniak-Schwefeltrioxid-Komplex, mit  $r(\text{S-N})$  1,957(23) Å gefunden werden, da hier der Ladungstransfer die entscheidende Wechselwirkung ist [177]. Im 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan... Ammoniak Komplex liegt die Bindungslänge bei 2,811(5) Å, ein intermediärer Wert, der eher eine schwächere Chalkogenbindung charakterisiert.

Bei einer typischen Wechselwirkung zwischen einem Lewis-basischen Zentrum und einer Verbindung mit  $\sigma$ -Loch, beträgt der ideale Bindungswinkel 180°. Beim hier beobachteten Komplex weicht dieser Winkel  $A(\text{N5-S2-C3})$  mit 159,2° davon ab, welches anhand von einer NBO-Analyse, siehe Tabelle 5.13 erklären lässt: Zusätzlich treten auch schwächere Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem  $\sigma^*(\text{C1-S4})$ -Orbitals auf, was auch die leicht erhöhte Bindungslänge  $r(\text{C1-S4})$  erklärt.

## Kapitel 6

# Validierung quantenchemischer Methoden zur Vorhersage interner Rotationsbarrieren

Form und Höhe des dreizähligen Hinderungspotentials von molekulinternen Methylgruppenrotationen  $V_3$  lassen sich analog zu Atomen mit einem permanenten Kernquadrupolmoment, als intramolekularer Sensor für (stereo)elektronische Effekte auffassen. Auswertung und Vergleich der Barrieren von Methylgruppen lassen somit sogar qualitative Aussagen über die mit der elektronischen Struktur einhergehende molekulare Reaktivität zu. Eine entsprechende Einordnung ist nur auf Basis größerer Mengen experimenteller Daten möglich, um die nötige Aussagekraft zu gewährleisten. Zur experimentellen Bestimmung haben sich die zuvor beschriebenen Methoden etabliert: Bestimmung aus der Analyse thermodynamischer Daten, mittels Schwingungs- oder Rotationsübergängen, mithilfe der Gasphasenelektronenbeugung oder der NMR-Spektroskopie. Mit diesen Methoden wurde die gehinderte Methylgruppenrotation einer Vielzahl unterschiedlicher Moleküle charakterisiert. Die zum Teil deutlich voneinander abweichenden Ergebnisse, lassen sich ohne eine adäquate Einordnung jedoch nicht konsistent interpretieren. Dies zeigt sich illustrativ am Beispiel des 1,1,1-Trichlorethans (Tabelle 6.1). Dabei müssen die Messungen in kondensierter Phase getrennt von Gasphasendaten beurteilt werden, da bei ersteren intermolekulare Wechselwirkungen einen zusätzlich Einfluss auf die interne Rotation haben. Es ist aber deutlich erkennbar, dass sich die ermittelten Barrierehöhen auch in der Gasphase deutlich unterscheiden. Quantenchemische Rechnungen lassen sich hier zur Abschätzung einsetzen, da, wie im weiteren Verlauf der Arbeit umfassend gezeigt wird, eine Vorhersage mit der „richtigen“ Methode (nicht nur) in der richtigen Größenordnung liegt (sondern auch kleine Abweichungen  $\leq 15 \text{ cm}^{-1}$  resultieren können) und so umgekehrt auch eine Validierung divergierender

**Tabelle 6.1:** Mit unterschiedlichen experimentellen Methoden bestimmte Barrierehöhe  $V_3$  von 1,1,1-Trichlorethan.

Analysemethode	Aggregat- zustand	$V_3$ kcal mol <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
Wärmekapazität [178]	g	2.70(35)	944(122)
Wärmekapazität [179]	g	2.84	993
Torsionsschwingung [180]	g	2.91	1018
Torsionsschwingung [181]	g	5.20	1819
Mikrowellenspektroskopie (Feinstruktur) [182]	g	5.1	1784
(Intensitätsmessung) [183]	g	1.74(30)	608(104)
Inelastische Neutronenstreuung [184, 185]	s,l	5.8	2029
Raman-Spektroskopie [186]	s	5.5	1923
Kernmagnetische Resonanz [187]	s	5.7	1994
Relaxierte Rasterung mit Einzelpunktenergiebestimmung	–	5.16	1805

experimenteller Daten oder theoretischer Vorhersagen möglich wird. Gleichsam ermöglichen und vereinfachen zuverlässige Vorhersagen, noch nicht experimentell untersuchter Moleküle, die Analyse des experimentellen Rotationsspektrums deutlich.

Bislang wurden beim Vergleich quantenchemischer Methoden nur kleine Zahlen experimenteller Daten mit berechneten Rotationsbarrieren von Methyl- oder Hydroxygruppen verglichen [188–193]. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit eine als vielversprechend erachtete, jedoch bisher nicht etablierte und nur in Einzelfällen für *ab-initio*-Barriereuntersuchungen verwendete Methode zur Berechnung von  $V_3$  validiert. Zu diesem Zweck werden die aus mikrowellenspektroskopischen Daten ermittelten Barrierehöhen von halogenierten Ethanen, Carbonylverbindungen (Methylester, Ketone, Aldehyde und Acetate) und Methyl(di-)sulfide mit quantenchemischen Vorhersagen verglichen. Für einige ausgewählte Beispiele der verschiedenen Substanzklassen werden Ursachen der Barrierehöhe skizziert. Dabei spielen sogenannte *NBO*-Analysen (*Natural Bond Orbitals* zu deutsch: *Natürliche Bindungorbitale*) [194–199] eine wichtige Rolle, die Aufschluss über intramolekulare (und intermolekulare) Wechselwirkungen geben können. Im Rahmen dieser Meta-Studie wurden zur Vereinfachung der Auswertung zudem kleinere Python-Programme (Version 3.8) entwickelt. Deren Quellcodes sind im Anhang A hinterlegt.

## 6.1 Methodik

Zur Bestimmung der Barrienhöhen war zunächst eine erste Abschätzung der Molekülstrukturen notwendig. Anschließend wurde eine Vielzahl möglicher Konformere eines Moleküls quantenchemisch mit dem Programm Gaussian 16 auf dem B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Niveau [11, 12, 104–107, 200, 201] geometrieoptimiert. Von solchen Molekülen, deren geometrische Vorhersage nicht eindeutig ist, wurde eine Konformeranalyse mit dem CREST/xtb-Paket durchgeführt [157–159]. Mittels mehrerer Meta-Dynamiken und anschließenden Geometrieoptimierungen wurden so die stabilsten Startstrukturen generiert. Die Ausgabe der Strukturen aus dem CREST/xtb-Programm erfolgt als Abfolge der Atomkoordinaten der einzelnen Konformere des Moleküls. Mit dem Programm „Crest2Gaussian.py“ wurden die sogenannten „xyz-Dateien“ zu Eingaben für Gaussian umgewandelt, sodass direkt die Optimierung erfolgen konnte. Die optimierten Strukturen der vorhergesagten Konformere wurden mithilfe des Programms „Uebersicht-Konformere.py“ nach steigender relativer Energie sortiert und eine Zusammenfassung der wichtigsten Parameter (Rotationskonstanten und Dipolmomentkomponenten) erstellt. Die Strukturen, deren Rotationskonstanten am besten mit den experimentell bestimmten Werten übereinstimmten, bildeten die Basis für weitere quantenchemische Untersuchungen. Der nächste Schritt zur Berechnung der Tunnelbarriere ist eine relaxierte Abtastrechnung der internen Methylrotation der ausgewählten Konformere. So konnte einerseits überprüft werden, ob die bereits gefundene Stellung der Methylgruppe das Minimum darstellt, und andererseits eine Struktur gesucht werden, die dem Übergangszustand, d. h. dem Maximum der Potentialkurve, energetisch und geometrisch am nächsten liegt. Aus dieser Struktur wurde anschließend der Übergangszustand quantenchemisch optimiert und zur Überprüfung desselben eine Frequenzanalyse durchgeführt. Lieferte diese Analyse genau eine imaginäre Frequenz, die in Gaussian als negative Frequenz dargestellt wird, ist das Vorliegen des Übergangszustandes bestätigt. Für das Minimum und Maximum der Potentialhyperfläche der internen Methylrotation wurden Einzelpunkt-Rechnungen mithilfe des *Coupled Cluster*-Ansatzes durchgeführt, um durch anschließende Differenzbildung die Barrienhöhe  $V_3$  zu bestimmen. Zusätzlich wurde die aus relaxierten Abtastrechnungen erhaltene Hyperpotentialfläche an ein typisches dreizähliges Potential angepasst. Die berechnete Barriere wurde dann in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben, um den Vergleich mit experimentellen Werten zu vereinheitlichen.

## 6.2 Validierung der Methode am Beispiel der Ethanderivate

Die Barriere des Ethans sowie seiner Derivate wurden seit der Entdeckung der gehinderten Methylrotation intensiv untersucht. Bei der Validierung soll im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur auf die Derivate eingegangen werden, bei denen die Halogenierung ausschließlich an einer Methylgruppe erfolgt. Diese Moleküle wurden bereits quantenchemisch untersucht, wobei die mit dem Coupled-Cluster-Ansatz berechneten Barrieren stark von den Literaturdaten abweichen (bis zu  $\approx 1 \text{ kcal mol}^{-1} \approx 350 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Geometrie der Moleküle wurde zuvor nur mit einer anderen Methode (MP2 DZ-Basissatz / TZ Basissatz für die iodierten Spezies) und der Übergangszustand gar nicht optimiert [192].

Die Ergebnisse der berechneten und experimentellen Barrieren sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die berechneten Barrieren zeigen, mit Ausnahme des Monofluor- und Difluorethans, eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Dabei liegen die Werte ohne störungstheoretische genäherte Triplets (CCSD) näher an den Literaturdaten als bei Berücksichtigung der Triplets (CCSD(**T**)). Die Vorhersagen geben zudem die richtigen Trends bei Mehrfachhalogenierung wieder:  $V_3$  nimmt bei den Fluorethanen mit steigendem Substitutionsgrad ab und bei den anderen Haloethanen zu.

**Tabelle 6.2:** Rotationsspektroskopisch und quantenchemisch ermittelte Barrierehöhen  $V_3$  von Ethan und halogenierter Ethanderivate. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt. Alle Werte angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ . (Für die iodierten Spezies wurde ein 6-311G\*\* Basissatz [202–205] genutzt, da der aug-cc-pVTZ Basissatz in Gaussian nicht verfügbar ist.)

Molekül	Experiment / $\text{cm}^{-1}$	CCSD / $\text{cm}^{-1}$	CCSD(T) / $\text{cm}^{-1}$	
Ethan	1012.25(16)	981	971	[206]
Monofluorethan	1171(2)	1128	1112	[207]
1,1-Difluorethan	1162(3)	1085	1064	[208]
1,1,1-Trifluorethan	1081,5(41) 1063,0(39)	1074	1049	[209]



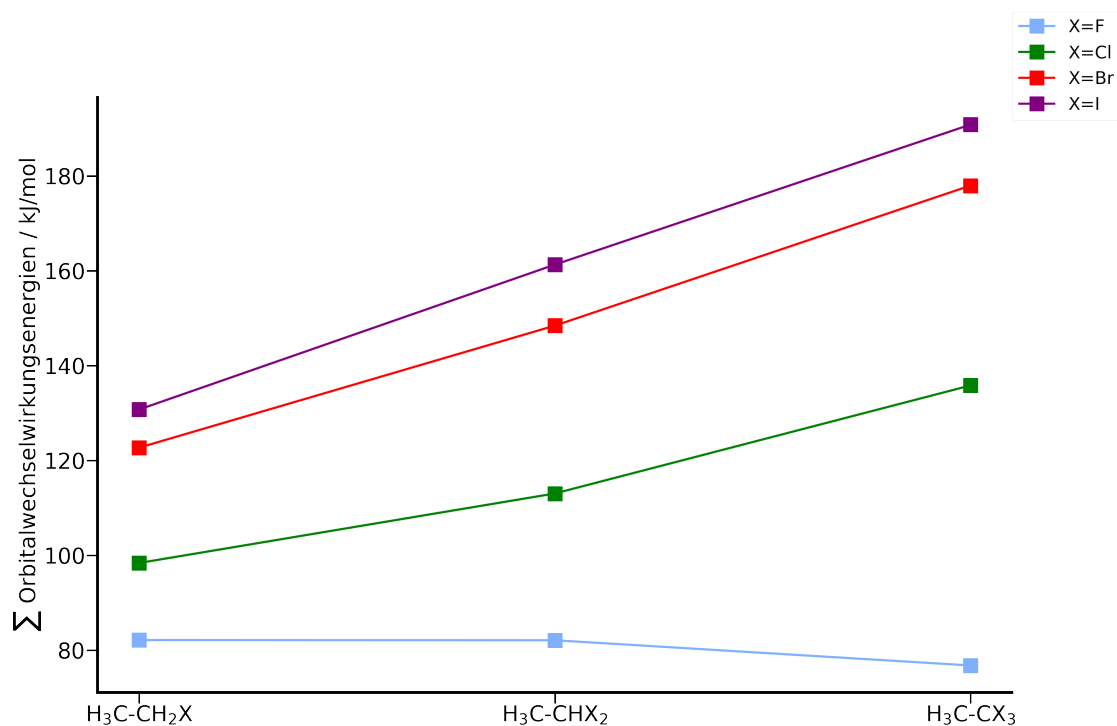
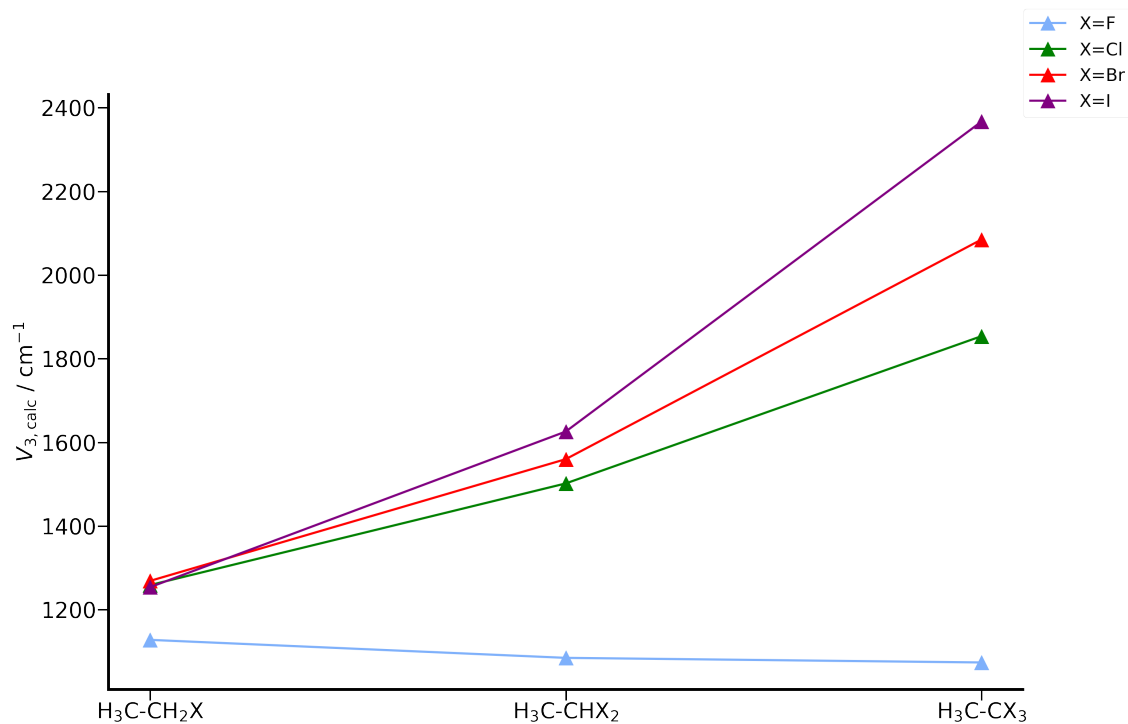
Molekül	Experiment / $\text{cm}^{-1}$	CCSD / $\text{cm}^{-1}$	CCSD(T) / $\text{cm}^{-1}$	
Monochlorethan	1234(3)			
	1257(4)	1259	1243	[210]
	1259(4)			
1,1-Dichlorethan	1490(4)	1502	1473	[211]
1,1,1-Trichlorethan	1784	1854	1805	[212]
Monobromethan	1282(41)	1269	1254	[213]
	1276(40)			
1,1-Dibromethan	-	1560	1530	-
1,1,1-Tribromethan	-	2085	1963	-
Monoiodmethan	1267(53)	1265	1254	[214]
1,1-Diiodmethan	-	1626	1619	-
1,1,1-Triiodmethan	-	2367	2359	-

Eine einfache, chemisch intuitive Begründung der Barriere zur gehinderten internen Rotation ist die sterische (elektrostatisch repulsive) Wechselwirkung der  $\sigma(\text{C-H})$ -Orbitale in der ekliptischen Konformation, die in den meisten organischen Lehrbüchern und jener Forschung vertreten wird [215]. Dieser Ansatz erklärt den Verlauf bei den chlorierten, bromierten und iodierten Spezies, widerspricht aber dem beobachteten Trend der fluorierten Spezies, da hier die Barriere trotz des höheren sterischen Anspruchs des  $\sigma(\text{C-F})$  Orbitals abnimmt. Daher muss eine alternative Methode zur qualitativen Beschreibung genutzt werden, die auf Mullikans Aussage aus dem Jahre 1939 beruht [216]. Bei der entsprechenden Theorie spielt die Hyperkonjugation eine wichtige Rolle, wobei die gestaffelte Konformation durch den Überlapp von  $\sigma(\text{C-H})$ - mit  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbitalen energetisch stark gegenüber der ekliptischen Konformation abgesenkt wird, da die dort vorliegende Geometrie eine Überlappung der Orbitale erschwert [217, 218]. Zur qualitativen Untersuchung dieses Effekts wurden NBO-Rechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau für die einzelnen Haloethane durchgeführt, um die sechs Wechselwirkungsenergien zwischen den bindenden und antibindenden Orbitalen bestimmen und einzuordnen zu kön-

nen. Ein Vergleich mit den experimentellen Barrieren ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Dabei wurden lediglich die sich gegenüberliegenden Paare an Bindungsorbitalen (d.h. Diederwinkel von  $180^\circ$ ) berücksichtigt.

Es zeigen sich übereinstimmende Trends, sodass der Anstieg der Barriere bei Mehrfachsubstitution qualitativ durch die berücksichtigten Wechselwirkungen wiedergegeben werden kann. Durch die sehr schwache Wechselwirkung zwischen den  $\sigma(\text{C-F})$  und  $\sigma^*(\text{C-H})$ -Orbitalen nimmt die Stabilisierung der gestaffelten Konformation ab, sodass eine geringeren Barriere resultiert. Bei den anderen Haloethanen nehmen die Wechselwirkungsenergien und die Barrieren aufgrund der Stabilisierung des energetischen Minimums mit steigendem Substitutionsgrad hingegen zu. Dessen ungeachtet lässt sich so nicht die energetische Ähnlichkeit der Barrieren der monosubstituierten Halogenethanen (außer Fluor) erklären. Auch die marginale Besetzungsänderung der  $\sigma(\text{C-H})$ -Orbitale unter Substitution ( $<0,01 e$ ) kann keine Begründung für die monosubstituierten Ethane geben. Ebenfalls der aus der Halogenierung resultierende größere ionische Charakter der C-C-Bindung liefert keine Erklärung, da dieser zusätzliche Bindungsanteil der Abnahme der Barrierenhöhe bei zunehmendem Fluorgehalt entgegensteht. Letztlich müssen, wie diese Beispiele zeigen, weitere Faktoren, wie die variierende Molekülgeometrie oder sterische Wechselwirkungen, berücksichtigt werden, um ein quantitatives Modell zu erhalten.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die gewählte quantenchemische Methode für die Vorhersage von  $V_3$  gut geeignet ist und der NBO-Ansatz die vorliegenden Trends gut nachvollzieht.



**Abbildung 6.1:** Experimentell ermittelte Barrierehöhen (oben, vgl. Tabelle 6.2) und berechnete Wechselwirkungsenergien von bindenden  $\sigma(\text{C-X})$  und antibindenden ( $\sigma^*(\text{C-X})$ ) Orbitalen (unten) der halogenierten Ethanespezies.

## 6.3 Validierung der quantenchemischen Methode an verschiedenen Acetylspezies

Chemische Verbindungen mit einer Carbonylgruppe sind bekannt für ihre unterschiedliche vom Substitutionsmuster stark abhängige Reaktivität und sind oftmals auch wichtige Bestandteile von Naturstoffen. Ein häufiger Substituent sind Methylgruppen (insgesamt wird diese Carbonyl-Methyl-Struktureinheit als Acetyl-Gruppe bezeichnet), die eine gehinderte Rotation zeigen und einer (mikrowellen-)spektroskopischen Charakterisierung zugänglich sind. Bisherige quantenchemische Vorhersagen der Barrierenhöhen lieferten nur eine ungefähre Größenordnung, sodass eine Validierung der beschriebenen quantenchemischen Methode mit literaturbekannten Acetylspezies (Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride) und Acetaten durchgeführt wurde. Die entsprechenden Daten sind in den Tabellen 6.4 und 6.5 aufgelistet und in den Abbildungen 6.2 und 6.3 aufgetragen.

**Tabelle 6.4:** Experimentell und quantenchemisch ermittelte Barrierenhöhen  $V_3$  literaturbekannter Acetylspezies. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt. Für die mit \* markierten Moleküle erfolgten die Einzelpunktrechnungen mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz. Das Iodatome im Acetyliodid wurde mit dem 6-311G\*\* Basissatz [202–205] behandelt. Alle Werte angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
Peroxoessigsäure [219]	85	64	76,70(45)
<i>syn</i> -Thioessigsäure [220]	43	91	77,81940(64)
Essigsäure-(Wasser) <sub>2</sub> [221]	86	118	118,482(2)
Essigsäure-Wasser [221]	100	135	138,396(5)
Essigsäure [222]	124	164	170,177502(3)
Methyl-Neopentyl-Keton [223]	124	172	174,11(27)
4-Methyl-4-mercaptopentan-2-on [224]	145	185	178,9706(19)
Hexan-2-on Konformer 3 [225]	137	185	182,2581(27)
Methyl-Ethyl-Keton [226]	130	183	183,1702(89)
Octan-2-on $C_s$ [227]	134	187	185,3490(81)
Heptan-2-on $C_s$ [228]	133	187	185,666(14)

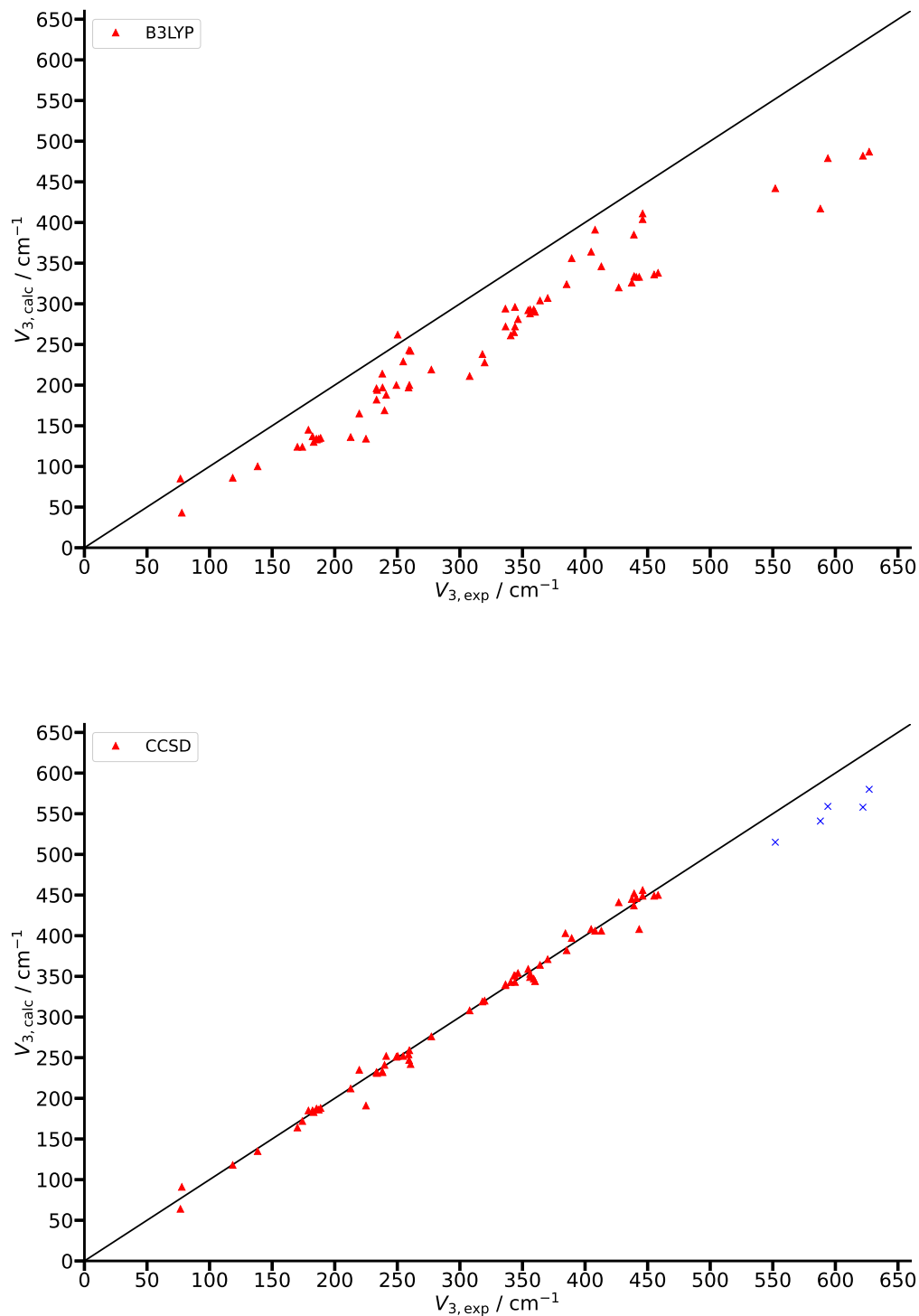
Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
Hexan-2-on $C_s$ [225]	134	186	187,2303(14)
Pentan-2-on $C_s$ [229]	135	188	188,6959(54)
<i>cis</i> -2-Acetyl-5-methylfuran [230]	136	212	212,71(30)
Schwefel-Essigsäure-Anhydrid-Wasser [231]	165	235	219,598(21)
Allylacetone [232]	134	191	224,95(95)
Octan-2-on $C_1$ [227]	196	232	233,340(28)
Heptan-2-on $C_1$ [228]	182	232	233,418(32)
Hexan-2-on Konformer 2 [225]	194	231	233,911(12)
Methyl-Benzyl-Keton [233]	197	231	238(1)
Pentan-2-on $C_1$ [229]	197	232	238,192(22)
<i>syn</i> -2-Acetylfuran [234]	169	241	239,780(13)
Schwefel-Essigsäure-Anhydrid [235]	188	252	241,093(30)
Aceton [60]	200	251	249,232
Methyl- <i>iso</i> -Butyl-Keton [61]	262	252	250,3(19)
Ameisen-Essigsäure-Anhydrid [236]	229	252	254,711(38)
Aceton-Ne [237]	197	254	259(5)
Trifluoracetone [238]	243	247	259,4(3)
Aceton-Ar [239]	200	259	259,63(9)
Difluoroacetone [62]	242	242	260,6(13)
<i>trans</i> -Methylglyoxal [240]	219	276	277,18(12)
<i>trans</i> -2-Acetyl-5-methylfuran [230]	211	308	307,78(59)
Diacetyl Wasser „ <i>cis</i> “ [241]	238	319	318(2)
<i>anti</i> -2-Acetylfuran [234]	228	320	319,777(12)
Brenztraubensäure [57]	294	339	336,358(50)
Zingeron* [242]	272	340	336,474(81)
$\beta$ -Ionon Konformer 3* [243]	261	343	340,6(3)

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
$\beta$ -Ionon Konformer 1* [243]	265	351	343,27(5)
<i>s-cis</i> -Benzalacetone [244]	272	343	344,00(32)
Diacetyl Wasser „ <i>trans</i> “ [241]	296	351	344(2)
3-Hexin-2-on [245]	281	354	346,4(5)
<i>anti</i> -Thioessigsäure [220]	292	359	354,56(35)
$\alpha$ -Ionon Konformer 5* [243]	288	349	356(2)
<i>cis</i> -Acetylisocyanat [246]	293	353	356,1(53)
$\alpha$ -Ionon Konformer 3* [243]	293	347	359(2)
$\alpha$ -Ionon Konformer 1* [243]	290	344	360,04(8)
Acetylfluorid [67]	304	364	364(1)
Acetylacetylen [67]	307	371	370,131(11)
Brenztraubensäure-Wasser [247]	-	403	384,3(6)/384,9(6)
<i>s-cis</i> -Methyl-Vinyl-Keton [248]	324	382	385,28(30)
Methylpyruvat Acetyl [249]	356	397	389,3(7)
Acetylcyanid [58]	364	408	404,867(90)
Acetaldehyd [250]	391	406	407,59768(20)
Methyl Cyclopropyl Keton [251]	346	406	413(7)
$\beta$ -Ionon Konformer 2* [243]	320	441	426,9(2)
$\beta$ -Ionon Konformer 4* [243]	326	445	437,3(3)
Acetylchlorid [67]	385	437	439(2)
$\alpha$ -Ionon Konformer 2*[243]	334	452	439,2(3)
$\alpha$ -Ionon Konformer 6*[243]	333	446	441(3)
<i>s-trans</i> -Methyl-Vinyl-Keton [248]	333	408	443,236(78)
Acetylbromid [67]	411	456	446(1)
Acetyliodid [67]	404	449	447(2)
$\alpha$ -Ionon Konformer 4* [243]	336	449	455,2(6)

---

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
<i>s-trans</i> -Benzalaceton [244]	338	450	458,31(30)
<i>s-cis</i> -4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon [252]	442	515	552,0(16)
Acetophenon-Wasser* [253]	417	541	588(5)
4-Methylacetophenon [254]	479	559	594(24)
<i>s-trans</i> -4-Hydroxy-3-methoxyacetophenon [252]	482	558	622(11)
Acetophenone* [253]	487	580	627(3)

---

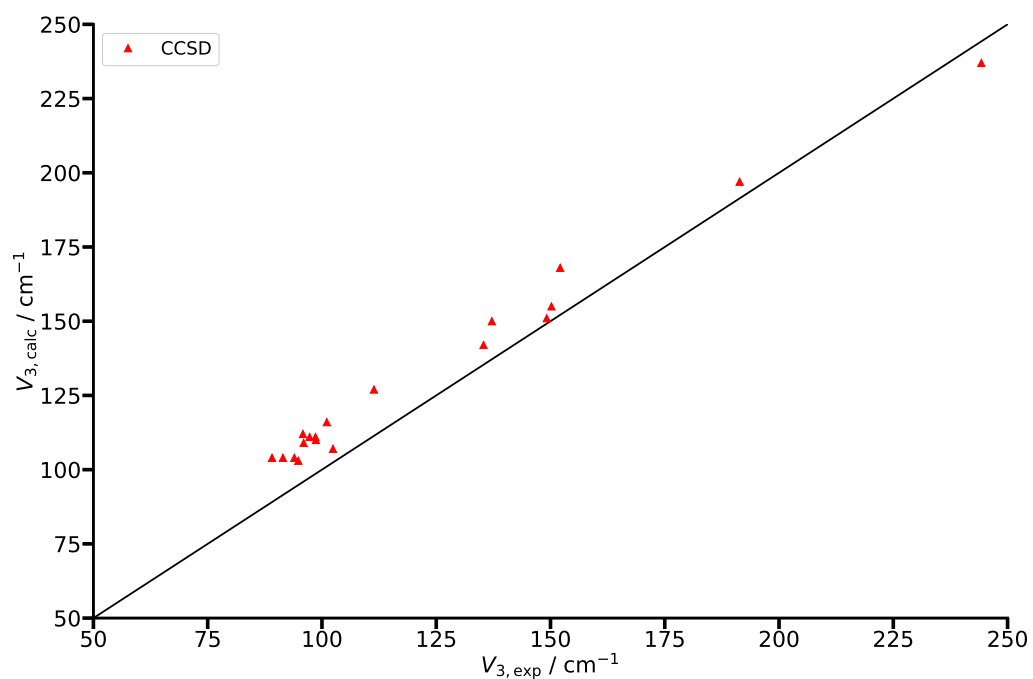
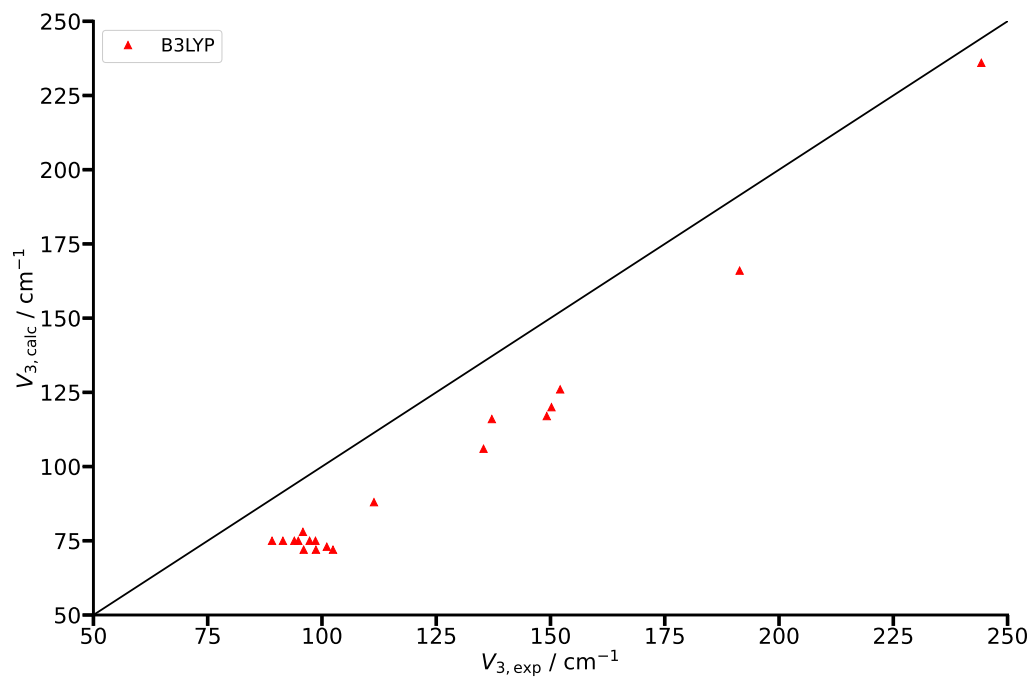


**Abbildung 6.2:** Auftragung quantenchemisch berechneter gegen experimentelle Barrierehöhen der Acetylspezies. Die Berechnungen erfolgten auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP-Funktional und dem Coupled Cluster-Niveau (CCSD).



**Tabelle 6.5:** Experimentell und quantenchemisch ermittelte Barrierehöhen literaturbekannter Acetate. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt. Für die mit \* markierten Moleküle wurden die Einzelpunktrechnungen mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz durchgeführt. Alle Werte angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
Hexylacetat aPaaa* [255]	75	104	89,075(21)
Pentylacetat aPaa* [256]	75	104	91,459(40)
Isopentylacetat* [257]	75	104	93,953(14)
Butylacetat aPa* [258]	75	103	94,8219(80)
Butylacetat PPa [258]	78	112	95,837(29)
Butylacetat aaa [258]	72	109	96,00(12)
Propylacetat trans $C_1$ [259]	75	111	97,3015(56)
Allylacetat $C_1$ [81]	75	111	98,58(15)
Pentylacetat aaaa* [256]	72	110	98,6768(25)
<i>trans</i> -Ethylacetat [260]	73	116	101,06(23)
Methylacetat [261]	72	107	102,413(20)
<i>tert</i> -Butylacetat $C_s$ [262]	88	127	111,380(20)
Isopropenylacetat [263]	106	142	135,3498(38)
Phenylacetate [264]	116	150	137,17(13)
<i>E</i> -Butadienylacetat [265]	117	151	149,1822(20)
<i>Z</i> -Butadienylacetat [265]	120	155	150,2128(48)
<i>trans</i> -Vinylacetat [266]	126	168	152,117(39)
Acetylsalicylsäure Konformer 2* [267]	166	197	191,38(14)
Acetylsalicylsäure Konformer 1* [267]	236	237	244,26(23)

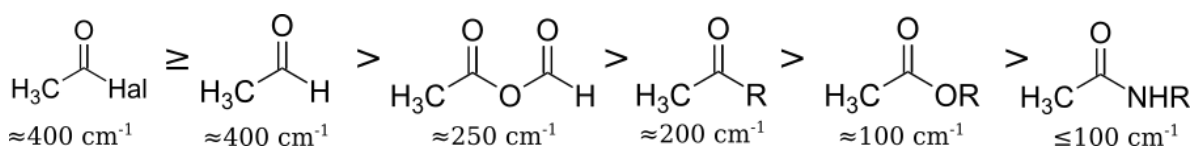


**Abbildung 6.3:** Auftragung quantenchemisch berechneter gegen experimentelle Barrierehöhen der Acetate. Die Berechnungen erfolgten auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP-Funktional und dem Coupled Cluster-Niveau (CCSD).

Bei den untersuchten Acetylspezies zeigt sich, dass die berechneten Barrieren auf dem Coupled Cluster Niveau die experimentellen Daten der Acetylspezies besser reproduzieren als die einfache Anpassung der Hyperpotentialfläche auf dem B3LYP-Niveau, welche die Barriere stark unterschätzen. Hier konnte analog zur Berechnung von Schwingungsspektren, der empirischer Korrekturfaktor 1.245 ermittelt werden. Dieser gibt die experimentellen Daten mit einer mittleren absoluten Abweichung von  $30\text{ cm}^{-1}$  wieder. Sogar Moleküle mit starker Kopplung der Methylgruppen mit anderen großamplitudigen Bewegungen wie der internen Rotation eines weiteren Methylrotors, wie z. B. bei Aceton und dessen Edelgaskomplexen oder anderen dispersiv gebundenen Komplexen liefern die Einzelpunktrechnungen gute Ergebnisse. Dennoch ist zu erwähnen, dass die Bestimmung von  $V_3$  bei Molekülen mit aromatischen Resten schlechtere Ergebnisse liefert, was wahrscheinlich auf den merklichen  $V_6$ -Anteil des Potentials zurückzuführen ist, der bei der Auswertung der experimentellen Spektren zumeist vernachlässigt wurde.

Bei den Acetaten lässt sich eine ähnliche Leistungsfähigkeit der Rechnungen erkennen: B3LYP unterschätzt auch hier alle Barrieren (Skalierungsfaktor: 1.202) während die Einzelpunktberechnungen mit CCSD die Barrieren geringfügig überschätzen (Skalierungsfaktor: 0.942). Gegenüber den übrigen Acetylspezies werden die aromatischen Moleküle besser beschrieben.

Die gefundenen  $V_3$ -Werte lassen sich aus den Literaturdaten auch weitere Zusammenhänge knüpfen. Als erstes lässt sich aus den Daten ableiten, dass sich die Barriere durch Beeinflussung der Carbonylgruppe verringert. Deutlich wird dies anhand der Gasphasenkomplexe mit Wasser, da bei diesen die Barriere im Gegensatz zu den „ungestörten“ Molekülen um einige  $10\text{ cm}^{-1}$  abnimmt. Ebenfalls lässt sich dieses Phänomen anhand der Barrieren der einzelnen Stoffklassen der Acetylspezies, die in Abbildung 6.4 zusammengestellt sind, zeigen.



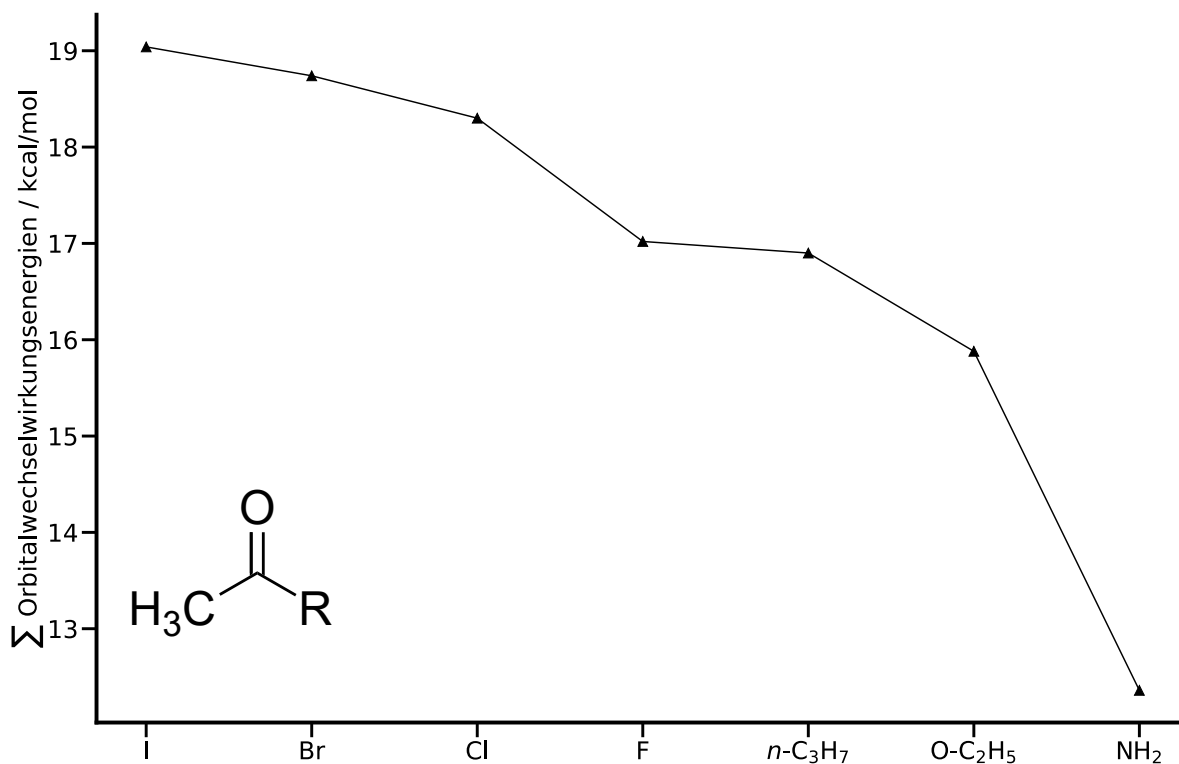
**Abbildung 6.4:** Einteilung von Acetylspezies / Carbonsäurederivaten anhand ihrer Barrierrhöhe  $V_3$ .

Die Barriere der Methylgruppe nimmt mit steigender Konjugation zwischen Carbonylgruppe und dem derivat-spezifischen Rest ab. Dies zeigt sich beispielsweise am Unterschied beider Extrema Acetyliodid (keine Konjugation) und Acetamid (Amid-Konjugation) deutlich, die eine Barrierrhöhe von  $447\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $25,467\text{ 84 cm}^{-1}$  [268] aufweisen. Als Ursache dieser unterschiedlichen Barrieren lässt sich anders als bei den

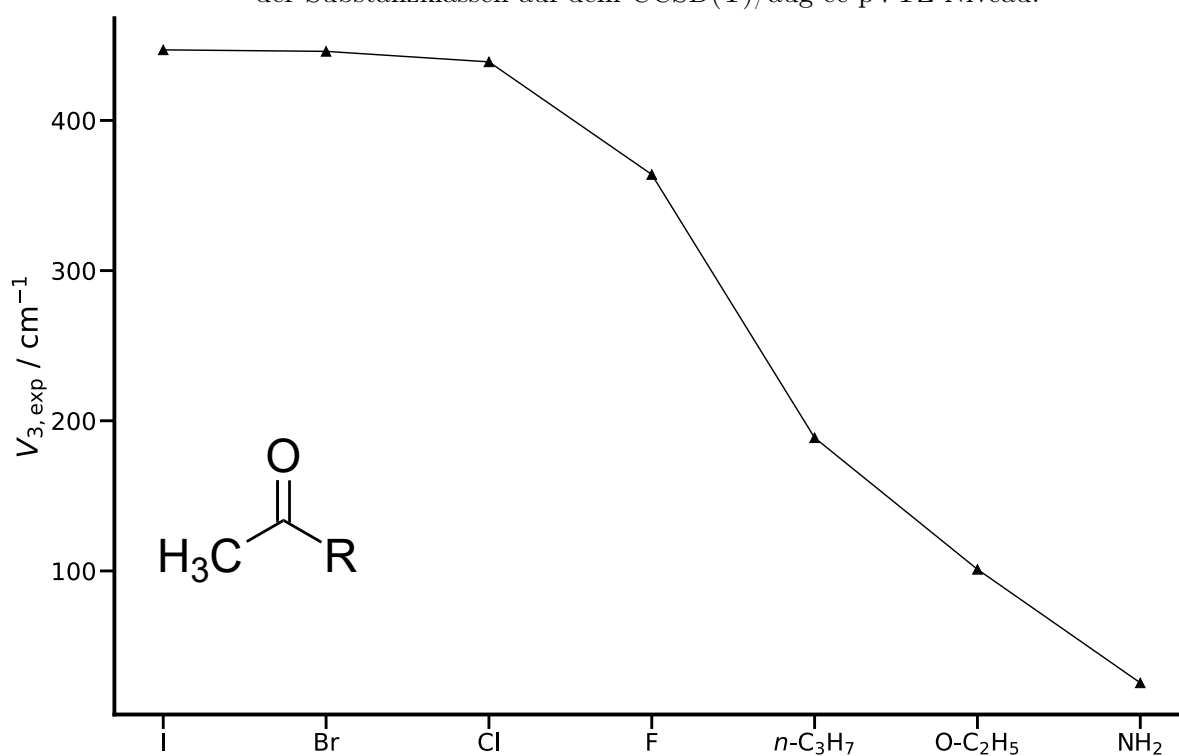
Ethanen nicht mehr sterischer Abstoßung der bindenden Orbitale von Carbonyl- und Methylgruppe zuordnen, da bei allen Molekülgeometrien jeweils eine C-H-Bindung der Methylgruppe zur Carbonylgruppe gleichgerichtet ist. Dies entspräche der ekliptischen Konformation der Ethane und analog sollte eine Analyse hinsichtlich der Wechselwirkungsenergie zwischen  $\sigma(\text{C-H})$  und  $\pi^*(\text{C=O})$  und umgekehrt eine qualitative Erklärung liefern. Die Ergebnisse der entsprechenden NBO-Analysen und internen Rotationsbarrieren einiger Beispiele sind in Abbildungen 6.5 und 6.6 zusammengestellt. Diese Auftragung verdeutlicht, dass mit zunehmender Konjugation zwischen Substituent und Carbonylgruppe die stabilisierende Hyperkonjugation zwischen Carbonyl- und Methylgruppe abnimmt. Einhergehend damit ist die Ursache für die abnehmenden  $V_3$ -Werte, da die „*cis*“-Stellung des Wasserstoffatoms, des energetischen Minimums, weniger stark bevorzugt wird. Interessant ist, dass die Konjugation zwischen Carbonylgruppe und Substituent auch direkt Einfluss auf die Reaktivität der Spezies hat und die Barrierenhöhe daher als Indikator Einblick in die elektronische Struktur gibt. Dementsprechend ist der Indikator vergleichbar mit der anderen experimentell zugänglichen Eigenschaft von Carbonylverbindungen, die analog mit deren Reaktivität korreliert ist, der CH-Acidität.

Innerhalb der einzelnen Gruppen ist eine weitere Unterteilung hinsichtlich  $V_3$  anhand der Hyperkonjugation nicht ohne weiteres möglich, da innerhalb eines Moleküls zusätzliche Effekte berücksichtigt werden müssen. So ist die Tunnelbarriere von Ketonen, die mit einer Alkylkette, die nicht in einer Symmetrieebene mit der Carbonylgruppe liegt, um circa  $50 \text{ cm}^{-1}$  höher als bei den Konformeren mit  $C_s$ -Symmetrie, obschon die Wechselwirkungsenergien zwischen Carbonyl- und Methylgruppe nahezu identisch sein sollten. Bei den erstgenannten Konformeren sind die stabilisierenden Wechselwirkungen des Alkylrestes mit dem  $\pi^*(\text{C=O})$ -Orbital größer und bewirken daher eine größere Barriere. Dieser Effekt kann ebenfalls bei den Acetaten, mit ausgeprägtem konjugierten System wie z. B. Acetylsalicylsäure, beobachtet werden. In diesen Fällen könnten Wechselwirkungen des  $\pi$ -Systems mit den beiden  $\sigma^*(\text{C-H})$  das energetische Minimum zusätzlich stabilisieren.

Zuletzt seien hier das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ionon genannt, deren Barrieren sich bei unterschiedlichen Konformationen um bis zu  $100 \text{ cm}^{-1}$  unterscheiden.



**Abbildung 6.5:** Summe der Wechselwirkungsenergien zwischen  $\sigma(\text{C-H})$  und  $\pi^*(\text{C=O})$  sowie zwischen  $\pi(\text{C=O})$  und  $\sigma^*(\text{C-H})$  aus NBO-Rechnungen einzelner Beispiele der Substanzklassen auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau.



**Abbildung 6.6:** Experimentell ermittelte Barrierehöhen  $V_3$  der Moleküle für die untersuchten Beispiele der einzelnen Substanzklassen.

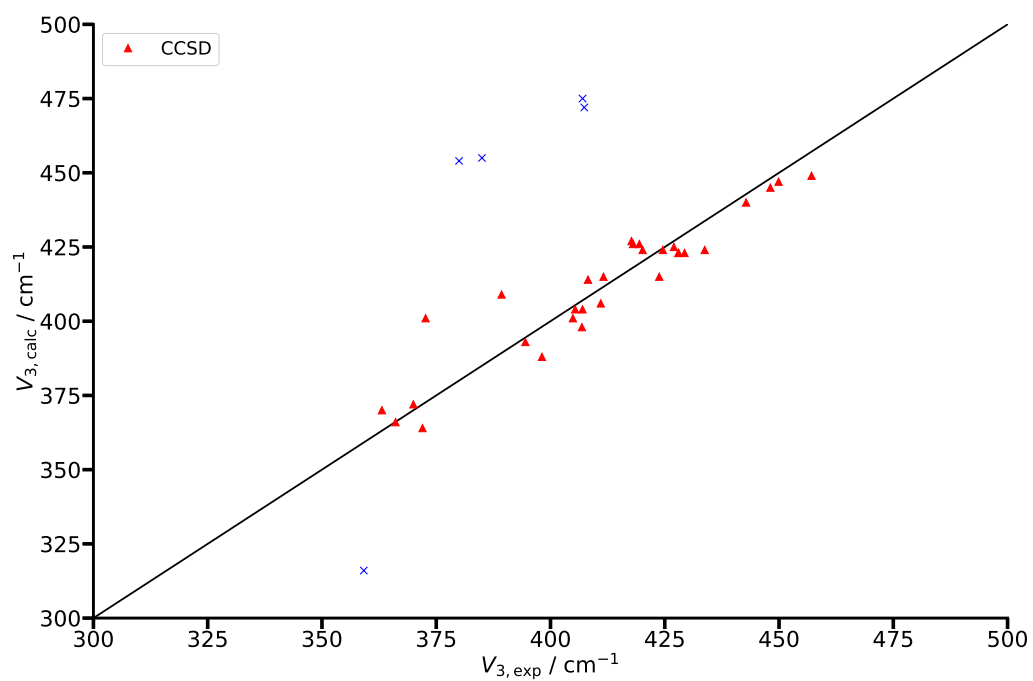
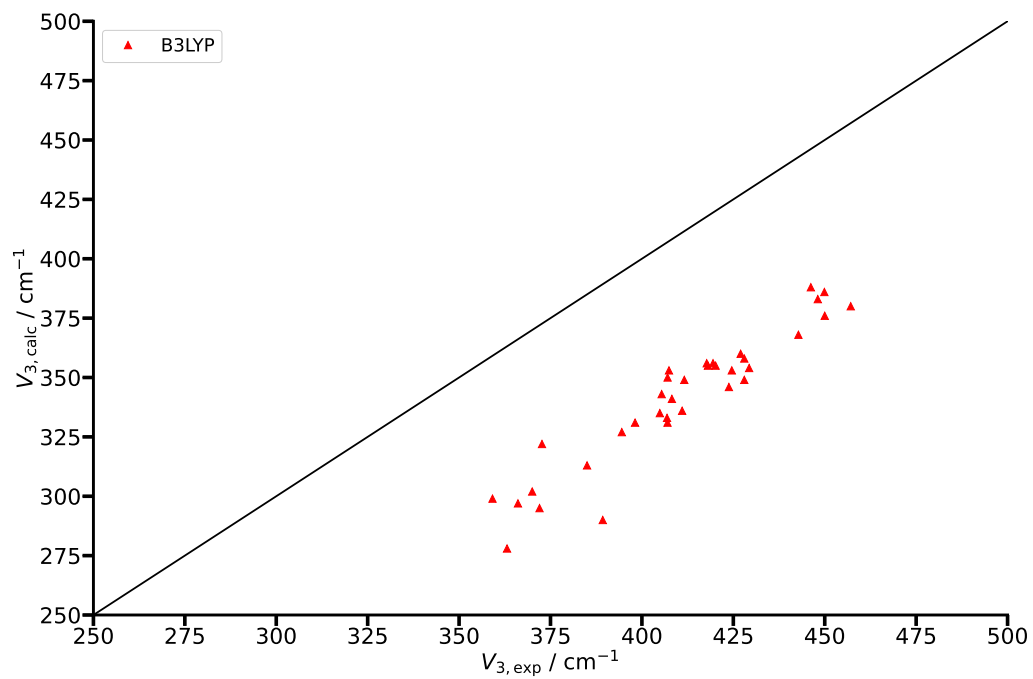
## 6.4 Validierung der quantenchemischen Methode an verschiedenen Methylestern

Neben den Acetylspezies wurden auch eine Vielzahl Methylester, hinsichtlich des Hinderungspotentials der internen Rotation der Methylgruppe, mikrowellenspektroskopisch charakterisiert. Die gefundenen Barrieren liegen im Bereich 350 bis 470  $\text{cm}^{-1}$ . Die resultierenden Feinkomponenten im Spektrum lassen sich daher in der Regel leicht zuordnen. Liegen jedoch mehrere beobachtbare Konformere im Molekularstrahl vor, kann die ermittelte Barriere wie bei den Iononen als zusätzlicher Indikator zur Konformeridentifizierung dienen. Entsprechend konnte die beschriebene quantenchemische Methode mit 37 verschiedenen Spezies validiert werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Darüber hinaus wurden die berechneten gegen die experimentell ermittelten  $V_3$  in Abbildung 6.7 aufgetragen.

**Tabelle 6.6:** Experimentell und quantenchemisch ermittelte Barrierehöhen  $V_3$  literaturbekannter Methylester. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ-Basissatz durchgeführt. Für die mit \* markierten Moleküle wurden die Einzelpunktrechnungen mit einem aug-cc-pVDZ Basissatz durchgeführt. Alle Werte angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
Methylcarbamat [65]	299	316	359,141(24)
<i>s-cis</i> -Methyl-3,3,3-Trifluorpyruvat [109]	278	370	363,116(94)
Methyltrifluoracetat [269]	297	366	366,1(3)
Methyldifluorchloracetat [270]	302	372	370(2)
Methylfluoroformiat [271]	295	364	372(2)
Methylformiat [272]	322	401	372,6720(42)
Methylmandelat* [247]	321	454	380(3)
Methylbenzoylformiat* [247]	313	455	385(2)
<i>s-trans</i> -Methyl-3,3,3-trifluorpyruvat [109]	290	409	389,294(76)
Methylglycolat [273]	327	393	394,5(105)
Methylactat [274]	335	401	404,9(12)
Methylglycidat-Wasser [275]	343	404	405,4(30)

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
Methylglycidat [276]	333	398	406,87(80)
Methylcyanoformiat [277]	331	404	407(1)
Methylmethacrylat Dimer Methylgruppe-2* [278]	353	472	407,4(22)
Methylpyruvat [249]	341	414	408,2(7)
Methylthioglycolat [279]	336	406	411(8)
Methylglycolat-Wasser [273]	349	415	411,59(46)
Methylvalerat $C_1$ [280]	356	427	417,724(70)
Methylvalerat $C_s$ [280]	355	426	418,059(27)
Methylbutyrat Konformer 2 [281]	355	424	420,155(71)
Methyl-3-Mercaptopropionat Konformer 1 [282]	346	415	423,79(73)
Methylacetat [261]	353	424	424,580(56)
Methylacrylat [283]	360	425	427(11)
Methylchloroformiat [284]	349	423	428(1)
Methylactat-Wasser [285]	358	423	428(2)
Methylpropionat [286]	354	423	429,32(23)
Methylactat-(Wasser) <sub>2</sub> [285]	362	424	433,74(2)
Methylpropiolat [283]	368	440	442,8(105)
Methylmethacrylat Dimer Methylgruppe-1* [278]	388	512	446,2(35)
<i>s-cis</i> Methylmethacrylat [287]	383	445	448,1(1)
<i>s-trans</i> Methylmethacrylat [287]	386	447	449,9(8)
Methylsalicylat* [288]	376	504	450(2)
Methyl-2-butinoat [289]	380	449	457,110(54)



**Abbildung 6.7:** Auftragung quantenchemisch berechneter gegen experimentelle Barrierehöhen der Methyl ester. Die Berechnungen erfolgten auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP-Funktional und dem Coupled Cluster-Niveau (CCSD).



Auch die Analyse der Methylester zeigt, dass die berechneten Werte auf dem Coupled Cluster-Niveau die experimentellen Daten besser reproduzieren als die Anpassungsrechnungen der Potentialfunktion auf dem B3LYP-Niveau. Bei letzteren werden die Barrierehöhen erneut deutlich unterschätzt (Skalierungsfaktor: 1.203). Wiederrum treten bei den aromatischen Methylestern (Methylmandelat, Methylbenzoylformiat, Methylsalicylat) sowie dem Methylcarbamat große Abweichungen auf ( $> 40 \text{ cm}^{-1}$ ).

Ein Vergleich der experimentellen Barrierehöhen der untersuchten Methylester lässt folgende Schlussfolgerungen zu: In den meisten Fällen bewirkt die Komplexbildung mit einem Wassermolekül eine Zunahme der Barrierehöhe der Methylrotation um circa  $20 \text{ cm}^{-1}$ , da dieses die elektronische Struktur der Carbonylgruppe zumeist beeinflusst. Weiterhin lassen sich die Ester entsprechend Abbildung 6.7 in drei verschiedene Gruppen einteilen: 1.  $V_3 < 400 \text{ cm}^{-1}$ ; 2.  $V_3 = 400$  bis  $440 \text{ cm}^{-1}$  und 3.  $V_3 > 440 \text{ cm}^{-1}$ . Eine mögliche Erklärung hierfür bieten attraktive Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und zwei der drei C-H-Bindungen der Methylgruppe des Methoxyrotors. Bei allen optimierten Geometrien sind die Carbonylgruppe und eine C-H Bindung der Methylgruppe antiperiplanar, sodass bei erhöhter Elektronendichte an der Carbonylgruppe die Stabilisierung des energetischen Minimums zunimmt und eine höhere Barriere resultieren würde. Zusätzlich spielen elektronische Effekte von Substituenten eine besondere Rolle, da diese die Carbonyl- / Estergruppe und daher auch direkt  $V_3$  beeinflussen können. Dieses spiegelt sich auch in den einzelnen Barrieregruppen und ihrer Aktivierung / Desaktivierung der Estergruppe wider: So befinden sich in der ersten Gruppe vorrangig Moleküle mit elektronenziehenden Substituenten, die der Estergruppe Elektronendichte entziehen und so die Barriere absenken; Beispiele sind die Halogenatome im Methyl-3,3,3-Trifluorpyruvat oder im Methylchloridfluoracetat. In der zweiten Gruppe hingegen liegen vorrangig Methylester mit Alkylresten, wie Methylacetat, Methylpropionat oder Methylbutyrat, oder mit Hydroxyl- / Thiolgruppen vor. Diese haben jedoch nur einen geringen nicht genau quantifizierbaren Einfluss auf die Elektronendichte der Carbonylgruppe über wenig ausgeprägte  $\pm I$ - und  $+M$ -Effekte. Die verbliebenen Substituenten stehen in Konjugation mit der Estergruppe und erhöhen aufgrund des erweiterten  $\pi$ -Systems die Elektronendichte an der funktionellen Gruppe, welches in eine Zunahme der Barriere resultiert. Überdies stehen diese Eigenschaften im Zusammenhang mit der Reaktivität von Methylestern, da bei zunehmender Elektronendichte die Carbonylgruppe nukleophiler und damit reaktiver wird. Im Umkehrschluss sind beispielsweise die fluorierten Spezies weniger reaktiv und werden auch als Pharmazeutika eingesetzt, da sie einerseits lipophiler sind und andererseits langsamer metabolisiert werden.

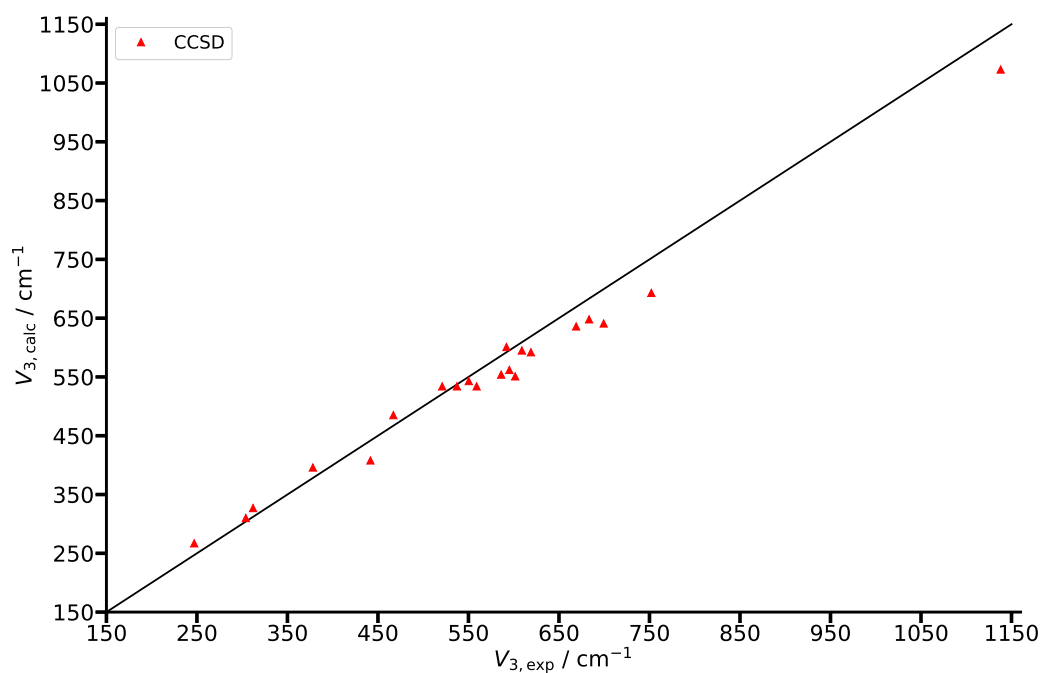
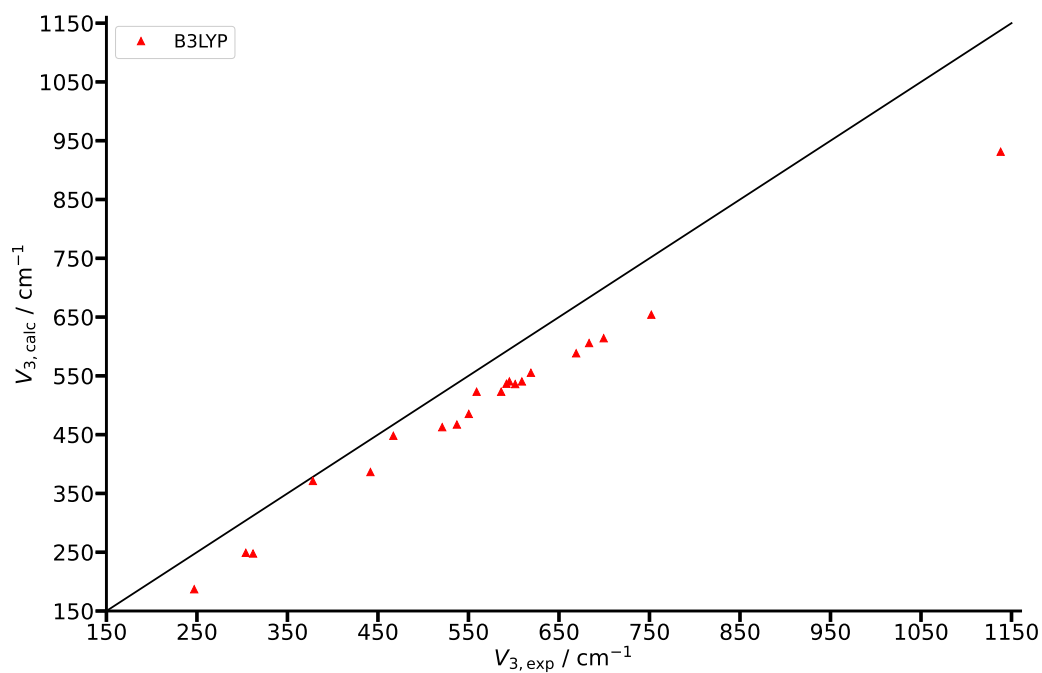
## 6.5 Validierung der quantenchemischen Methode an Methyl-(Di-)sulfiden

Bei der Substanzklasse der Methylsulfide und Methyldisulfide kann abgeschätzt werden wie die Substitution von Sauerstoff gegen das schwerere Homolog Schwefel die Güte der Barrierenvorhersage beeinflusst. In letzter Zeit rücken vermehrt Thioether, Thiolester und Disulfide und deren Gasphasen-Komplexe in Fokus mikrowellenspektroskopischer Untersuchungen. Mithilfe dieser Daten wird es möglich die veränderten Eigenschaften gegenüber den Sauerstoff-homogenen Spezies zu untersuchen. Mit 19 Methylsulfid- und fünf Methyldisulfidspezies wurde die Methode zur Vorhersage von  $V_3$  weiter getestet. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Vorhersagen gegen experimentell ermittelte Daten in Abbildung 6.8 aufgetragen. Erneut wiederholt sich der Trend, dass die B3LYP-Vorhersage die Barrieren unterschätzt (Skalierungsfaktor: 1.139). Die durchgeführten Einzelpunktrechnungen liefern im Vergleich zu den anderen Substanzklassen schlechtere Ergebnisse. Eine mögliche Ursache ist eine unzureichende Beschreibung der elektronischen Struktur durch den Coupled Cluster Ansatz. Demgegenüber werden die experimentell ermittelten Barrieren der Methyldisulfide sehr gut vorhergesagt.

In Analogie zu den Methylestern lassen sich die Moleküle in drei Gruppen anhand ihrer experimentellen Barrierehöhen einteilen: 1.  $V_3 < 400 \text{ cm}^{-1}$ , 2.  $V_3 = 400$  bis  $750 \text{ cm}^{-1}$  und 3.  $V_3 > 750 \text{ cm}^{-1}$ . In der ersten Gruppe sind vorrangig Moleküle, die elektronenziehende funktionelle Gruppen enthalten, welche die C-S-Bindung schwächen, sodass eine geringere Barriere resultiert. Hier sind die beiden Thiolester zu erwähnen, deren Barrieren weitaus niedriger sind, als die ihrer Sauerstoffanaloge. In der zweiten Gruppe befinden sich die Methylsulfide, bei denen die organischen Reste Alkylketten sind, die durch ihren  $+I$ -Effekt die Bindung nur unwesentlich beeinflussen, wobei auch hier kein eindeutiger Trend abgeleitet werden kann. Interessant ist wiederum, dass die Barriere des Dimethylsulfids mit  $752,04 \text{ cm}^{-1}$  wesentlich geringer ist als jene des Dimethylethers mit  $951,05 \text{ cm}^{-1}$  [89]. Dieses Phänomen bestätigt, dass die C-O-Bindung gegenüber der C-S-Bindung thermodynamisch bevorzugt ist, da dort die Drehung um die Einfachbindung stärker gehindert ist. Bei dieser Substanzklasse sind überwiegend die Effekte interessant, welche die Bindung stärken oder schwächen. Zuletzt ist die Barriere des Methylvinylsulfid von  $1138 \text{ cm}^{-1}$  zu erwähnen. Dort ist die Methylgruppenrotation wahrscheinlich aufgrund der  $Z$ -Konfiguration von Methyl- und Vinylgruppe durch sterische Wechselwirkungen so stark gehindert, sodass die Barriere gegenüber den anderen Methylsulfiden stark erhöht ist.

**Tabelle 6.7:** Experimentell und quantenchemisch ermittelte Barrierehöhen  $V_3$  verschiedener Methylsulfide. Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ-Basisatz durchgeführt. Alle Werte angegeben in  $\text{cm}^{-1}$ .

Molekül	B3LYP	CCSD	Experiment / Literatur
S-Methylthiolformiat [290]	-	174	127,4846(15)
S-Methylthiolcyanoformiat[291]	187	267	247(7)
S-Methylthiolfluoroformiat[292]	249	310	304(5)
S-Methylchlorothioformiat [293]	248	327	312(7)
Methylsilylsulfid [294]	371	396	378,09(116)
Methylmercaptan [295]	386	408	441,69136(24)
Allyl-Methyldisulfid Konformer 1 - Wasser [155]	442	474	464,44(54)
Allyl-Methyldisulfid Konformer 1 [155]	448	485	466,76(25)
Allyl-Methyldisulfid Konformer 2 [155]	463	534	521,41(53)
Dimethyldisulfid [296]	467	534	537,2(29)
Methylthiocyanat [297]	485	543	550,35(7)
<i>trans</i> -Methyl-Isopropylsulfid [298]	523	534	559,00(11)
<i>n</i> -Propylsulfid Konformer 1 [299]	523	554	586,15(41)
Methylthioethin [300]	537	601	592
<i>n</i> -Propylsulfid Konformer 2 [299]	541	562	595,21(37)
<i>gauche</i> -Methyl-Isopropylsulfid [298]	536	551	601,642(65)
<i>gauche</i> -Ethyl-Methylsulfid [301]	542	564	607,69(79)
Methylhydrodisulfid [302]	540	595	609(14)
Allyl-Methylsulfid [303]	555	592	619(28)
Cyclopropyl-Methylsulfid [304]	588	636	669,1(140)
<i>trans</i> -Ethyl-Methylsulfid [301]	606	648	683,28(60)
<i>n</i> -Propylsulfid Konformer 3 [299]	614	641	699,4(37)
Dimethylsulfid [305]	654	693	752,04(84)
Methyl-Vinylsulfid [306]	931	1073	1138(13)



**Abbildung 6.8:** Auftragung quantenchemisch berechneter gegen experimentelle Barrierhöhe der Methyl-(Di-)Sulfide. Die Berechnungen erfolgten auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie mit dem B3LYP-Funktional und dem Coupled Cluster-Niveau (CCSD).

# Kapitel 7

## Schlusswort

### 7.1 Synopse

Die Feinstruktur von hochaufgelösten Mikrowellenspektren der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurde mithilfe der hochauflösenden Mikrowellenspektroskopie ausgewertet, sodass eine Charakterisierung der großamplitudigen Bewegungen mittels Bestimmung geeigneter Parameter erfolgen konnte. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden so auch zwei wichtige Parameter, einerseits zur Behandlung von Torsionsbewegungen der Hydroxylgruppen in Alkoholen  $\Delta E$  und andererseits der in ERHAM verwendete Tunnelparameter in ERHAM  $\epsilon_1$ , empirisch mit den zugehörigen Barrierehöhen korreliert, deren Vorhersage folglich durch eine möglichst exakte Vorhersage der Barrierehöhen substantiell vereinfacht wird. Die so vorhergesagten Werte zeigen bei Acetoncyanhydrin und Acetylacetylen jeweils nur geringe Abweichungen zu den experimentell ermittelten Werten.

Zudem konnten in einigen Fällen mithilfe der aus ermittelten Rotationskonstanten abgeleiteten planaren Momente Annahmen zur Struktur der untersuchten Moleküle bestätigt werden. Bei den Carbonylverbindungen konnte, unter Anwendung des Inkrementsystems von Bohn, eine  $C_s$ -Molekülsymmetrie bestätigt werden. Überdies konnte beim 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan  $\cdots$  Ammoniak Komplex aus den zur Verfügung stehenden Isotopologendaten eine Kraitchman-basierte semi-experimentelle Struktur  $r_{s \rightarrow e}^{SE}$  mit sub-Pikometer Genauigkeit bestimmt werden. Ein Vergleich der S-N-Bindungslänge ähnlicher Komplexe unter Zuhilfenahme von NBO-Rechnungen legte eine Elektronenverschiebung des freien Elektronenpaares von Stickstoff in das  $\sigma^*(S-C)$ -Orbital als maßgeblichen Beitrag der nicht-kovalenten Wechselwirkung offen.

Abschließend wurden experimentell abgeleitete Barrierehöhen der internen Methylgruppenrotation zur Validierung quantenchemischer Rechnungen genutzt. Es ergaben sich zwei wichtige Erkenntnisse:

- i) Einzelpunktrechnungen mit dem Coupled Cluster Ansatz (CCSD) reproduzieren experimentellen Werte bis auf wenige Ausnahmen mit sehr großer, bisher unerreichter Genauigkeit.
- ii) Mit dem B3LYP-Funktional berechnete Potentialkurven der Moleküle ergeben zumindest Barrierenhöhe in der richtigen Größenordnung.

Es lassen sich gemittelte Korrekturfaktoren für die einzelnen Substanzklassen ermitteln, welche diese einfachen Vorhersagen deutlich verbessern, siehe Tabelle 7.1. So können die mittleren und relativen Abweichungen zu den Literaturdaten deutlich reduziert werden. Die Abweichung der unterschiedlichen Vorhersagen der jeweiligen Substanzklassen sind in Abbildungen 7.1 und 7.2 zusammengefasst.

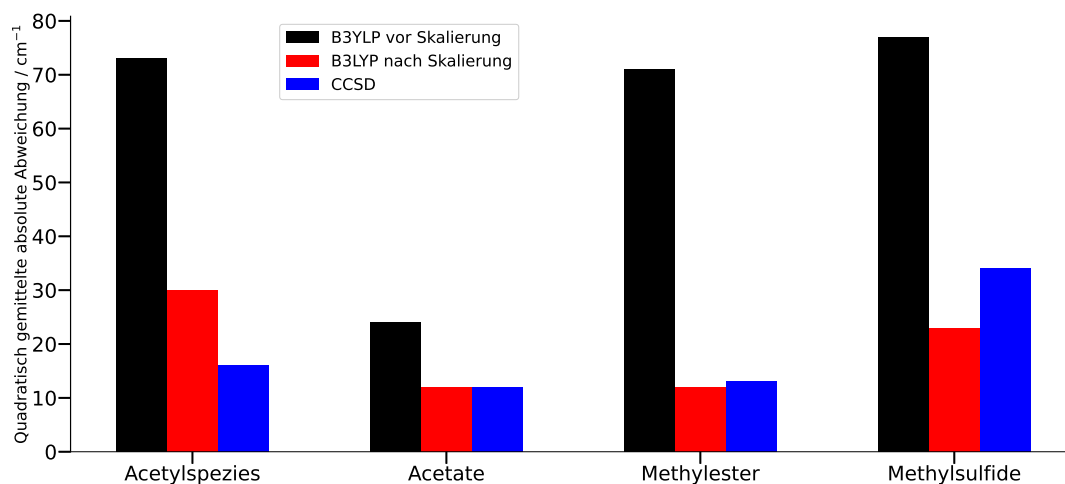
**Tabelle 7.1:** Skalierungsfaktoren und mittlere absolute Abweichungen der  $V_3$ -Vorhersage mit B3LYP.

Substanzklasse	Skalierungsfaktor	mittlere Abweichung / $\text{cm}^{-1}$	
		vor Skalierung	nach Skalierung
Acetylspezies	1.242	72	30
Acetate	1.202	24	12
Methylester	1.203	71	12
Methylsulfide	1.139	78	27

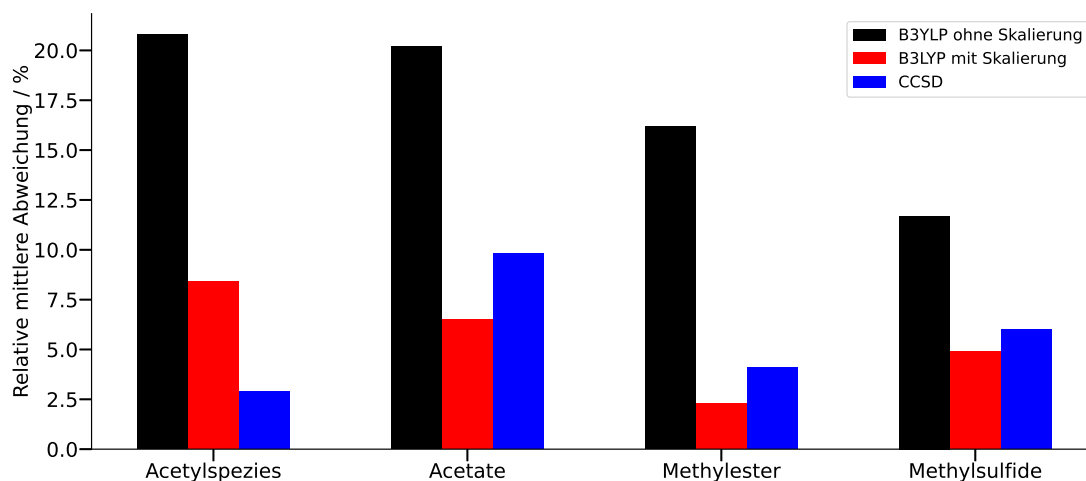
Aromatische Moleküle, die häufig größere Abweichungen zeigten, wurden hier außer Acht gelassen, um die Abschätzung der Güte der Methode durch „Ausreißer“ einer Gruppe von Molekülen nicht zu verwässern. Die Geometrieoptimierungen mit dem Funktional B3LYP erfüllen trotz schlechteren Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Vorhersage der Barrierenhöhe dennoch die Aufgabe einer ausreichend präzisen Vorhersage der Molekülstruktur. Diese ist die notwendige Voraussetzung für eine sich anschließende möglichst optimale Bestimmung des Energieunterschieds mittels Einzelpunktrechnungen. Optimierte Strukturen mit B3LYP unter Berücksichtigung der Dispersionkorrekturen D3 nach Grimme liefern bereits gute Ausgangspunkte für die Vorhersage von Rotationsspektren als Ausgangspunkt von deren Analyse. Eine Berechnung der Molekülgeometrien ebenfalls mit dem Coupled Cluster Ansatz ist, bei vertretbarem Rechenaufwand, nur bei kleinen Molekülen (bis fünf oder sechs Atome) möglich, während der hier beschriebene Ansatz auch die Charakterisierung deutlich größerer Moleküle ermöglicht.

Eine Berücksichtigung der störungstheoretisch behandelten Dreifachanregungen

(CCSD(T)) führte testhalber bei kleineren Molekülen nicht zu einer Verbesserung der Ergebnisse: Die Barrierehöhen wurden in nahezu allen Fällen unterschätzt.



**Abbildung 7.1:** Quadratisch gemittelte absolute Abweichungen berechneter Barrierehöhen relativ zu den experimentellen Literaturdaten der verschiedenen Molekülklassen.



**Abbildung 7.2:** Relative mittlere Abweichungen berechneter Barrierehöhen relativ zu den experimentellen Literaturdaten der verschiedenen Molekülklassen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die hier vorgestellte Methode eine hervorragende Möglichkeit bietet, die Barrierehöhen bisher nicht untersuchter Spezies vorherzusagen, um so beispielsweise die Analyse der Feinstruktur von Rotationspektren zu

vereinfachen. Zudem lassen sich anhand der Ergebnisse empirisch gefundene Regeln und Gesetzmäßigkeiten zu elektronischer Struktur und Reaktivität von Molekülen untersuchen. Als gute Unterstützung ermöglichen dabei Betrachtungen von Atom-, Bindungs- oder Molekülorbitalen Rückschlüsse auf die Wirkungen elektronenschiebenden oder -ziehenden funktionellen Gruppen.

## 7.2 Ausblick

Bei den untersuchten Molekülen bieten sich zusätzliche mikrowellenspektroskopische Untersuchungen beim Acetoncyanhydrin an. Es konnten keine *b*-Typ Übergänge im untersuchten Spektralbereich identifiziert werden, die eine direkte Bestimmung von  $\Delta E$  ermöglichen. Daher wurde dieser Parameter zunächst nur indirekt aus Anpassungsrechnungen der durch Coriolis-Kopplung aufgespaltenen *a*- und *c*-Typ-Signale erhalten. Eine Erweiterung des untersuchten Messbereichs bis hin zu mm-Wellenlängen wäre deshalb wünschenswert, da durch den größeren Frequenzbereich eine direkte Bestimmung der um  $2\Delta E$  aufgespaltenen *b*-Typ-Übergänge möglich würde. Mit diesem genauer bestimmten Parameter könnte die durchgeführte Regression verfeinert werden, um die Vorhersage der Aufspaltungsmuster für Alkohole mit *gauche*-Stellung der Hydroxylgruppe weiter zu verbessern.

Weiterhin kann die Validierung der Vorhersage von  $V_3$  Barrieren bei Methylgruppen durch weitere quantenchemische Methoden fortgeführt werden, wobei die beschriebene Methode bereits einen neuen Standard setzt. Vor allem Moleküle mit Methylgruppen in Nachbarschaft zu Dreifachbindungen oder Amide sind hierbei interessant, da hier überwiegend Barrieren  $< 100 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. In diesem Bereich ist zu erwarten, dass Skalierungsfaktoren nur bedingt hilfreich sind, da Abweichungen relativ zu den kleinen Absolutwerten von  $V_3$  zu großen relativen Fehlern führen, die wiederum einen enormen Einfluss auf die Feinstruktur von Rotationsspektren haben. Deren experimentelle Auswertung bietet damit bisher die einzige valide Möglichkeit den Wert von Kleinbarrierehöhen zu bestimmen.

Wie hier gezeigt, können die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen, ggf. auch unter Einbezug von Skalierungsfaktoren verschiedener Substanzklassen, wertvolle Beiträge liefern, welche bei der zunehmend systematisierten und automatisierten Auswertung von Spektren (in Verbindung mit Datenbanken und maschinellem Lernen) immer weiter an Bedeutung gewinnen.



# Anhang A

In dieser Arbeit wurden für die Analyse der Rotationsspektren eine größere Zahl an Anpassungsrechnungen durchgeführt. Die entsprechenden Listen der zugeordneten Übergänge sind in den zitierten Arbeiten verfügbar. Anfragen zu Linienlisten und anderen Daten können per E-Mail an die Adresse „[lengsfeld.kevin@web.de](mailto:lengsfeld.kevin@web.de)“ gestellt werden. In diesem Abschnitt werden die Programmeingaben für SPFIT, XIAM und ERHAM für das Beispiel Acetylacetylen bereitgestellt. Darüber hinaus finden sich hier die im Rahmen der Validierung aus Kapitel 6 erstellten Python-Programme (Version 3.8.5) für die Auswertung.

## A.1 Ein - und Ausgabedateiinhalte für das Acetylacetylen

### SPFIT

Für die Anpassung der theoretisch vorhergesagten an die experimentellen Übergangsfrequenzen mit dem Programm SPFIT werden die Parameter-Datei (*Name.par*) und eine Linienlisten-Datei (*Name.lin*) benötigt.

**Listing A.1:** Acetylacetylen.par

```

1 Acetylacetylene: v=0, A+E                               Thu Jun 03
   16:48:34 2021
2  17  77 1500    0    0.0000E+000    1.0000E+006    1.0000E+000
   1.00000000000
3 s  1  2  0  20  0  1  1  1  10  1  0 110
4      10000  1.025787367149929E+004  1.000000000E+037 /  A  /
5      20000  4.030372115883100E+003  1.000000000E+037 /  B  /
6      30000  2.941624031221201E+003  1.000000000E+037 /  C  /
7      10011  1.025654152764984E+004  1.000000000E+037 /  A  /
8      20011  4.029833463934138E+003  1.000000000E+037 /  B  /

```

```

9      30011  2.941629256599874E+003  1.000000000E+037 /  C  /
10     299  -2.640806876183409E-004  1.000000000E+037 /  DJ  /
11     1199 -2.103234416934077E-002  1.000000000E+037 /  DJK /
12     2099  8.854919513505160E-003  1.000000000E+037 /  DK  /
13     40199 -2.012070279738423E-004  1.000000000E+037 /  d1  /
14     50099 -2.229817264845566E-004  1.000000000E+037 /  d2  /
15     200011 -2.151539549376732E+001  1.000000000E+037 /  Da  /
16     400011 -1.343380824590937E+001  1.000000000E+037 /  Db  /
17     200111  1.559401093852521E-002  1.000000000E+037 /  DaJ /
18     201011  6.061268919796818E-002  1.000000000E+037 /  DaK /
19     400111 -5.555736845074055E-002  1.000000000E+037 /  DbJ  /
20     200211 -3.632768090893330E-004  1.000000000E+037 /  DaJJ /

```

### Listing A.2: Acetylacetylen.lin

```

1  1  0  1  1  0  0  0  1      6971.4341      0.005
2  2  0  2  1  1  0  1  1      13812.3349     0.005
3  3  0  3  1  2  0  2  1      20404.1596     0.005
4  4  1  3  1  4  0  4  1      13678.5181     0.005
5  5  2  3  1  5  1  4  1      16844.2256     0.005
6  2  1  1  1  2  0  2  1      8533.7840      0.005
7  4  2  2  1  4  1  3  1      16995.3311     0.005
8  1  1  1  1  0  0  0  1      13197.7145     0.005
9  2  1  2  1  1  0  1  1      19081.1825     0.005
10 2  1  2  1  1  1  1  1      12854.9014     0.005
11 2  1  1  1  1  1  0  1      15030.7766     0.005
12 2  2  1  1  2  1  2  1      21932.1329     0.005
13 2  2  0  1  2  1  1  1      18822.7395     0.005
14 3  1  3  1  2  0  2  1      24473.6324     0.005
15 3  0  3  1  2  1  2  1      15135.3111     0.005
16 3  1  3  1  2  1  2  1      19204.7843     0.005
17 3  1  2  1  2  1  1  1      22459.3584     0.005
18 3  2  2  1  2  2  1  1      20923.6787     0.03
19 3  2  1  1  2  2  0  1      21414.2395     0.005
20 3  1  2  1  3  0  3  1      10588.9833     0.005
21 3  1  2  1  3  1  3  1      6519.5097      0.005
22 3  2  2  1  3  1  3  1      23651.0270     0.005
23 4  0  4  1  3  1  3  1      22610.1814     0.005
24 4  1  4  1  3  1  3  1      25475.2085     0.005
25 4  1  3  1  3  2  2  1      12637.6692     0.005
26 4  1  3  1  4  1  4  1      10813.4886     0.005
27 5  1  4  1  4  2  3  1      21750.9957     0.005
28 5  1  4  1  5  1  5  1      16053.0725     0.005

```

29	6	2	4	1	5	3	3	1	13689.7760	0.005
30	6	1	5	1	6	0	6	1	23183.5872	0.005
31	6	2	4	1	6	1	5	1	17629.2559	0.005
32	7	2	5	1	7	1	6	1	19575.5714	0.005
33	7	2	5	1	7	2	6	1	11798.1323	0.005
34	8	2	7	1	7	3	4	1	14850.2861	0.005
35	8	2	6	1	8	1	7	1	22829.9052	0.005
36	8	3	5	1	8	2	6	1	26146.9011	0.01
37	9	3	6	1	9	2	7	1	25507.1504	0.01
38	2	2	0	1	2	1	2	1	22087.6752	0.01
39	1	0	1	0	0	0	0	0	6971.9960	0.005
40	2	0	2	0	1	0	1	0	13813.3316	0.005
41	3	0	3	0	2	0	2	0	20405.3704	0.005
42	4	1	3	0	4	0	4	0	13683.2990	0.03
43	5	2	3	0	5	1	4	0	16846.5050	0.005
44	2	1	1	0	2	0	2	0	8535.5308	0.03
45	4	2	2	0	4	1	3	0	16996.6112	0.005
46	1	1	1	0	0	0	0	0	13199.4691	0.03
47	2	1	2	0	1	0	1	0	19082.6284	0.03
48	2	1	2	0	1	1	1	0	12855.1555	0.03
49	2	1	1	0	1	1	0	0	15032.6470	0.005
50	2	2	1	0	2	1	2	0	21948.5101	0.005
51	2	2	0	0	2	1	1	0	18812.9169	0.03
52	3	1	3	0	2	0	2	0	24474.7407	0.03
53	3	0	3	0	2	1	2	0	15136.0775	0.005
54	3	1	3	0	2	1	2	0	19205.4464	0.005
55	3	1	2	0	2	1	1	0	22461.7709	0.005
56	3	2	2	0	2	2	1	0	20915.4744	0.005
57	3	2	1	0	2	2	0	0	21426.0235	0.005
58	3	1	2	0	3	0	3	0	10591.9331	0.03
59	3	1	2	0	3	1	3	0	6522.5681	0.03
60	3	2	2	0	3	1	3	0	23658.5349	0.005
61	4	0	4	0	3	1	3	0	22611.4738	0.005
62	4	1	4	0	3	1	3	0	25476.0501	0.005
63	4	1	3	0	3	2	2	0	12636.2406	0.03
64	5	1	4	0	4	2	3	0	21752.8306	0.005
65	5	1	4	0	5	1	5	0	16060.8616	0.005
66	6	2	4	0	5	3	3	0	13677.8454	0.03
67	6	1	5	0	6	0	6	0	23193.5900	0.03
68	6	2	4	0	6	1	5	0	17632.9369	0.005
69	7	2	5	0	7	1	6	0	19581.3827	0.005
70	7	2	5	0	7	2	6	0	11805.8549	0.03
71	8	2	7	0	7	3	4	0	14845.3089	0.005

72	8	3	5	0	7	4	4	0	13060.4481	0.005
73	8	3	6	0	7	4	3	0	9136.0640	0.005
74	8	2	6	0	8	1	7	0	22838.6383	0.03
75	8	3	5	0	8	2	6	0	26148.2586	0.005
76	9	3	7	0	8	4	4	0	15618.9953	0.01
77	9	3	6	0	9	2	7	0	25510.0112	0.01

## XIAM

Für das Programm XIAM ist für eine Anpassungsrechnung nur eine beliebig benannte Eingabedatei nötig. Die zugeordneten Rotationsübergänge und die Parameter, die variiert werden dürfen, sind in einer Datei zusammengefasst. Zur größeren Übersichtlichkeit werden diese Dateien meist *Name.xi* genannt.

### Listing A.3: Acetylacetylen.xi

```

1 Acetylacetylene A + E v=0
2
3 ncyc      100
4 print     4
5 ints      0
6 ntop      1
7 reduc     1
8 freq      2      28
9 temp     10
10 adj      16
11
12 BJ          3.485822489
13 BK          6.770492620
14 B-          0.544280561
15 Vln         11071.063100
16 F0          159.394156800
17 delta       2.126513572
18 DJ          2.5403656E-07
19 DJK         1.9576544E-05
20 DK          -7.8655917E-06
21 dj          -2.0400204E-07
22 dk          -1.9429281E-07
23 Dpi2J       1.0E-7
24 Dpi2K       1.0E-7
25 mu_x        2.7
26 mu_z        1.4

```

```

27
28 fit BJ
29 fit BK
30 fit B-
31 fit Vln
32 fit delta
33 fit DJK
34 fit DJ
35 fit DK
36 fit dj
37 fit dk
38 fit Dpi2J
39 fit Dpi2K
40
41 /A S 0
42 /E S 1
43
44 V 0
45
46 1 0 1 0 0 0 S 2 = 6.9714341 Err 0.000005
47 1 0 1 0 0 0 S 1 = 6.9719960 Err 0.000005
48 2 0 2 1 0 1 S 2 = 13.8123349 Err 0.000005
49 2 0 2 1 0 1 S 1 = 13.8133316 Err 0.000005
50 3 0 3 2 0 2 S 2 = 20.4041596 Err 0.000005
51 3 0 3 2 0 2 S 1 = 20.4053704 Err 0.000005
52 4 1 3 4 0 4 S 2 = 13.6785181 Err 0.000005
53 4 1 3 4 0 4 S 1 = 13.6832990 Err 0.000003
54 5 2 3 5 1 4 S 1 = 16.8465050 Err 0.000005
55 5 2 3 5 1 4 S 2 = 16.8442256 Err 0.000005
56 2 1 1 2 0 2 S 1 = 8.5355308 Err 0.000003
57 2 1 1 2 0 2 S 2 = 8.5337840 Err 0.000005
58 4 2 2 4 1 3 S 1 = 16.9966112 Err 0.000005
59 4 2 2 4 1 3 S 2 = 16.9953311 Err 0.000005
60 1 1 1 0 0 0 S 1 = 13.1994691 Err 0.000003
61 1 1 1 0 0 0 S 2 = 13.1977145 Err 0.000005
62 2 1 2 1 0 1 S 1 = 19.0826284 Err 0.000003
63 2 1 2 1 0 1 S 2 = 19.0811825 Err 0.000005
64 2 1 2 1 1 1 S 1 = 12.8551555 Err 0.000003
65 2 1 2 1 1 1 S 2 = 12.8549014 Err 0.000005
66 2 1 1 1 1 0 S 1 = 15.0326470 Err 0.000005
67 2 1 1 1 1 0 S 2 = 15.0307766 Err 0.000005
68 2 2 1 2 1 2 S 1 = 21.9485101 Err 0.000005
69 2 2 1 2 1 2 S 2 = 21.9321329 Err 0.000005

```

70	2	2	0	2	1	1	S 1	=	18.8129169	Err	0.00003
71	2	2	0	2	1	1	S 2	=	18.8227395	Err	0.000005
72	3	1	3	2	0	2	S 1	=	24.4747407	Err	0.00003
73	3	1	3	2	0	2	S 2	=	24.4736324	Err	0.000005
74	3	0	3	2	1	2	S 1	=	15.1360775	Err	0.000005
75	3	0	3	2	1	2	S 2	=	15.1353111	Err	0.000005
76	3	1	3	2	1	2	S 1	=	19.2054464	Err	0.000005
77	3	1	3	2	1	2	S 2	=	19.2047843	Err	0.000005
78	3	1	2	2	1	1	S 1	=	22.4617709	Err	0.000005
79	3	1	2	2	1	1	S 2	=	22.4593584	Err	0.000005
80	3	2	2	2	2	1	S 1	=	20.9154744	Err	0.000005
81	3	2	2	2	2	1	S 2	=	20.9236787	Err	0.00003
82	3	2	1	2	2	0	S 1	=	21.4260235	Err	0.000005
83	3	2	1	2	2	0	S 2	=	21.4142395	Err	0.000005
84	3	1	2	3	0	3	S 1	=	10.5919331	Err	0.00003
85	3	1	2	3	0	3	S 2	=	10.5889833	Err	0.000005
86	3	1	2	3	1	3	S 1	=	6.5225681	Err	0.00003
87	3	1	2	3	1	3	S 2	=	6.5195097	Err	0.000005
88	3	2	2	3	1	3	S 1	=	23.6585349	Err	0.000005
89	3	2	2	3	1	3	S 2	=	23.6510270	Err	0.000005
90	4	0	4	3	1	3	S 1	=	22.6114738	Err	0.000005
91	4	0	4	3	1	3	S 2	=	22.6101814	Err	0.000005
92	4	1	4	3	1	3	S 1	=	25.4760501	Err	0.000005
93	4	1	4	3	1	3	S 2	=	25.4752085	Err	0.000005
94	4	1	3	3	2	2	S 1	=	12.6362406	Err	0.00003
95	4	1	3	3	2	2	S 2	=	12.6376692	Err	0.000005
96	5	1	4	4	2	3	S 1	=	21.7528306	Err	0.000005
97	5	1	4	4	2	3	S 2	=	21.7509957	Err	0.000005
98	5	1	4	5	1	5	S 1	=	16.0608616	Err	0.000005
99	5	1	4	5	1	5	S 2	=	16.0530725	Err	0.000005
100	6	2	4	5	3	3	S 1	=	13.6778454	Err	0.00003
101	6	2	4	5	3	3	S 2	=	13.6897760	Err	0.000005
102	6	1	5	6	0	6	S 1	=	23.1935900	Err	0.00003
103	6	1	5	6	0	6	S 2	=	23.1835872	Err	0.000005
104	6	2	4	6	1	5	S 1	=	17.6329369	Err	0.000005
105	6	2	4	6	1	5	S 2	=	17.6292559	Err	0.000005
106	7	2	5	7	1	6	S 1	=	19.5813827	Err	0.000005
107	7	2	5	7	1	6	S 2	=	19.5755714	Err	0.000005
108	7	2	5	7	2	6	S 1	=	11.8058549	Err	0.00003
109	7	2	5	7	2	6	S 2	=	11.7981323	Err	0.000005
110	8	2	7	7	3	4	S 1	=	14.8453089	Err	0.000005
111	8	2	7	7	3	4	S 2	=	14.8502861	Err	0.000005
112	8	3	5	7	4	4	S 1	=	13.0604481	Err	0.000005

113	8	3	6	7	4	3	S 1	=	9.1360640	Err	0.000005
114	8	2	6	8	1	7	S 1	=	22.8386383	Err	0.00003
115	8	2	6	8	1	7	S 2	=	22.8299052	Err	0.000005
116	8	3	5	8	2	6	S 1	=	26.1482586	Err	0.000005
117	8	3	5	8	2	6	S 2	=	26.1469011	Err	0.00001
118	9	3	7	8	4	4	S 1	=	15.6189953	Err	0.00001
119	9	3	6	9	2	7	S 1	=	25.5100112	Err	0.00001
120	9	3	6	9	2	7	S 2	=	25.5071504	Err	0.00001
121	2	2	0	2	1	2	S 2	=	22.0876752	Err	0.00001
122	4	1	3	4	1	4	S 2	=	10.8134886	Err	0.000005

## ERHAM

### Aufbau der Eingabedatei am Beispiel des Acetylacetylens

Die Eingabedatei lässt sich grob unterteilen in die Angabe der Parameter, die während der Anpassungsrechnung variiert werden, und die zugeordneten Übergänge, welche bei der Anpassungsrechnung berücksichtigt werden sollen. Im ersten Block erfolgt eine Abfrage über die Symmetrie des Moleküls und Daten für die internen Rotoren:

```

1 Acetylacetylen: v=0, A+E
2 -1 1          1 6          0 1          1.423 2.774 0.0 2.
3 3 0.03971    1 29.67     1 0.          0          0
4 1 0.00000    0 0.0000    0 0.0000    0
5 0 10         5000. 25000. 0.3

```

Die erste Zeile ist die Titelzeile. In der zweiten Zeile wird zunächst die Symmetrie des Moleküls gesetzt (*ISCD*). Für einen asymmetrischen Rotor mit einer Methylgruppe repräsentieren die Werte  $-1$   $C_s$ -Symmetrie oder  $+1$   $C_1$ -Symmetrie. Der zweite Parameter *NC* kann die Werte  $+1$  oder  $-1$  annehmen und gibt an, ob die Vorzeichen der  $\lambda_a$  zweier interner Rotoren im Molekül gleich oder unterschiedlich sind. Anschließend werden die Anzahl der Schwingungszustände *NVIB*, die Anzahl der Anpassungszyklen *NIT* und die Regulierung der Ausgabe *IFPR* (0 entspricht keiner zusätzliche Ausgabe) gesetzt. Wichtig ist hier, dass kein Konvergenzkriterium die Anpassungsrechnung vorzeitig beendet. Daher ist es notwendig nach jedem Zyklus die mittlere Abweichung der Anpassungsrechnung zu überprüfen. Die letzten fünf Parameter sind vorrangig für die Vorhersage des Spektrums nötig. Der erste ist ein boolescher Wert, der angibt, ob für die vorhergesagten Linienpositionen (nach erfolgreicher Anpassungsrechnung) Fehler berechnet werden sollen (0 = nein,  $\neq 0$  = ja), die nachfolgenden Angaben sind die Dipolmomentkomponenten im Trägheitshauptachsensystem sowie die Temperatur, die

zur Berechnung der Boltzmann-Verteilung angenommen werden. Mit den nächsten beiden Zeilen werden die Zähligkeit des internen Rotors, der Betrag des  $\rho$ -Vektors und die Winkel  $\beta$  (Winkel zwischen  $\rho$ -Achse und  $a$ -Achse) und  $\alpha$  (Winkel zwischen  $\rho$ -Achse und der  $ab$ -Ebene im Hauptträgheitsachsensystem) als Fließkommazahl angegeben. Hinter jedem Parameter wird mit den booleschen Größen 1 (wahr) oder 0 (falsch) festgelegt, ob der Parameter während der Anpassungsrechnung variiert werden soll oder nicht. Die letzte Zeile dieses Abschnitts ist für eine Vorhersage des Spektrums notwendig. Die ersten beiden Zahlen setzen die obere und untere Schranke von  $J$ , die nächsten beiden Schranken begrenzen den Frequenzbereich (MHz). Die letzte Zahl steuert das untere Abschneidekriterium für die Intensität.

Im zweiten Block werden die molekulspezifischen Rotations- und Zentrifugalkonstanten (Watson's  $A$ -Reduktion in der  $I^r$ -Repräsentation) angegeben und festgelegt, welche der spektroskopischen Konstanten bei der Anpassungsrechnung variiert werden.

```

1 10257.021509  4030.088537  2941.545878
2   0.642622   17.245031  -5.922664   0.204002   9.534158
3   0.0         0.0         0.0         0.0         0.0
4   0.0         0.0
5   1  1  1  1  1  1  1  1  0  0  0  0  0  0  0

```

In der ersten Zeile dieses Blockes sind die Rotationskonstanten und in der zweiten bis vierten Zeile die fünf quartischen und sieben sextischen Verzerrungskoeffizienten angegeben. In der letzten Zeile legen die booleschen Werte fest, welcher der Parameter in die Anpassungsrechnung einbezogen wird.

Im vorletzten Block werden die sogenannten Tunnelparameter definiert:

```

1  1  0  1  0  0  0  -2.500000000E+03  1  ! epsilon_{10}
2  1  0  1  0  2  0   2.030290879E-03  1  ! (A+B)/2_{10}
3  0  0  0  0  0  0   0.0  0
4  0  0  8  8
5  1  0  8  8
6 -1  0  0  0

```

In den ersten beiden Zeilen sind hier Parameter definiert die nur bei der Anpassung der  $E$ -Spezies Übergänge berücksichtigt werden. Die ersten beiden Zahlen bestimmen die entsprechende Symmetriespezies, „1 0“ steht in diesem Beispiel für die  $E$ -Spezies. Die nächsten vier Ziffern definieren die entsprechenden Tunnelparameter. Eine Übersicht über mögliche Tunnelparameter sind in der ERHAM Dokumentation auf der PRO-SPE-Seite zu finden. Nach dem Parameterwert bestimmt die boolesche Angabe, ob die



spektroskopische Konstante in der Anpasungsrechnung variiert werden soll. In diesem Beispiel, schließt die dritte Zeile die Parametereingabe ab. In den beiden anschließenden Zeilen wird die Spinnultiplizität für die Vorhersage der Übergänge definiert. Die letzte Zeile beendet die Eingabe für das Programm.

Im letzten Block werden die Feinkomponenten für die einzelnen Spezies den Quantenzahlen eines Übergangs zugeordnet. Auf der PROSPE-Seite ist ein Programm hinterlegt, welches die Übergänge mit der SPFIT in die Notation von ERHAM überführt. So wird beispielsweise der Übergang aus SPFIT-Notation

```
1 1 0 1 0 0 0 0 0      6971.9960      0.005
```

in ERHAM als

```
1 0 0 1 1 0 1      6971.996000      0.0      0.005000
```

notiert.

Nach der Anpassungsrechnung ist es sinnvoll die Ausgabe-Datei mithilfe des Programms *EHRres* umzuformatieren. Dort werden dann die wichtigsten Parameter und die Abweichungen zwischen berechneten und experimentell ermittelten Übergängen übersichtlich dargestellt.

Hier ist die vollständige Eingabedatei für Acetylacetylen zusammengefasst.

#### Listing A.4: Acetylacetylen.in

```
1 Acetylacetylen: v=0, A+E
2 -1 1 1 6 0 1 1.423 2.774 0.0 2.
3 3 0.03971 1 29.67 1 0. 0 0
4 1 .00000000 0 0.0000 0 0.0000 0
5 0 10 5000. 25000. 0.3
6 10257.021509 4030.088537 2941.545878
7 0.642622 17.245031 -5.922664 0.204002 9.534158
8 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
9 0.0 0.0
10 1 1 1 1 1 1 1 1 0 0 0 0 0 0 0
11 1 0 1 0 0 0 -170.000000000E+00 1
12 1 0 1 0 2 0 2.030290879E-03 1
13 0 0 0 0 0 0 0.0 0
14 0 0 8 8
15 1 0 8 8
16 -1 0 0 0
17 0 0 1 1 0 1 6971.996000 0.0 0.005000
18 0 0 2 1 1 1 13813.331600 0.0 0.005000
19 0 0 3 1 2 1 20405.370400 0.0 0.005000
```

20	0	0	4	3	4	1	13683.299000	0.0	0.030000
21	0	0	5	5	5	3	16846.505000	0.0	0.005000
22	0	0	2	3	2	1	8535.530800	0.0	0.030000
23	0	0	4	5	4	3	16996.611200	0.0	0.005000
24	0	0	1	2	0	1	13199.469100	0.0	0.030000
25	0	0	2	2	1	1	19082.628400	0.0	0.030000
26	0	0	2	2	1	2	12855.155500	0.0	0.030000
27	0	0	2	3	1	3	15032.647000	0.0	0.005000
28	0	0	2	4	2	2	21948.510100	0.0	0.005000
29	0	0	2	5	2	3	18812.916900	0.0	0.030000
30	0	0	3	2	2	1	24474.740700	0.0	0.030000
31	0	0	3	1	2	2	15136.077500	0.0	0.005000
32	0	0	3	2	2	2	19205.446400	0.0	0.005000
33	0	0	3	3	2	3	22461.770900	0.0	0.005000
34	0	0	3	4	2	4	20915.474400	0.0	0.005000
35	0	0	3	5	2	5	21426.023500	0.0	0.005000
36	0	0	3	3	3	1	10591.933100	0.0	0.030000
37	0	0	3	3	3	2	6522.568100	0.0	0.030000
38	0	0	3	4	3	2	23658.534900	0.0	0.005000
39	0	0	4	1	3	2	22611.473800	0.0	0.005000
40	0	0	4	2	3	2	25476.050100	0.0	0.005000
41	0	0	4	3	3	4	12636.240600	0.0	0.030000
42	0	0	5	3	4	4	21752.830600	0.0	0.005000
43	0	0	5	3	5	2	16060.861600	0.0	0.005000
44	0	0	6	5	5	6	13677.845400	0.0	0.030000
45	0	0	6	3	6	1	23193.590000	0.0	0.030000
46	0	0	6	5	6	3	17632.936900	0.0	0.005000
47	0	0	7	5	7	3	19581.382700	0.0	0.005000
48	0	0	7	5	7	4	11805.854900	0.0	0.030000
49	0	0	8	4	7	7	14845.308900	0.0	0.005000
50	0	0	8	7	7	8	13060.448100	0.0	0.005000
51	0	0	8	6	7	9	9136.064000	0.0	0.005000
52	0	0	8	5	8	3	22838.638300	0.0	0.030000
53	0	0	8	7	8	5	26148.258600	0.0	0.005000
54	0	0	9	6	8	9	15618.995300	0.0	0.010000
55	0	0	9	7	9	5	25510.011200	0.0	0.010000
56									
57	1	0	1	1	0	1	6971.434100	0.0	0.005000
58	1	0	2	1	1	1	13812.334900	0.0	0.005000
59	1	0	3	1	2	1	20404.159600	0.0	0.005000
60	1	0	4	3	4	1	13678.518100	0.0	0.005000
61	1	0	5	5	5	3	16844.225600	0.0	0.005000
62	1	0	2	3	2	1	8533.784000	0.0	0.005000

63	1	0	4	5	4	3	16995.331100	0.0	0.005000
64	1	0	1	2	0	1	13197.714500	0.0	0.005000
65	1	0	2	2	1	1	19081.182500	0.0	0.005000
66	1	0	2	2	1	2	12854.901400	0.0	0.005000
67	1	0	2	3	1	3	15030.776600	0.0	0.005000
68	1	0	2	4	2	2	21932.132900	0.0	0.005000
69	1	0	2	5	2	3	18822.739500	0.0	0.005000
70	1	0	3	2	2	1	24473.632400	0.0	0.005000
71	1	0	3	1	2	2	15135.311100	0.0	0.005000
72	1	0	3	2	2	2	19204.784300	0.0	0.005000
73	1	0	3	3	2	3	22459.358400	0.0	0.005000
74	1	0	3	4	2	4	20923.678700	0.0	0.030000
75	1	0	3	5	2	5	21414.239500	0.0	0.005000
76	1	0	3	3	3	1	10588.983300	0.0	0.005000
77	1	0	3	3	3	2	6519.509700	0.0	0.005000
78	1	0	3	4	3	2	23651.027000	0.0	0.005000
79	1	0	4	1	3	2	22610.181400	0.0	0.005000
80	1	0	4	2	3	2	25475.208500	0.0	0.005000
81	1	0	4	3	3	4	12637.669200	0.0	0.005000
82	1	0	4	3	4	2	10813.488600	0.0	0.005000
83	1	0	5	3	4	4	21750.995700	0.0	0.005000
84	1	0	5	3	5	2	16053.072500	0.0	0.005000
85	1	0	6	5	5	6	13689.776000	0.0	0.005000
86	1	0	6	3	6	1	23183.587200	0.0	0.005000
87	1	0	6	5	6	3	17629.255900	0.0	0.005000
88	1	0	7	5	7	3	19575.571400	0.0	0.005000
89	1	0	7	5	7	4	11798.132300	0.0	0.005000
90	1	0	8	4	7	7	14850.286100	0.0	0.005000
91	1	0	8	5	8	3	22829.905200	0.0	0.005000
92	1	0	8	7	8	5	26146.901100	0.0	0.010000
93	1	0	9	7	9	5	25507.150400	0.0	0.010000
94	1	0	2	5	2	2	22087.675200	0.0	0.010000
95									
96	-1	0	0	0	0	0	0.0	0.0	0.0

## A.2 Python Programme

### Crest2Gaussian.py

Mit diesem Programm können Gaussian Eingabedateien sowie die zugehörigen Auftragsdateien für das RRZN an der Leibniz Universität Hannover (LUIS) erzeugt werden. Dafür muss nur die Ausgabe aus der Konformerensuche vom CREST/xtb-Programm,

crest\_conformers.xyz, im gleichen Ordner vorliegen.

```

1 import numpy as np
2 import itertools
3 import os
4 import re
5
6
7 Directory=str(os.getcwd())
8 Fileold=Directory.split("\\")
9 Filenew=str(Fileold[-1])
10
11 File="crest_conformers.xyz"
12 with open(File,"r") as file:
13     for line in file:
14         enumerate(line)
15         Welt=line.rstrip()
16
17 #####
18 # Eingabe der Parameter fuer die RRZN-Job-Dateien
19 Speicher = "%mem = 16gb"
20 Prozessor = "%nprocshared = 16"
21 Jobname = str(input("Geben Sie eine Abkuerzung an:  "))
22 Job = "#p opt=tight "
23 FunktionalBasis = "b3lyp/aug-cc-pvtz "
24 Zusatz = "int=superfine empiricaldispersion=gd3 output=pickett density
           =current iop(2/21=2) "
25
26
27 a, b = itertools.tee(open(File))
28 natom=int(next(a))+2
29
30
31 newxyz=open("newtest.xyz","w")
32 for i,line in enumerate(b):
33     if i%natom >1:
34         newxyz.write(str(line))
35 newxyz.close()
36
37 Symbols=np.loadtxt("newtest.xyz",usecols=[0], dtype=str)
38 coord=np.loadtxt("newtest.xyz",usecols=[1,2,3], dtype=float)
39
40

```

```

41 natom=natom-2
42 numberoffiles=int(len(coord)/natom)
43
44 parent=os.getcwd()
45 my_folder=Filenew
46
47 if not os.path.exists(my_folder):
48     os.makedirs(Filenew)
49
50 os.chdir(Filenew)
51
52 #####
53 # Erzeugung der Gaussian-Eingabedateien
54
55 for filenumber in range(numberoffiles):
56     with open(Filenew +str("-")+ str( "{:03d}".format(filenumber)) + "
.gjf", 'w') as file:
57         file.write(Speicher +"\n")
58         file.write(Prozessor +"\n")
59         file.write(str("%chk=") +Filenew +str("-")+ str( "{:03d}".
format(filenumber)) + ".chk"+"\n")
60         file.write(Job + FunktionalBasis + Zusatz+"\n")
61         file.write('\n')
62         file.write(str("Geniert von dem Programm XYZ-Dateien.ipynb")+
\n")
63         file.write('\n')
64         file.write(str("0 1") + '\n')
65         j=filenumber*natom
66         for name,coor in zip(Symbols[0:natom],coord[j:j+natom]):
67             file.write('{:5} {:10.6f} {:10.6f} {:10.6f}\n'.format(name
,*coor))
68             file.write('\n')
69
70 #####
71 # Erzeugung der RRZN-Job-Dateien
72 for i in range(numberoffiles):
73     with open(Filenew +str("-")+ str( "{:03d}".format(i)) + ".job", 'w
') as file:
74         file.write(str("#!/bin/bash -login")+"\n")
75         file.write(str("#PBS -N ") +Jobname +"\n")
76         file.write(str("# Ressourcenanforderung:")+"\n")
77         file.write(str("#      1 Knoten, 20 Prozessoren")+"\n")
78         file.write(str("#      Min. Rechenzeit")+"\n")

```

```

79         file.write(str("#    16gb Hauptspeicher")+"\n")
80         file.write(str("#PBS -l nodes=1:ppn=20")+"\n") # Anzahl der
angeforderten Kerne
81         file.write(str("#PBS -l walltime=200:00:00")+"\n") # maximale
Rechenzeit
82         file.write(str("#PBS -l mem=20gb")) # angeforderter
Arbeitsspeicher
83         file.write(str("#PBS -W x=PARTITION:tane:taurus:nwf:lena:smp:
dumbo")+"\n")
84         file.write(str("#PBS -j eo")+"\n")
85         file.write(str("#PBS -m e")+"\n")
86         file.write(str("#PBS -M kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de")+
"\n")
87         file.write('\n')
88         file.write('\n')
89         file.write('\n')
90         file.write('\n')
91         file.write(str("# Modul laden")+"\n")
92         file.write(str("module load Gaussian/g16.B01")+"\n")
93         file.write(str("# Wechsel in das Working Directory")+"\n")
94         file.write(str("cd $PBS_O_WORKDIR")+"\n")
95         file.write('\n')
96         file.write(str("NAME=" + Filenew +str("-")+ str( "{:03d}".
format(i)))+"\n")
97         file.write('\n')
98         file.write(str("g16 <$NAME.gjf >$NAME.out")+"\n")
99         file.write('\n')
100        file.write(str("module unload Gaussian/g16.B01")+"\n")
101
102
103 for filenumber in range(numberoffiles):
104     with open(Filenew + "-job.sh", 'a') as file:
105         file.write(str("qsub ") + Filenew+str("-")+ str( "{:03d}".
format(filenumber)) + str(".job")+"\n")

```

## Uebersicht-Konformere.py

Dieses Programm erstellt eine 'Name.csv'-Datei, die eine Übersicht über die Konformere nach der Optimierung von Gaussian liefert. In dieser Datei sind dann neben den Energien und den Indices der Konformere auch die Rotationskonstanten, Dipolmomentkomponenten, planaren Momente, der Ray'sche Asymmetrieparameter und der Trägheitsdefekt aufgeführt. Die Konformere werden direkt nach steigender Energie sortiert.

```

1 import numpy as np
2 import pandas as pd
3 import itertools
4 import os
5 import math
6 import re
7
8 #
9 #####
10 Directory=str(os.getcwd())
11 Fileold=Directory.split("\\")
12 File=str(Fileold[-1]+"-")
13 #File = str(input("Geben Sie den Namen der Files an (bis zum letztem
    Bindestrich!):  "))
14
15 files = os.listdir(os.getcwd())
16
17 filenum=0
18 for i,j in enumerate(files):
19     if ".out" in j:
20         filenum+=1
21
22
23 a=np.zeros(filenum)
24 b=np.zeros((filenum,3))
25 c=np.zeros((filenum,3))
26 d=np.zeros(filenum)
27 num=np.arange(len(a))
28
29 print(num)
30
31 #####
32 #Auslesen der Gaussian-Ausgabe-Dateien
33 for i in range(0,filenum):
34     print(i)
35     with open(File+"{:03d}".format(i)+".out") as origin:
36         New_file=str(File+"{:03d}".format(i)+".out")
37         for k,line in enumerate(origin):
38             if "E(RB3LYP)" in line:
39                 l=k-1
40                 x=np.loadtxt(New_file,skiprows=1,usecols=(4),max_rows

```

```

=1, dtype=float)
41     a[i]=x
42     if "Rotational constants (MHZ)" in line:
43         m=k+1
44         x=np.loadtxt(New_file, skiprows=m, usecols=(0,1,2),
max_rows=1, dtype=float)
45         b[i]=x
46         d[i]=(2*b[i,1]-b[i,0]-b[i,2])/(b[i,0]-b[i,2])
47         if "Dipole moment (Debye):" in line:
48             o=k+1
49             x=np.loadtxt(New_file, skiprows=o, usecols=(0,1,2),
max_rows=1, dtype=float)
50             c[i]=x
51
52
53 #####
54 # Berechnung wichtigen Parameter
55 a=(a-min(a))
56
57 I_a=6.626e-34/8/(np.pi**2)/b[:,0]/1e6/1.6605e-27/1e-20
58 I_b=6.626e-34/8/(np.pi**2)/b[:,1]/1e6/1.6605e-27/1e-20
59 I_c=6.626e-34/8/(np.pi**2)/b[:,2]/1e6/1.6605e-27/1e-20
60
61 P_a= 0.5*(I_b+I_c-I_a)
62 P_b= 0.5*(I_a+I_c-I_b)
63 P_c= 0.5*(I_a+I_b-I_c)
64 Delta = -2* P_c
65
66 #####
67 # Erzeugung der Name.csv-Datei
68
69 with open(File+"Isomere.csv", "w") as Isomer:
70     Isomer.write('
{:10};{:20};{:20};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10};{:10}
n'.format("Isomer", "Energie / kJ/mol", "Energie / cm^-1", "A / MHz",
"B / MHz", "C / MHz", "mu_a / D", "mu_b / D", "mu_c / D", "kappa", "
P_aa / u A^2", "P_bb / u A^2", "P_cc / u A^2", "Delta / u A^2"))
71     for number, energy, rot, dipole, ray, P_a, P_b, P_c, Delta in zip(num, a, b,
c, d, P_a, P_b, P_c, Delta):
72         Isomer.write('{:10};{:20.2f};{:20.2f};{:20.2f};{:10.4f};{:10.4
f};{:10.2f};{:10.2f};{:10.2f};{:10.2f};{:10.2f};{:10.2f};{:10.2f
};{:10.2f}\n'.format(number, energy*2625.25, energy*219474.63, *rot, *
dipole, ray, P_a, P_b, P_c, Delta))

```



```

73
74 konformer_list = pd.read_csv(File+'Isomere.csv',sep=";")
75 konformer_list = konformer_list.sort_values(by=[list(konformer_list.
      columns.values)[1]])
76 konformer_list.to_csv(File+"Isomere.csv",index = False, header=True,
      sep = ";")

```

### V3.py

Mit diesem Programm können für die Hyperpotentialflächen der Methylgruppenrotation die Barrierenhöhe  $V_3$  bestimmt werden. Dafür muss aus der Ausgabe der relaxierten Abtastrechnung eine Textdatei beliebigen Namens erzeugt werden, die dann wiederum vom Programm eingelesen werden kann. Bei Bedarf kann die Anpassungsrechnung auch um weitere Terme erweitert werden.

```

1 import numpy as np
2 import glob
3 import os
4 from scipy.optimize import curve_fit
5
6 #####
7
8 text = glob.glob('*.txt')
9
10
11 new_file = []
12 for i,n in enumerate(text):
13     n = n.replace('Scan-CH3-Optimierung-', '')
14     n = n.replace('Scan-CH3-', '')
15     n = n.replace('_tot_ener.txt', "")
16     new_file.append(str(n))
17 files=np.asarray(text)
18
19 #####
20 # Anpassung der Potentialflaeche
21
22 func= lambda x,V_3: V_3/2*(1-np.cos(3*x))
23 #func= lambda x,V_3,V_6: V_3/2*(1-np.cos(3*x)) + V_6/2*(1-np.cos(6*x))
24
25
26 fh=open('Uebersicht-V3-V6-neu.csv', "w")
27

```

```

28 for i,j in enumerate(files):
29     data=np.loadtxt(files[i],usecols=[0,1])
30     x_data=(data[:,0]-min(data[:,0]))/180*np.pi
31     y_data=(data[:,1]-min(data[:,1]))*219474.63
32     popt, pcov = curve_fit(func, x_data, y_data)
33     fh.write('{:60.60};{:16.2f}\n'.format(new_file[i],popt[0]))
34 fh.close()

```

## Gaussian2XIAM.py

Mit diesem Programm können aus Ausgabedateien aus Gaussian Eingabedateien für XIAM erstellt werden. Dafür ist nur die Eingabe des Dateinamens der Gaussian-Ausgabe nötig. Sind auch anharmonische Frequenzanalysen vorhanden, können auch für die Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in der  $I^r$  Repräsentation (Watsons' S-Reduktion) einbezogen werden.

```

1 import numpy as np
2 import math
3 import linecache
4 import itertools
5 import os
6 import re
7
8
9
10 hbar=6.62607015e-34/math.pi/2
11 H_mass=1.673823379e-27           # Masse H-Atom
12 D_mass=3.344494639e-27         # Masse D-Atom
13 Ang=1e-10                       # 1 Angstrom
14
15 #####
16 # Abfrage der Dateinamen
17
18 Filename=str(input("Wie lautet der Name des Gaussian-Output/Log-File?
19                   (ohne Endung)  "))
19 H_atome=np.array(input("Geben Sie die Indices der Wasserstoffatome an.
20                   (getrennt durch Kommata)  ").split(","),dtype=int)
20 H_atome=np.asarray(H_atome)
21 H_atome=H_atome-1
22 if len(H_atome) == 3:
23     Anz_Rotor = 1

```

```

24     V3=float(input("Geben Sie die Barriere des Rotors in Hartree an!
    "))*(6579683.879634054)
25     Sym=0
26     if len(H_atome) == 6:
27         Anz_Rotor = 2
28         V3=float(input("Geben Sie die Barriere des ersten Rotors in
    Hartree an!  "))*(6579683.879634054)
29         V32=float(input("Geben Sie die Barriere des zweiten Rotors in
    Hartree an!  "))*(6579683.879634054)
30         Sym = int(input ("Sind die beiden Rotoren aequivalent? (Ja=1)  ")
    )
31     Anharm=int(input("Gibt es eine Frequenzrechnung? (Ja=1)  "))
32     if Anharm==1:
33         Filename_anharm=str(input("Wie lautet der Name des Gaussian-Output
    /Log-File? (ohne Endung)  "))
34     else:
35         Anharm = 0
36
37     if Anharm==1:
38         if os.path.exists(Filename_anharm+".out"):
39             Ending_anharm=".out"
40         else:
41             Ending_anharm=".log"
42
43
44
45     if os.path.exists(Filename+".out"):
46         Ending=".out"
47     else:
48         Ending=".log"
49
50
51
52     #####
53     # Funktionen fuer die Berechnung der wichtigen Groessen
54
55     def diffvec(a : "vec",b : "vec") -> "vec":
56         """
57         Berechnet die Differenz zwischen zwei Vektoren beliebiger
    Dimension!
58         """
59         dvec=a-b
60         return dvec

```

```

61
62 def crossprod(a,b):
63     """
64     Berechnet das Kreuzprodukt zweier Vektoren!
65     """
66     cross=np.zeros_like(a)
67     cross[0]=a[1]*b[2]-(a[2]*b[1])
68     cross[1]=a[2]*b[0]-(a[0]*b[2])
69     cross[2]=a[0]*b[1]-(a[1]*b[0])
70     return cross
71
72 def Delta(a):
73     """
74     Berechnet den Winkel zwischen der internen Rotatorachse und der z-
75     Achse des Molekueels im PAS.
76     Die Ausgabe erfolgt in Radiant.
77     """
78     c=np.array([1,0,0])
79     angle=np.arccos(np.dot(a,c)/np.linalg.norm(a))
80     return angle
81
82 def Epsilon(a):
83     """
84     Berechnet den Winkel zwischen der Projektion der internen
85     Rotatorachse auf die x-y-Ebene und der x-Achse des Molekueels im PAS
86     .
87     Die Ausgabe erfolgt in Radiant.
88     """
89     c=np.array([0,1,0])
90     a[0]=0
91     angle=np.arccos(np.dot(a,c)/np.linalg.norm(a))
92     return angle
93
94 def Int_Rot_const(a,b,c):
95     print()
96
97 def zentrifugaldis_S(e, Rot_const0):
98     """
99     Berechnet die quartischen Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in
100     der Ir Representation in der S Reduktion (siehe Gordy Seite 335)
101     """
102     DeltaJ=-1/8*(e[2]+e[5])/1e3
103     DeltaJK=3/8*(e[2]+e[5])-(e[1]+e[4]+e[3])/4/1e3

```

```

100     DeltaK=- (e [0]+e [2]+e [5]) /4+(e [1]+e [3]+e [4]) /4/1e3
101     dj=- (e [2]-e [5]) /16/1e3
102     dk=1/8*(e [2]*(Rot_const0 [1]-Rot_const0 [0])/(Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2]))+(e [5]*(Rot_const0 [2]-Rot_const0 [0])/(Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2]))/8+(e [3]-e [1]+(e [4]*(2*Rot_const0 [0]-Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2])/(Rot_const0 [1]-Rot_const0 [2])))/8/1e3
103     d1=-dj/1e3
104     d2=-1/4*dk*(Rot_const0 [1]-Rot_const0 [2])/(2*Rot_const0 [0]-
Rot_const0 [1]-Rot_const0 [2])/1e3
105     DJ=DeltaJ+2*d2/1e3
106     DJK=DeltaJK-12*d2/1e3
107     DK=DeltaK+10*d2/1e3
108     return np.array ([DJ,DJK,DK,d1,d2])
109
110 def centrifugaldis_A(e,Rot_const0):
111     """
112     Berechnet die quartischen Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in
der Ir Representation in der A Reduktion (siehe Gordy Seite 331)
113     """
114     DeltaJ=-1/8*(e [2]+e [5])/1e3
115     DeltaJK=3/8*(e [2]+e [5])-(e [1]+e [4]+e [3])/4/1e3
116     DeltaK=- (e [0]+e [2]+e [5]) /4+(e [1]+e [3]+e [4]) /4/1e3
117     dj=- (e [2]-e [5]) /16/1e3
118     dk=1/8*(e [2]*(Rot_const0 [1]-Rot_const0 [0])/(Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2]))+(e [5]*(Rot_const0 [2]-Rot_const0 [0])/(Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2]))/8+(e [3]-e [1]+(e [4]*(2*Rot_const0 [0]-Rot_const0 [1]-
Rot_const0 [2])/(Rot_const0 [1]-Rot_const0 [2])))/8/1e3
119     return np.array ([DeltaJ,DeltaJK,DeltaK,dj,dk])
120
121 #
#####

122 # Extraktion der wichtigen Parameter aus den Ausgabedateien
123
124 k=0
125 with open(Filename+Ending) as origin:
126     for i,line in enumerate(origin):
127         if "Principal axis orientation:" in line:
128             k=int(i+5)
129         if "
-----
" in line:
130             natom= i - k

```

```

131         if "Dipole moment (Debye):" in line:
132             l = int(i+1)
133
134 XYZ=np.loadtxt(Filename+Ending, skiprows=k, usecols=[1,2,3,4], max_rows=
        natom)
135
136 Endingxyz='.xyz'
137 with open(Filename +Endingxyz, 'w') as file:
138     file.write(str(natom)+"\n"+
139               str("Kommentar") +"\n")
140     for k in range(natom):
141         file.write('{:2} {:16.6f} {:16.6f} {:16.6f}\n'.format(int(XYZ[
k,0]),*XYZ[k,1:]))
142
143
144 with open(Filename +Ending) as origin:
145     for i,line in enumerate(origin):
146         if "Rotational constants (MHZ):" in line:
147             k=int(i+1)
148
149 Rot_const=np.loadtxt(Filename+Ending, skiprows=k, usecols=[0,1,2],
        max_rows=1)*1e6
150 Dipole = np.loadtxt(Filename+Ending, skiprows=1, usecols=[0,1,2],
        max_rows=1)
151
152 for i in range(len(Dipole)):
153     if abs(Dipole[i]) <= 0.1:
154         Dipole[i]=0
155
156 #####
157
158 a, b = itertools.tee(open(Filename+Endingxyz))
159 natom=int(next(a))
160
161
162 Input=np.loadtxt(Filename+Endingxyz, skiprows=2)
163
164 if Anz_Rotor == 1:
165     r_x = np.sum(Input[H_atome,1])/len(H_atome)
166     r_y = np.sum(Input[H_atome,2])/len(H_atome)
167     r_z = np.sum(Input[H_atome,3])/len(H_atome)
168
169 if Anz_Rotor == 2:

```

```

170     r_x = np.sum(Input[H_atome[:3],1])/len(H_atome)*Anz_Rotor
171     r_y = np.sum(Input[H_atome[:3],2])/len(H_atome)*Anz_Rotor
172     r_z = np.sum(Input[H_atome[:3],3])/len(H_atome)*Anz_Rotor
173     r_x2 = np.sum(Input[H_atome[3:],1])/len(H_atome)*Anz_Rotor
174     r_y2 = np.sum(Input[H_atome[3:],2])/len(H_atome)*Anz_Rotor
175     r_z2 = np.sum(Input[H_atome[3:],3])/len(H_atome)*Anz_Rotor
176
177
178     rotor_coor=Input[H_atome,1:]
179
180
181     Delta_H1= np.zeros([int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor),int(len(rotor_coor)
182         /Anz_Rotor)])
182     Delta_H2= np.zeros([int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor),int(len(rotor_coor)
183         /Anz_Rotor)])
183
184     for j in range(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor)):
185         Delta_H1[j,0] = (rotor_coor[j,0]-r_x)**2
186         Delta_H1[j,1] = (rotor_coor[j,1]-r_y)**2
187         Delta_H1[j,2] = (rotor_coor[j,2]-r_z)**2
188
189     if Anz_Rotor == 2:
190         for j in range(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor)):
191             Delta_H2[j,0] = (rotor_coor[j+((Anz_Rotor-1)*3),0]-r_x2)**2
192             Delta_H2[j,1] = (rotor_coor[j+((Anz_Rotor-1)*3),1]-r_y2)**2
193             Delta_H2[j,2] = (rotor_coor[j+((Anz_Rotor-1)*3),2]-r_z2)**2
194
195
196     R_H=np.zeros(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor))
197     for j in range(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor)):
198         R_H[j]=np.sum(Delta_H1[j,:]) # Berechnung der Abstaende der
199             Wasserstoffatome zum Mittelpunkt (der Ebene)
200
201     R_H2=np.zeros(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor))
202     for j in range(int(len(rotor_coor)/Anz_Rotor)):
203         R_H2[j]=np.sum(Delta_H2[j,:]) # Berechnung der Abstaende der
204             Wasserstoffatome zum Mittelpunkt (der Ebene)
205
206     #####
207     if Anz_Rotor == 1:
208         [a,b,c] = np.array_split(rotor_coor, 3) #Dimension des Arrays (2D)
209             bleibt nach dem Split erhalten

```

```

208     a=np.resize(a,(3)) #Erzeugt ein 1D-Array mit 3 Eintraegen
209     b=np.resize(b,(3))
210     c=np.resize(c,(3))
211     Spannvec_1 = diffvec(b,a) # Spannvektoren fuer die Berechnung der
        Rotorachse
212     Spannvec_2 = diffvec(c,a)
213     Cross=crossprod(Spannvec_1,Spannvec_2) # Berechnung der
        Rotorachse senkrecht zur Ebene, die durch die Wasserstoffatome
        aufgestellt wird
214     AbsCross=np.linalg.norm(Cross)
215     cos_2=(Cross/AbsCross)**2 # Richtungscosinus zum
        Quadrat (Berechnung von rho und r)
216
217 if Anz_Rotor == 2:
218     [a,b,c,d,e,f] = np.array_split(rotor_coor, 6) #Dimension des
        Arrays (2D) bleibt nach dem Split erhalten
219     a=np.resize(a,(3)) #Erzeugt ein 1D-Array mit 3 Eintraegen
220     b=np.resize(b,(3))
221     c=np.resize(c,(3))
222     d=np.resize(d,(3))
223     e=np.resize(e,(3))
224     f=np.resize(f,(3))
225     Spannvec_1 = diffvec(b,a) # Spannvektoren fuer die Berechnung der
        Rotorachse
226     Spannvec_2 = diffvec(c,a)
227     Spannvec_3 = diffvec(e,d)
228     Spannvec_4 = diffvec(f,d)
229     Cross=crossprod(Spannvec_1,Spannvec_2) # Berechnung der
        Rotorachse senkrecht zur Ebene, die durch die Wasserstoffatome
        aufgestellt wird
230     Cross2=crossprod(Spannvec_3,Spannvec_4)
231     AbsCross=np.linalg.norm(Cross)
232     AbsCross2=np.linalg.norm(Cross2)
233     cos_2=(Cross/AbsCross)**2 # Richtungscosinus zum
        Quadrat (Berechnung von rho und r)
234     cos_22=(Cross2/AbsCross2)**2
235
236 #####
237
238 if Anz_Rotor == 1:
239     I_H = np.sum(R_H)*H_mass*Ang**2 #
        Traegheitsmoment des internen Rotators
240     I_mol=hbar/math.pi/4/Rot_const #

```



```

Traegheitsmomente im PAS
241   r=1-np.sum(cos_2*I_H/I_mol) #
Korrekturfaktor zwischen F0 und F
242   F_0 = hbar/4/math.pi/I_H/1e9 # reduzierte
      Rotationskonstante des internen Rotators
243   F = F_0 / r #
      Rotationskonstante des internen Rotators
244   rho=np.sum(np.sqrt(abs(np.sqrt(cos_2)*I_H/I_mol))) # beschreibt
      die Kopplung zwischen interner Rotation und der Gesamttrotation des
      Molekuels
245   delta=Delta(Cross) # Winkel
      zwischen der internen Rotatorachse und der z- Achse des Molekuels
      im PAS
246   epsilon=Epsilon(Cross) # Winkel
      zwischen der Projektion der internen Rotatorachse auf die x-y-Ebene
      und der x-Achse des Molekuels im PAS
247
248 if Anz_Rotor == 2:
249     I_H = np.sum(R_H)*H_mass*Ang**2 #
      Traegheitsmoment des internen Rotators
250     I_mol=hbar/math.pi/4/Rot_const #
      Traegheitsmomente im PAS
251     r=1-np.sum(cos_2*I_H/I_mol) #
      Korrekturfaktor zwischen F0 und F
252     F_0 = hbar/4/math.pi/I_H/1e9 # reduzierte
      Rotationskonstante des internen Rotators
253     F = F_0 / r #
      Rotationskonstante des internen Rotators
254     rho=np.sum(np.sqrt(abs(np.sqrt(cos_2)*I_H/I_mol))) # beschreibt
      die Kopplung zwischen interner Rotation und der Gesamttrotation des
      Molekuels
255     delta=Delta(Cross) # Winkel
      zwischen der internen Rotatorachse und der z- Achse des Molekuels
      im PAS
256     epsilon=Epsilon(Cross) # Winkel
      zwischen der Projektion der internen Rotatorachse auf die x-y-Ebene
      und der x-Achse des Molekuels im PAS
257     I_H2 = np.sum(R_H)*H_mass*Ang**2 #
      Traegheitsmoment des internen Rotators
258     r2=1-np.sum(cos_2*I_H2/I_mol) #
      Korrekturfaktor zwischen F0 und F
259     F_02 = hbar/4/math.pi/I_H2/1e9 # reduzierte
      Rotationskonstante des internen Rotators

```

```

260     F2 = F_02 / r                                     #
Rotationskonstante des internen Rotators
261     rho2=np.sum(np.sqrt(abs(np.sqrt(cos_22)*I_H2/I_mol))) # beschreibt
die Kopplung zwischen interner Rotation und der Gesamrotation des
Molekueles
262     delta2=Delta(Cross2)                             # Winkel
zwischen der internen Rotatorachse und der z- Achse des Molekueles
im PAS
263     epsilon2=Epsilon(Cross2)                         # Winkel
zwischen der Projektion der internen Rotatorachse auf die x-y-Ebene
und der x-Achse des Molekueles im PAS

264
265
266
267     BJ=np.sum(Rot_const[1:])/2/1e9
268     BK=Rot_const[0]/1e9-np.sum(Rot_const[1:])/2/1e9
269     B_minus=(Rot_const[1]-Rot_const[2])/1e9/2
270
271     #####
272     if Anharm == 1:
273         with open(Filename_anharm+Ending_anharm) as origin2:
274             for i,line in enumerate(origin2):
275                 if " Quartic Centrifugal Distortion Constants Tau Prime" in line
:
276                     k=int(i+3)
277                     if "Rotational Constants (in MHz)" in line:
278                         l=int(i+3)
279                 Tau=np.loadtxt(Filename_anharm+Ending_anharm,skiprows=k,usecols=(3),
converters = {3: lambda s: float(re.sub(r"D","e",s.decode('ascii'))
)},max_rows=6)
280                 Rot_const0=np.loadtxt(Filename_anharm+Ending_anharm,skiprows=1,
usecols=(3),max_rows=3,dtype=float)
281                 cd=centrifugaldis_S(Tau,Rot_const0)
282
283
284
285     #####
286     # Erzeugung der XIAM-Eingabedateien fuer einen Rotor
287
288     if Anharm != 1 & Anz_Rotor == 1:
289         with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
290             XIAM.write(Filename+"\n\n")
291             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))

```

```

292     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
293     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",1))
294     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1))
295     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
296     XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
297     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
298     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
299     XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
300     XIAM.write("\n")
301     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
302     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))
303     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
304     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3))
305     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0))
306     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('delta',delta))
307     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('epsil',epsilon))
308     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
309     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
310     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
311     XIAM.write("\n\n")
312     XIAM.write(" /A S 0      "+" \n")
313     XIAM.write(" /E S 1      "+" \n")
314     XIAM.write("\n")
315     XIAM.write("V 0 "+" \n")
316     XIAM.write("\n")
317     XIAM.write("J 30"+" \n")
318     XIAM.write('!')
319 elif Anharm ==1 & Anz_Rotor == 1:
320     with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
321         XIAM.write(Filename+"\n\n")
322         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))
323         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
324         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",1))
325         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1)) # Watson S
Reduktion
326         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
327         XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
328         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
329         XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
330         XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
331         XIAM.write("\n")
332         XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
333         XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))

```

```

334     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
335     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3))
336     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0))
337     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('delta',delta))
338     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('epsil',epsilon))
339     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJ',cd[0]))
340     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJK',cd[1]))
341     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DK',cd[2]))
342     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dj',cd[3]))
343     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dk',cd[4]))
344     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
345     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
346     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
347     XIAM.write("\n\n")
348     XIAM.write(" /A S 0      "+" \n")
349     XIAM.write(" /E S 1      "+" \n")
350     XIAM.write("\n")
351     XIAM.write("V 0 "+" \n")
352     XIAM.write("\n")
353     XIAM.write("J 30"+" \n")
354     XIAM.write('!')
355 else:
356     print("Zwei Rotoren")
357
358 # Erzeugung der XIAM-Eingabedateien fuer zwei Rotoren
359
360 if Anz_Rotor == 2:
361     if Sym == 1:
362         if Anharm == 0:
363             with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
364                 XIAM.write(Filename+"\n\n")
365                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))
366                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
367                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",2))
368                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1))
369                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
370                 XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
371                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
372                 XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
373                 XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
374                 XIAM.write("\n")
375                 XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
376                 XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))

```

```

377     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
378     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3,V32))
379     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0, F_02
))
380     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('delta',delta,
delta2))
381     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('epsilon',
epsilon, epsilon2))
382     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
383     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
384     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
385     XIAM.write("\n\n")
386     XIAM.write(" /AA  G  0  0      "+" \n")
387     XIAM.write(" /AE  G  1  1      "+" \n")
388     XIAM.write(" /EE  G  0  1      "+" \n")
389     XIAM.write(" /EA  G  1 -1      "+" \n")
390     XIAM.write("\n")
391     XIAM.write("V 0 0"+" \n")
392     XIAM.write("\n")
393     XIAM.write("J 30"+" \n")
394     XIAM.write('!')
395     elif Anharm == 1:
396         with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
397             XIAM.write(Filename+"\n\n")
398             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))
399             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
400             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",2))
401             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1)) # Watson S
Reduktion
402     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
403     XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
404     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
405     XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
406     XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
407     XIAM.write("\n")
408     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
409     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))
410     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
411     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3,V32))
412     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0, F_02
))
413     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('delta',delta,
delta2))

```

```

414     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('epsilon',
epsilon, epsilon2))
415     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJ',cd[0]))
416     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJK',cd[1]))
417     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DK',cd[2]))
418     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dj',cd[3]))
419     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dk',cd[4]))
420     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
421     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
422     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
423     XIAM.write("\n\n")
424     XIAM.write(" /AA  G  0  0      "+" \n")
425     XIAM.write(" /AE  G  1  1      "+" \n")
426     XIAM.write(" /EE  G  0  1      "+" \n")
427     XIAM.write(" /EA  G  1 -1      "+" \n")
428     XIAM.write("\n")
429     XIAM.write("V 0 0"+" \n")
430     XIAM.write("\n")
431     XIAM.write("J 30"+" \n")
432     XIAM.write('!')
433 elif Sym == 0:
434     if Anharm == 0:
435         with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
436             XIAM.write(Filename+"\n\n")
437             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))
438             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
439             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",2))
440             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1))
441             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
442             XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
443             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
444             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
445             XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
446             XIAM.write("\n")
447             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
448             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))
449             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
450             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3,V32))
451             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0, F_02
))
452     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('delta',delta,
delta2))
453     XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('epsilon',

```

```

epsilon, epsilon2))
454     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
455     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
456     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
457     XIAM.write("\n\n")
458     XIAM.write(" /AA      G   0   0           "+" \n")
459     XIAM.write(" /EE1     G   1   0           "+" \n")
460     XIAM.write(" /EE2     G   0   1           "+" \n")
461     XIAM.write(" /AE      G   1   1           "+" \n")
462     XIAM.write(" /EA      G   1  -1           "+" \n")
463     XIAM.write("\n")
464     XIAM.write("V 0 0"+" \n")
465     XIAM.write("\n")
466     XIAM.write("J 30"+" \n")
467     XIAM.write('!')
468     elif Anharm != 0:
469         with open(Filename+".xi","w") as XIAM:
470             XIAM.write(Filename+"\n\n")
471             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ncyc",100))
472             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("print",4))
473             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ntop",2))
474             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("reduc",1)) # Watson S
Reduktion
475             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("ints",3))
476             XIAM.write('{:10}{:10}{:10}\n'.format("freq",5,28))
477             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("temp",10))
478             XIAM.write('{:10}{:10}\n'.format("adj",4))
479             XIAM.write('{:10}{:10.6f}\n'.format("limit",0.00001))
480             XIAM.write("\n")
481             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BJ',BJ))
482             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('BK',BK))
483             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f}\n'.format('B-',B_minus))
484             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('V1n',V3,V32))
485             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('F0',F_0, F_02
))
486             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('delta',delta,
delta2))
487             XIAM.write('{:10.5} {:16.8f} {:16.8f}\n'.format('epsil',
epsilon, epsilon2))
488             XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJ',cd[0]))
489             XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DJK',cd[1]))
490             XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('DK',cd[2]))
491             XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dj',cd[3]))

```

```
492     XIAM.write('{:10.5} {:20.12f}\n'.format('dk',cd[4]))
493     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_z',Dipole[0]))
494     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_x',Dipole[1]))
495     XIAM.write('{:10.5} {:16.2f}\n'.format('mu_y',Dipole[2]))
496     XIAM.write("\n\n")
497     XIAM.write(" /AA  G  0  0          "+" \n")
498     XIAM.write(" /AE  G  1  1          "+" \n")
499     XIAM.write(" /EE  G  0  1          "+" \n")
500     XIAM.write(" /EA  G  1 -1          "+" \n")
501     XIAM.write(" /EA  G  1 -1          "+" \n")
502     XIAM.write("\n")
503     XIAM.write("V 0 0"+" \n")
504     XIAM.write("\n")
505     XIAM.write("J 30"+" \n")
506     XIAM.write('!')
507 else:
508     print()
```



# Anhang B

## B.1 Liste bereits veröffentlichte Publikationen

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden Teilergebnisse bereits veröffentlicht. Diese gehen zum Teil über die Analyse von großamplitudigen Bewegungen hinaus, lassen sich aber diesen zuordnen. Diese Arbeiten werden hier in den thematischen Kontext eingeordnet.

Als erstes sei hier die Untersuchung der geometrischen Struktur und der Hyperfeinstruktur des Rotationsspektrums von *ortho*-, *meta*- und *para*-Ethylanilin genannt. Aus der Messung der Isotopologen konnten sehr genaue Strukturen erzeugt werden.

Das nächste Beispiel ist die Reanalyse der chlorierter Aromaten zu nennen, bei dem die Analyse der Quadrupolkopplung mittels Erweiterter Townes-Dailey Analyse im Vordergrund stand. Zudem konnte für das 4-Chlorphenol die Aufspaltungen im Rotationsspektrum aufgrund der großamplitudigen Bewegung der Hydroxylgruppe noch genauer bestimmt werden.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit an der Untersuchung von *ortho*-Halotoluole mitgewirkt. Bei diesen Molekülen tritt eine komplexe Fein- und Hyperfeinstruktur aufgrund der Kopplung mit dem Kernspin der Halogenatome (bis auf Fluor) und der internen Rotation der Methylgruppe auf. Durch die Verknüpfung der Anpassungsrechnungen mit SPFIT und XIAM konnten die Barrierhöhen und die Quadrupolkopplung mit hoher Genauigkeit bestimmt werden.

Zuletzt sei die Untersuchung der Thermolyse von Hydrobenzamid mittels hochauflösender Rotationsspektroskopie erwähnt. Bei dieser Studie wurde die Substanz in der Molekularstrahldüse erhitzt und die Intensitäten der Zersetzungsprodukte Benzaldehyd, Benzonitril und Phenylmethanimin gemessen. Diese Daten wurden anschließend mit NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen verglichen.

Die nachfolgend gelisteten Publikationen sind chronologisch absteigend in dieser Arbeit abgedruckt.

- [67] K. G. Lengsfeld u. a., „A prochiral precursor in space? Accurate laboratory characterization of acetylacetylene in the cm-wave region“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *377*, 111441, DOI 10.1016/j.jms.2021.111441
- [111] X. Li u. a., „The 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane $\cdots$ NH<sub>3</sub> complex: A rotational study reveals a N $\cdots$  $\sigma$ -hole interaction“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *376*, 111409, DOI 10.1016/j.jms.2020.111409
- [307] A. Melli u. a., „A Journey from Thermally Tunable Synthesis to Spectroscopy of Phenylmethanimine in Gas Phase and Solution“, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 15016–15022, DOI 10.1002/chem.202003270
- [308] P. Buschmann u. a., „Probing resonance effects in aromatic systems by nuclear quadrupole Coupling: Investigations of 3- and 4-chlorophenol by rotational spectroscopy“, *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1217*, 128224, DOI 10.1016/j.molstruc.2020.128224
- [110] P. Buschmann u. a., „Proton inversion tunneling in the rotational spectrum of acetone cyanohydrin“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2020**, *373*, 111372, DOI 10.1016/j.jms.2020.111372
- [109] K. G. Lengsfeld u. a., „Barrier to internal rotation, symmetry and carbonyl reactivity in methyl 3,3,3-trifluoropyruvate“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234*, 1383–1393, DOI 10.1515/zpch-2020-0008
- [309] S. Herbers u. a., „Reactivity and rotational spectra: the old concept of substitution effects“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 11490–11497, DOI 10.1039/D0CP01145B
- [310] J. Wang u. a., „Rotational spectra and molecular structures of ethylanilines“, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2020**, *33*, 119–124, DOI 10.1063/1674-0068/cjcp1912215; With the permission of AIP Publishing.

## B.2 Abdrucke der veröffentlichten Artikel

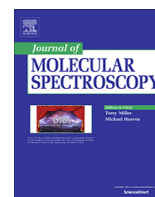
### Urheberrechtsschutz

Der Druck der eigenen Artikel in dieser Dissertation ist von den Verlagen genehmigt worden.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jms](http://www.elsevier.com/locate/jms)

# A prochiral precursor in space? Accurate laboratory characterization of acetylacetylene in the cm-wave region



Kevin G. Lengsfeld\*, Philipp Buschmann\*, Frederike Dohrmann, Jens-Uwe Grabow

Institut für Physikalische Chemie, Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstraße, 3a, 30167 Hannover, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 22 December 2020

In revised form 3 February 2021

Accepted 21 February 2021

Available online 4 March 2021

## Keywords:

Acetylacetylene

Acetylhalides

Tunneling parameter

Internal rotation

High resolution rotational spectroscopy

Prebiotics

## ABSTRACT

The most prominent pure rotational transitions of the prochiral, possibly prebiotic molecule acetylacetylene are recorded in the frequency range of 6.5–26.5 GHz for a reliable spectral characterization prerequisite to a possible extraterrestrial observation. Therefore, three different approaches for global fitting of the vibrational ground state are applied to analyze the experimentally determined transition frequencies using the programs SPFIT, XIAM and ERHAM corresponding to different theoretical treatments solving the internal rotation problem.

Furthermore, the resulting internal rotation parameter  $V_3$  is compared to those other substituted acetyl species, and derivatives of butynes and possible explanations for the observed trends are given. For the substituted acetyl species, the spectra of acetylfluoride, -chloride, -bromide and -iodide are reanalyzed.

The obtained rotational constants have been interpreted in terms of characterizing the geometric structure. A correlation between the tunneling parameter  $\epsilon_1$  and  $V_3$  of several molecular species displaying spectral internal rotation splitting patterns has been found and quantified. This relationship can simplify the analysis of vibrational ground state rotational spectra in finding a suitable starting point for the fitting procedure using the program ERHAM, which is the predestined choice to analyze and predict signal positions up to very high quantum numbers. Being able to predict those signal positions is crucial for a possible comprehensive astronomical identification and subsequent application as an astrophysical probe for the conditions in interstellar molecular clouds.

© 2021 Published by Elsevier Inc.

## 1. Introduction

This study is dedicated to Stephan Schlemmer, whose work includes the controlled formation, isolation and characterization of transient molecular uncharged and ionic species [1,2]. Indeed, his investigations focus on the reactivity of smaller molecules as well as their characterization from mm to  $\mu\text{m}$  wavelengths using molecular beam and absorption techniques, aiming at the identification of astrochemically species important for the modelling of various reactions that might occur in interstellar space [3–9].

Many polyatomic species have already been detected in interstellar space, comets, asteroids and atmospheres of planets and moons. Their composition can be modelled by combining detailed measurements of these celestial objects with terrestrially determined spectroscopic data [10–13]. For this purpose, transient species can terrestrially be generated under sometimes exotic conditions by molecular beam ionization or pyrolysis and

characterized in-situ by spectroscopic techniques reflecting mainly rotational transitions in different vibrational states [14–16]. For the potentially extraterrestrial molecules that Schlemmer and co-workers have characterized, two formation pathways are considered to be important [17–28]. Either, molecules can be formed by reactions in the gas phase (e.g. acetaldehyde [29]) or they are formed on the surface of dust particles in ice matrices (e.g. methanol [30]) under the influence of electromagnetic radiation of surrounding stars [31].

Of particular interest are those regions where HCN/NH<sub>3</sub> is present, since they provide the necessary elemental composition for the formation of nitrogen-based prebiotic molecules as the molecular origin of life [32–34].

Despite the continued focus is on (pro-)chiral molecules, which contain essential structural building blocks for the formation of biomolecules, propylene oxide (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>O) is the only chiral molecule that could be detected in interstellar space so far [35]. Acetylacetylene (Acetyl ethyne, Methyl ethynyl ketone, 3-Butyne-2-one, CH<sub>3</sub>COCCH), the target of this investigation, is a possible prochiral precursor that contains a reactive carbonyl functionality. Its plausible formation involves acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) or acetyl

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de](mailto:kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de) (K.G. Lengsfeld), [philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de](mailto:philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de) (P. Buschmann).

radicals ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), postulated as intermediates in the formation of acetone [36], and ethynyl radicals ( $\text{C}_2\text{H}$ ) in regions of the interstellar medium, where  $\text{C}_2\text{H}$  has already been detected. Among these are the Orion KL nebula, the molecular cloud Sagittarius B2, the double star system IRAS 16293-2422, the Taurus molecular cloud TMC-2 and the region at  $z = 0.89$  of the spiral galaxy at the quasar PKS 1830-211 [36–44].

In this context, the Orion KL nebula is a favorable starting point for an interstellar search, since its hot environment has melted large amounts of ice, possibly releasing encapsulated larger molecules. In this context, acetylacetylene could serve as an indicator for certain astrochemical environments, since the formation would have to take place in areas with sufficient oxygen abundance.

In addition to a plausible formation path and the successful radioastronomic detection of the corresponding necessary precursors, the title molecule also possesses a dipole moment comparable to that of acetaldehyde, whose isotopologues even could be detected radioastronomically, considerably promoting its observation.

Moreover, its presence would be an additional indicator for the formation of acetyl cyanide (CH substituted by N), which is expected to be a synthetic precursor of the simplest amino acid glycine. Glycine itself has been postulated in interstellar space for quite some time [45,46], but could not be detected yet [47,48] despite detailed characterization in terrestrial laboratories [49–51]. The same situation applies to acetyl cyanide, as it has not yet been found in the interstellar medium even though extensive experimental and theoretical investigations have been carried out [52,53]. Strecker-like reactions make a formation plausible [54]. This is demonstrated in particular by the detection in interstellar space of the related molecules aminoacetonitrile [55], formamide [56], cyanoformaldehyde [57] and acetamide [58].

The rotational spectrum of acetylacetylene shows a fine structure caused by a tunneling motion of the methyl group. Only 17 molecules with such a large amplitude motion have been detected in the interstellar medium so far (after explicit treatment of the internal rotation): Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) [59], methyl mercaptan ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ) [60], acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) [61], methylamine ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) [62], methyl isocyanate ( $\text{CH}_3\text{NCO}$ ) [63], methyl formate ( $\text{HC(O)OCH}_3$ ) [64], acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) [65], ethanimine ( $\text{CH}_3\text{CHNH}$ ) [66], dimethyl ether ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) [67], acetamide ( $\text{CH}_3\text{C(O)NH}_2$ ) [68], *N*-methyl formamide ( $\text{CH}_3\text{NHCHO}$ ) [69], acetone ( $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_3$ ) [70], propylene oxide [35], methoxymethanol ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OH}$ ) [71], methyl acetate ( $\text{CH}_3\text{C(O)OCH}_3$ ) [72], hydroxyacetone ( $\text{CH}_3\text{C(O)CH}_2\text{OH}$ ) [73] and ethyl methyl ether ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ ) [74].

The particular selection of molecules already identified in the interstellar medium (>200) [75,76] is associated with important astrophysical, -chemical and -biological information:

While the characteristic fine structure of the molecular spectra resulting from their methyl group internal rotation allows a very reliable identification of this species, also the ambient temperature can be derived from the observation of the rotational transitions of different vibrational states and their relative intensity. Furthermore, methyl groups are characteristics of many molecular building blocks of life, as the most prominent example of nucleic bases shows [77].

## 2. Experimental

Rotational transitions were measured in a jet using a resonator-enhanced instrument covering a frequency range of 2–26.5 GHz at an instrumental resolution of only a few kHz as described in detail elsewhere [78,79]. The substance, purchased from Sigma Aldrich, was used without further purification, exhibiting sufficient vapor pressure to seed the carrier gas for the jet experiment at room temperature. Using a stagnation pressure of

1.0 bar, argon was expanded coaxially along the resonator axis ensuring maximum interaction time between the coherent radiation and the adiabatically cooled molecular ensemble.

## 3. Spectral prediction

For an initial prediction of the transition frequencies in the range covered by our instrument, we utilized the assignment available from Stiefvater and Sheridan [80]. They determined the vibrational ground state rotational constants for *A* ( $\sigma = 0$ ) and *E* ( $\sigma = \pm 1$ ) internal rotor symmetry species separately with a rigid rotor model Hamiltonian

$$\widehat{H}_{\text{rr}} = A\widehat{J}_a^2 + B\widehat{J}_b^2 + C\widehat{J}_c^2. \quad (1)$$

While this approach (expanded by centrifugal distortion effects) is justified effectively for the *A* species, the Hamiltonian of the *E* species has to be extended by additional coupling terms to meet experimental accuracy

$$\widehat{H}_{\text{ir}} = (D_a + D'_a\widehat{J}^2 + D''_a\widehat{J}_a^2 + D'''_a\widehat{J}^4)\widehat{J}_a^2 + (D_b + D'_b\widehat{J}^2)\widehat{J}_b^2 + D_c\widehat{J}_c^2. \quad (2)$$

Here,  $D_g$  ( $g = a, b, c$ ) are coupling parameters of internal rotation (and corresponding distortion parameters) and overall rotation, introduced by Herschbach [81] and resulting from perturbation treatment in the high barrier approximation as applied also in comparable cases [52,82,83]. They are of the form

$$D_g = F\rho_g W_{01}^{(1)} \quad (3)$$

with the components of the  $\rho$  vector

$$\rho_g = \lambda_g \frac{I_x}{I_g}, \quad (4)$$

where  $\lambda_g$  describes the direction cosine between the internal rotor axis and the principal inertial axes,  $I_x$  and  $I_g$  are the moments of inertia of the internal rotor and the molecule along the principal inertial axes, respectively, and  $F$  is the rotational constant of the internal rotor

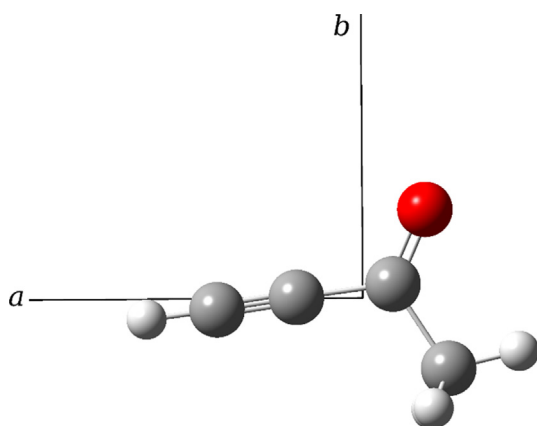
$$F = \frac{F_0}{r} = \frac{h^2}{8\pi^2 r I_x} \quad (5)$$

$$r = 1 - \sum_g \lambda_g^2 \frac{I_x}{I_g} \quad (6)$$

For acetylacetylene, as observed in comparable molecular acetyl species, we anticipate one conformer of  $C_s$  symmetry, displayed in Fig. 1. The geometric parameters describing the methyl top are taken from a computed  $r_0$  structure optimized at the B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ level of theory [84–90], utilizing the Gaussian 16 program Revision B.01 [91] (the corresponding atom coordinates are provided in the supplementary material). The predicted structures usually have sufficient accuracy to allow a straightforward measurement and assignment, i.e. the internal rotation splitting is correctly predicted within 1 MHz, which is the bandwidth of a single measurement at the cavity instrument. The barrier height of the threefold internal rotor potential, was taken from the previous experimental determination by Stiefvater. These mentioned quantities are given in Table 1.

Some of the observed signals (mainly those of the *A* symmetry species) display an additional splitting into two components, shown in Fig. 2. The hypothesis of the hydrogen spins coupling with each other or with the overall rotation of the molecule was excluded by quantum chemical calculations, predicting the corresponding coupling constants to be negligible.

These hydrogen spin contributions would lead to splittings below the resolution limit of the spectrometer and therefore



**Fig. 1.** Molecular structure of acetylacetylene, view on the  $ab$  plane of symmetry. (color code: black – carbon; gray – hydrogen, red – oxygen). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Table 1**

Initial molecular parameters of acetylacetylene, derived by Stiefvater [80]. The parameters for the prediction of the fine structure ( $F$  and  $\delta$ ) are provided by an  $r_0$  structure optimized at the B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ level of theory.

Parameter	Unit	Value
$A_0$ (A) <sup>a</sup>	/MHz	10257.68(5)
$B_0$ (A)	/MHz	4030.94(10)
$C_0$ (A)	/MHz	2941.56(5)
$A_0$ (E)	/MHz	10256.66(5)
$B_0$ (E)	/MHz	4029.80(10)
$C_0$ (E)	/MHz	2941.56(5)
$V_3$ <sup>b</sup>	/cm <sup>-1</sup>	375(21)
$F$ <sup>c</sup>	/GHz	165.6
$\angle(i,a)/\delta$ <sup>d</sup>	/°	124
$\mu_a$ <sup>e</sup>	/D	~1.2
$\mu_b$	/D	~2.4

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants for the A and E species. For SPFIT: Values for the A and E species, respectively

<sup>b</sup> Barrier height of the methyl internal rotor.

<sup>c</sup> Rotational constant of the internal methyl rotor.

<sup>d</sup> Angle between the internal rotor axis and the  $a$  axis of the principal inertial axis system.

<sup>e</sup> Estimated permanent electric dipole moment components.

causing line broadening at most, which was indeed observed for transitions with the strongest coupling predicted. Hence, only Coriolis coupling with low excited vibrational states seems to be sufficiently plausible in causing the observed splitting. An exact characterization of these interactions was prevented by the experimental setup, since the adiabatically cooled jet does not provide sufficient intensity for required transitions of excited states. Therefore, for split signals, the hypothetical unsplit transition frequencies were determined by their mean values and, accordingly, weighted less in the fitting procedure.

A first assignment was based on the measurement of predicted  ${}^aR_{0+1}$  branch signals and resulted in a fit close to experimental accuracy. The additional measurement of rotational transitions characterized by a higher rotational quantum number  $J$  improved the quartic centrifugal distortion constants. The selective measurement of further - more rarely  ${}^bQ_{+1-1}$ ,  ${}^bR_{+1+1}$ ,  ${}^bR_{-1+1}$ ,  ${}^aQ_{0-1}$ ,  ${}^bR_{-1+3}$  or “forbidden”  ${}^cQ_{+1-2}$  branch - transitions with lower intensity tabulated in the [supplementary material](#), resulted in precise model parameters for a (limited) extrapolation into higher frequency ranges, serving as basis for an extraterrestrial detection.

#### 4. Assignment of the signals

For a sufficient description of the vibrational ground state rotational spectrum of the molecule, it was necessary to extend the Hamiltonian to semi-rigidity, implementing centrifugal distortion terms (Watson's  $S$  reduction in its  $I'$  representation [92]):

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{\text{tr}} + \hat{H}_{\text{ir}} + \hat{H}_{\text{cd}} \\ &= \hat{H}_{\text{tr}} + \hat{H}_{\text{ir}} + D_J \hat{J}^4 + D_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_a^2 + D_K \hat{J}_a^4 + d_1 \hat{J}^2 (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \\ &\quad + d_2 (\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4),\end{aligned}\quad (7)$$

where  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_K$ ,  $d_1$  and  $d_2$  denote the quartic centrifugal distortion coefficients with the angular momenta  $\hat{J}$  and  $\hat{J}_a$  to the fourth power and  $\hat{J}_+$  and  $\hat{J}_-$  being the step operators.

The fit of the described model Hamiltonian to the experimental transition frequencies was performed using Pickett's CALPGM suite of programs (SPCAT/SPFIT) [93], where internal rotation is treated with the principal axis method (PAM) and, therefore, individual sets of rotational constants are necessary to describe each of the two torsional symmetry states separately, as described in Eq. (2).

To yield only one global set of rotational constants and get the internal rotation parameters directly, in particular the characteristic  $V_3$  term in the potential expansion of the methyl group internal rotation as well as the angle  $\delta$  between the principal axis  $a$  and the internal rotor axis, we also performed a fit with the internal rotation program XIAM developed by Hartwig [94,95].

This program utilizes the combined axis method (CAM), where the internal rotation is treated by the  $\rho$  axis method (RAM) having one axis coinciding with the symmetry axis of the internal rotor, and subsequent rotational transformation in the PAS, which allows an exact treatment of centrifugal distortion. This procedure also has the advantage of high fitting performance.

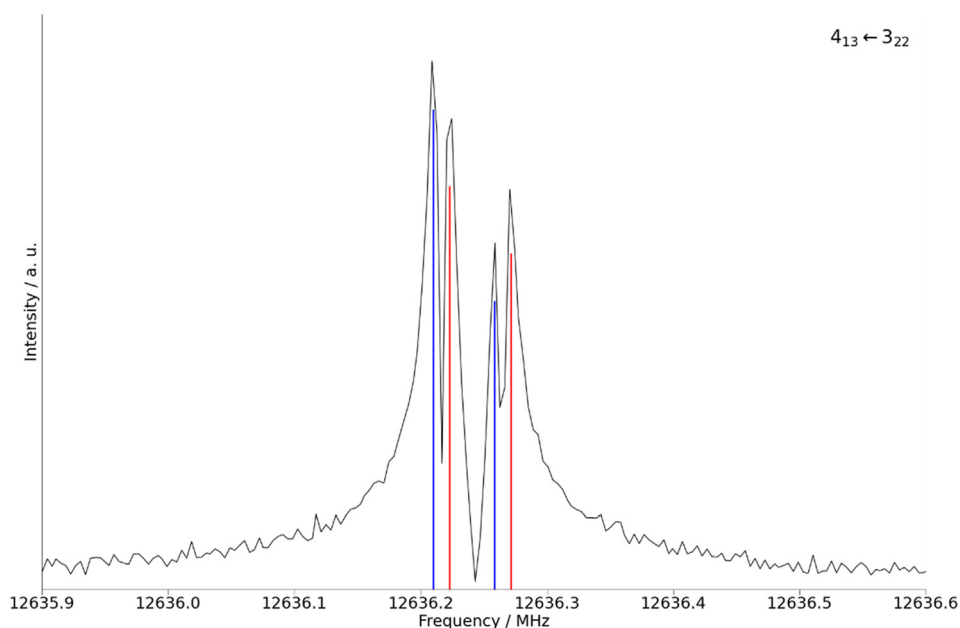
While the starting values  $F_0$  and  $\delta$  again are used from the structure optimization, the empirically found value was used for the  $V_3$  parameter.

Additionally, a fit was performed utilizing the Effective Rotational HAMILtonian (ERHAM) program developed by Groner [96]. Even though the internal rotation part of the Hamiltonian is set up in the RAS, because the program does not actually solve the internal rotation Hamiltonian like the previously described program, a simple classification is not possible. Furthermore, the internal rotation eigenfunctions (as well as elements of the complete Hamiltonian) can generally be expanded in a Fourier series being of defined periodicity. For sufficiently high barriers the corresponding coefficient functions have the maximum of their probability density centered in different wells of the potential function, while those of the matrix elements of the effective Hamiltonian being called tunneling parameters  $\varepsilon_i$  are used as fitting parameters in the program [97].

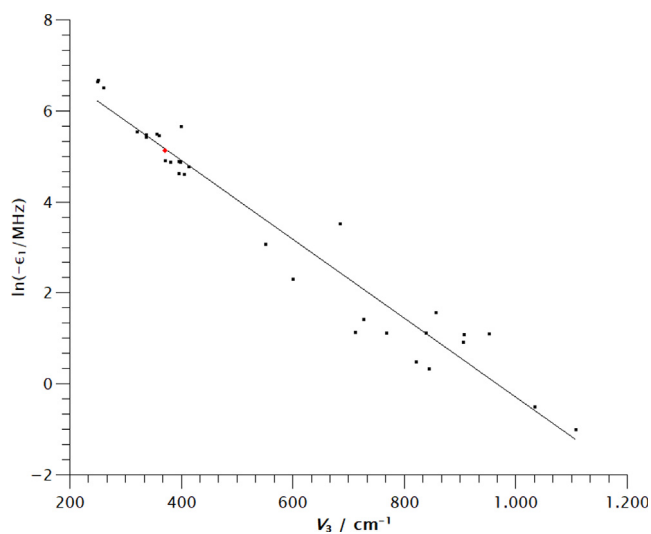
The most important parameter for sufficiently high barriers is  $\varepsilon_1$ . Thus, choosing an optimal starting point for fitting the transitions already assigned successfully with the XIAM program can be important for convergence into the correct minimum. To facilitate a more systematic approach, so far not available in the literature, we decided to plot the experimentally determined  $\varepsilon_1$  (in the case of two different methyl rotors  $\varepsilon_{10}$  and  $\varepsilon_{01}$ ) tunneling parameters against determined  $V_3$  by different fitting programs. Limiting those data to sufficiently high barriers ( $V_3 > 200$  cm<sup>-1</sup>) single molecular species results in data points displayed in Fig. 3. Employing a linear regression on  $\ln(-\varepsilon_1)$  vs.  $V_3$  yields

$$\ln(-\varepsilon_1/\text{MHz}) = -0.0087 \cdot V_3/\text{cm}^{-1} + 8.3790 \quad (8)$$

with a squared correlation coefficient of 0.9479:



**Fig. 2.** Acetylacetylene *b*-type rotational transition  $4_{13} \leftarrow 3_{22}$  ( $J''_{KaKc} \leftarrow J'_{KaKc}$ ) of the  $V_3$  internal rotation *A* symmetry species, exhibiting an additional splitting possibly caused by the interaction with other vibrational states. (Red and blue lines indicate different Doppler components.) (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



**Fig. 3.** Plot of experimentally determined values of  $\ln(-\epsilon_1)$  against tunneling barrier heights of the internal methyl rotors listed in the [Supplementary material](#). [52,82,98–129] The red square on the linear regression indicates the  $\ln(-\epsilon_1)$  value for the fitted barrier height of acetylacetylene. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

## 5. Results and discussion

The model parameters obtained by fitting each model Hamiltonian to the experimental transition frequencies, utilizing the internal rotation programs XIAM, SPFIT and ERHAM, are summarized in [Table 2](#). The internal rotation parameter  $V_3$  and rotational constants are consistent with the parameters determined by Stiefvater and Sheridan, shown in [Table 1](#).

An estimation of  $V_3$  of the hindered large amplitude motion is performed in the SPFIT and ERHAM program using a perturbation approach, where the cross-terms in the PAM are treated and approximated in a series expansion, which is only appropriate with

a sufficiently high barrier. Since this condition is fulfilled for acetylacetylene, a corresponding perturbation coefficient  $w_1$  can be derived according to Herschbach from the SPFIT  $D_a$  and  $D_b$  parameters as well as from the difference of the torsion energy levels obtained by ERHAM

$$w_1 = -\frac{8}{27} \cdot \frac{\Delta E_{A-E}}{F}. \quad (9)$$

The perturbation coefficients, in turn, correspond to a reduced barrier  $s$  from which the  $V_3$  barrier can be derived using the following relation:

$$V_3 = \frac{9}{4} \cdot F \cdot s \quad (10)$$

Both approaches are described in the literature [52,82,114,118,121,132]. Furthermore, the  $C_s$  symmetry of the molecule can be confirmed by planar moments. For this purpose, an increment system for  $P_{cc}$ , known in the literature, can be used [133]: Every methyl group contributes about  $1.6 \text{ amu } \text{Å}^2$  to  $P_{cc}$  for a molecule with an *ab*-plane of symmetry, being in good agreement with the experimental determined value. A structure determination using infrared data as well as the consistency under isotopic substitution of oxygen and deuterium at the terminal carbon atom [134] further confirm the predicted symmetry [135].

The barrier height  $V_3$  to methyl torsion of acetylacetylene of  $370.131(11) \text{ cm}^{-1}$  obtained by the fit utilizing the program XIAM agrees remarkably well with a quantum chemical prediction ( $370 \text{ cm}^{-1}$ ) from single point calculations of the energetic minimum and maximum of a relaxed scan of the methyl group internal rotation on the CCSD/aug-cc-pVTZ level of theory.

Besides the absolute value of  $V_3$  the relation to similar molecules is interesting. The comparison of the barrier height with the isoelectronic acetyl cyanide in a first step is predestined for this purpose. It is obvious that the barrier height is hardly or not at all affected by the steric interactions of the substituent at the acetyl group ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ). Consequently, when comparing the barriers with different substituents in this substance class, a reasonable explanation can be restricted to inductive or mesomeric electronic effects. Our hypothesis is based on a weakening of the bond as an essential

**Table 2**  
Experimentally obtained spectroscopic parameters for acetylacetylene by utilizing the programs SPFIT, XIAM and ERHAM.

Parameter	Unit	SPFIT	XIAM	ERHAM
$A_0^a$	/MHz	10257.8737(12) 10256.54153(94)	10257.02136(45)	10256.98318(33)
$B_0$	/MHz	4030.37212(38) 4029.83346(38)	4030.08851(15)	4030.01412(13)
$C_0$	/MHz	2941.62403(36) 2941.62926(36)	2941.54588(15)	2941.62562(12)
$D_J^b$	/kHz	0.2641(48)	0.2641(17)	0.2679(22)
$D_{JK}$	/kHz	21.032(22)	20.6990(87)	20.667(14)
$D_K$	/kHz	-8.855(83)	-8.552(31)	-8.454(33)
$d_1$	/kHz	-0.2012(33)	-0.2159(12)	-0.2221(12)
$d_2$	/kHz	-0.2230(12)	-0.20706(42)	-0.20410(42)
$D_a^c$	/MHz	-21.515(18)	-	-
$D_a^J$	/MHz	0.0156(26)	-	-
$D_a^K$	/MHz	0.0606(66)	-	-
$D_a^J$	/kHz	-0.363(41)	-	-
$D_b$	/MHz	-13.43(20)	-	-
$D_b^J$	/MHz	-0.0556(40)	-	-
$D_{\pi 2J}^d$	/kHz	-	107.9(34)	-
$D_{\pi 2K}$	/MHz	-	-1.717(12)	-
$\varepsilon_1^e$	/MHz	-	-	-168.748(50)
$(\frac{B+C}{2})_1$	/kHz	-	-	-1.576(42)
$V_3^f$	/cm <sup>-1</sup>	369 <sup>n</sup>	370.131(11)	361 <sup>n</sup>
	/GHz	11062.3 <sup>n</sup>	11096.24(32)	10822.5 <sup>n</sup>
	/kJ mol <sup>-1</sup>	4.41 <sup>n</sup>	4.42775(13)	4.32 <sup>n</sup>
$P_{cc}^g$	/amu Å	1.43649(3)	1.43285(1)	1.43642(1)
$F^h$	/GHz	-	165.3 <sup>o</sup>	160.661(31)
$\rho^i$	-	-	0.0397 <sup>p</sup>	0.041254(10)
$\angle(i,a)/\delta^j$	/°	121.7 <sup>p</sup>	121.076(4)	121.643(4)
$\beta^k$	/°	-	146.9 <sup>p</sup>	147.479(5)
$N^l$	-	77	77	77
$\sigma^m$	/kHz	9.7	2.5	3.7/2.9

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants. Constants obtained by ERHAM were converted from *A* to *S* reduction utilizing equations in Table 8.16 in [130]. For SPFIT: Values for the *A* and *E* species, respectively

<sup>b</sup> Quartic centrifugal distortion constants, in Watson's *S* reduction, *J'* representation. Constants obtained by ERHAM were converted from *A* to *S* reduction utilizing equations in Table 8.16 in [130].

<sup>c</sup> Coupling parameters for the treatment of the *E* species in SPFIT.

<sup>d</sup> Distortion coefficients of the internal rotation in XIAM. Using additional distortion coefficients of the potential function implemented in the Xiam Code by Herbers [131] provides a slightly higher rms.

<sup>e</sup> Tunneling parameters of the internal rotation in ERHAM.

<sup>f</sup> Barrier height of the methyl internal rotor.

<sup>g</sup> Second inertial moment in *c*-direction in the molecular inertial principal axis system.

<sup>h</sup> Rotational constant of the internal methyl rotor.

<sup>i</sup> Amount of the  $\rho$  vector, corresponding to the coupling of internal and overall rotation.

<sup>j</sup> Angle between the internal rotor axis and an axis of the principal inertial axis system.

<sup>k</sup> Rotational Angle between RAS and PAS.

<sup>l</sup> Number of assigned fine components.

<sup>m</sup> Standard deviation of the fit. For the ERHAM fit: Standard deviation of the *A* and *E* species, respectively.

<sup>n</sup> Derived parameter from fitted quantities utilizing the Herschbach approach and (9).

<sup>o</sup> Fixed on the computed value.

<sup>p</sup> Derived from the fit. The angles  $\angle(i,a)/\delta$  was calculated by equation (19)/(20) from [83].

contribution to the reduction of the barrier height, which is reflected in border case by a complete dissociation of the C—C bond.

All occurring electronic effects, depending on their magnitude, can stabilize the hypothetical dissociation product and can therefore lead to a more or less distinct barrier reduction.

In both molecules, there is a conjugated  $\pi$ -system, making the mesomeric effects the main influence on the barrier height. It can be seen that the weakening of the C—C bond is less pronounced in acetyl cyanide than in acetylacetylene, since the experimentally determined barrier heights of 404.867(90) cm<sup>-1</sup> is larger than the value for acetylacetylene, determined in this study.

Furthermore, an exchange of the cyanide group, as a pseudo halide, by elements from group 17 is recommended for additional validation of the relationship. The halogens as a functional group

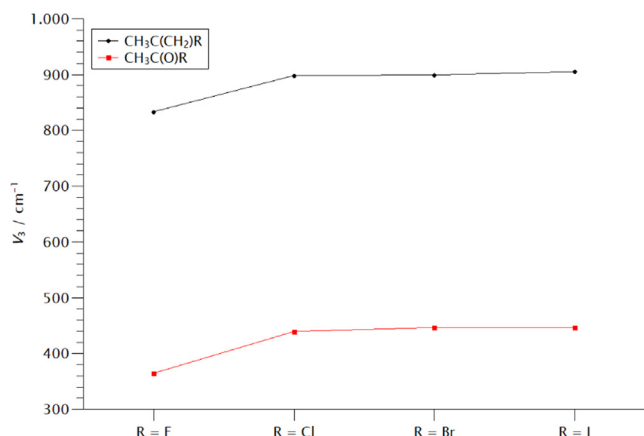
are characterized by their pronounced electron withdrawal through the  $\sigma$ -bonds (-I effect). In the case of the acetyl species, this results in a weakening of the C—C bond when the halogen electronegativity increases, which is indeed the case for acetyl fluoride, so a decrease of  $V_3$  from fluorine to chlorine should be observed. For the bromide and the iodide on the other hand no substantial electron withdraw is expected to further change the barrier. In order to ensure a consistent comparison, the measurement data known from the literature were used for this species [136–139] for a refit utilizing the XIAM program to allow for a uniform theoretical treatment of the molecules. The newly determined barriers of the individual molecules are summarized in Table 3 and confirm the expected trend.

Further evidence is provided by the substance class of 2-substituted propenes, where the C=O group is isoelectronically

**Table 3**

Experimental redetermined barrier heights  $V_3$  for different acetylacetylene derivatives and comparison of differently substituted butyne derivatives.

Molecule	$V_3/\text{cm}^{-1}$
Acetyl fluoride	364(1)
Acetyl chloride	439(2)
Acetyl bromide	446(1)
Acetyl iodide	447(2)
Acetyl cyanide [52]	404.867(90)
Acetylacetylene	370.131(11)
2-Methyl-1-buten-3-yne [140]	703(25)
3-Methyl-1-butyne [141]	1485(14)



**Fig. 4.** Comparison of the barrier heights to methyl internal rotation of halogenated acetyl and 2-propene species.

replaced by a  $\text{C}=\text{CH}_2$  group: As shown in Fig. 4, the halogenated species show an analogous trend, which is uniformly shifted to higher barriers [142].

Here, besides the electronic effects mentioned above, this also reflects the strong influence of the steric environment on the torsional barrier of the methyl groups, which is known from the comprehensive characterization of aromatic molecules [143–150].

This influence is also evident considering the structural motive investigated in this work: While the exchange of  $\text{C}=\text{O}$  by a  $\text{C}=\text{CH}_2$  group already results in a significant increase [140] (see Table 3, here a re-evaluation did not allow a change of the value or a reduction of the error), a further exchange by  $\text{CH}_3$  and  $\text{H}$ , resulting in the molecule 3-methyl-1-butyne, leads to a further significant increase: Due to the angular contraction associated with the rehybridization of the central carbon atom, which causes an increased steric interaction, the resulting barrier is indeed high enough that the  $V_3$  parameter can no longer be determined from tunnel splittings in the rotation spectrum [141], thus requiring vibrational spectroscopic methods for an experimental determination [151].

## 6. Conclusion

In this work, the prebiotic molecule acetylacetylene, a plausible prochiral molecule in the interstellar medium, was characterized comprehensively in the cm-wavelength range. Its methyl group internal rotation is of general interest, since information on the astrophysical environment can be gained from the intensity ratio of different excited torsional states, where the energy difference of the *A* and *E* sublevels can be significantly larger than their frequency splitting in the pure rotational spectrum from the ground state.

In a first investigation sixty years ago, the rotational constants were determined individually for the *A*- and *E*-symmetry species

in separate fits [80]. In this extended study, the molecular characterization could be improved significantly by global fitting approaches combined with new high precision measurement data, resulting in precise spectroscopic constants and parameters quantifying the internal methyl group rotation potential parameters. This culminates in improved predictions of rotational transitions in higher frequency ranges, a prerequisite for a possible detection and identification in interstellar space. For this purpose, three well known programs for the treatment of internal rotation are used: With the perturbation approach implemented in SPFIT, the Combined Axis Method used in XIAM, and the effective rotational Hamiltonian approach in ERHAM, fits close to experimental accuracy are achieved. These can also serve as a starting point for further characterizations of the molecule towards frequencies up to the THz region. Also, a list of the measured most intense signals in the 6.5–26.5 GHz measurement range is provided, possibly allowing for a direct identification using cm-wave radio astronomical data.

In addition, the experimentally determined  $V_3$  barrier parameter is evaluated by comparison with substituted molecules maintaining similar structural backbone. Therefore, literature data of acetyl halides were refitted utilizing XIAM to allow for a reliable comparison.

We previously developed a method to estimate the  $\Delta E$  parameter for the tunneling motion of the OH group in saturated alcohols corresponding to a double well potential [152]. Transferring this approach to ERHAM, we correlate fitted values from the literature of the most important tunneling parameter  $\varepsilon_1$  with the  $V_3$  potential parameter to determine a method for its estimation. In the case of the studied molecule, this approach leads to a deviation of only 2.5%. This also provides a contribution for simplifying the analysis of future potential astromolecules with medium to high barriers to internal rotation, since characterization and prediction are possible even at high frequencies due to ERHAMs capabilities.

## CRediT authorship contribution statement

**Kevin G. Lengsfeld:** Conceptualization, Validation, Formal analysis, Visualization, Software, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Philipp Buschmann:** Conceptualization, Validation, Investigation, Formal analysis, Software, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Frederike Dohrmann:** Validation, Data curation, Formal analysis, Investigation, Visualization. **Jens-Uwe Grabow:** Supervision, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgement

The authors thank the Land Niedersachsen and the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funds. K.G.L. gratefully acknowledges the Fonds der Chemischen Industrie for a Ph.D. fellowship.

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2021.111441>.







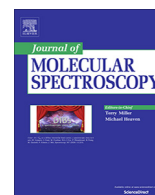


- [145] L. Ferres, W. Stahl, H.V.L. Nguyen, Low torsional barrier challenges in the microwave spectrum of 2,4-dimethylanisole, *J. Chem. Phys.* 151 (2019) 104310, <https://doi.org/10.1063/1.5116304>.
- [146] L. Ferres, W. Stahl, H.V.L. Nguyen, Conformational effects on the torsional barriers in *m*-methylanisole studied by microwave spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 148 (2018) 124304, <https://doi.org/10.1063/1.5016273>.
- [147] K.P.R. Nair, S. Herbers, H.V.L. Nguyen, J.-U. Grabow, The structure and low-barrier methyl torsion of 3-fluorotoluene, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 242 (2020) 118709, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118709>.
- [148] D.A. Obenchain, P. Pinacho, S. Zinn, M. Schnell, The low-barrier methyl internal rotation in the rotational spectrum of 3-methylphenylacetylene, *J. Mol. Struct.* 1213 (2020) 128109, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128109>.
- [149] K.P.R. Nair, S. Herbers, D.A. Obenchain, J.-U. Grabow, Internal methyl rotation and molecular structure of trifluorotoluenes: microwave rotational spectra of 2,3,4- and 2,4,5-trifluorotoluene, *Can. J. Phys.* 98 (2020) 543–550, <https://doi.org/10.1139/cjp-2019-0477>.
- [150] K.P.R. Nair, S. Herbers, A. Lesarri, J.-U. Grabow, Molecular systems with nearly-free internal rotation and nuclear quadrupole coupling: Meta-chlorotoluene, *J. Mol. Spectrosc.* 361 (2019) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.003>.
- [151] G.A. Guirgis, S. Bell, C. Zheng, P. Groner, J.R. Durig, Raman, infrared and far infrared spectra, ab initio calculations,  $r_0$  structural parameters, and internal rotation of 3-methyl-1-butyne, *J. Mol. Struct.* 733 (2005) 167–179, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.07.040>.
- [152] P. Buschmann, K.G. Lengsfeld, K. Aydt, M.K. Jahn, S. Herbers, M.J. Travers, H.V. L. Nguyen, J.-U. Grabow, Proton inversion tunneling in the rotational spectrum of acetone cyanohydrin, *J. Mol. Spectrosc.* 373 (2020) 111372, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2020.111372>.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jms](http://www.elsevier.com/locate/jms)

# The 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane···NH<sub>3</sub> complex: A rotational study reveals a N···σ-hole interaction



Xiaolong Li<sup>a</sup>, Kevin G. Lengsfeld<sup>b,\*</sup>, Philipp Buschmann<sup>b,\*</sup>, Juan Wang<sup>a</sup>, Jens-Uwe Grabow<sup>b</sup>, Qian Gou<sup>a</sup>, Gang Feng<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Daxuecheng South Rd. 55, 401331 Chongqing, China

<sup>b</sup> Institut für Physikalische Chemie, Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstrasse, 3a, 30167 Hannover, Germany

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 25 September 2020

In revised form 8 December 2020

Accepted 9 December 2020

Available online 19 December 2020

## Keywords:

Non-covalent interactions

σ-hole interaction

Rotational spectroscopy

Molecular structure

Chalcogen bond

## ABSTRACT

Six isotopologues of the 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane···ammonia complex were characterized by rotational spectroscopy. Accurate molecular structures of the observed dimer were obtained combining quantum chemical calculations and experimental results employing Kraitchman's equations. To further investigate the non-covalent interactions between the two subunits, the nuclear quadrupole hyperfine structure was analyzed and interpreted. Additionally, natural bond orbital and non-covalent interactions analyses were applied. A N···S σ-hole interaction characterizes the structure of the observed complex.

© 2020 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

σ-holes can be viewed as a region of positive electrostatic potential combined with an energetically low-lying anti-bonding σ\* orbital located along the extension of a covalent bond. This phenomenon predominantly exists in chemical compounds containing σ-bonds between groups IV - VII elements. Furthermore the σ-holes can interact with nucleophiles, that have lone pair(s), and cause a corresponding non-covalent interaction (NCI) [1].

σ-hole interactions play a major role in crystal engineering, molecular recognition and supramolecular chemistry [2–4]. Despite the importance of such type of NCIs, the attention paid to this research object was rather limited until recently when Halogen bonds were among the first recognized σ-hole interactions: When group VII elements, with the exception of fluorine, form a σ-bond to an electron-withdrawing group the covalently bonded halogen atoms exhibit a σ-hole. Such halogen bonds have been characterized by theoretical calculations as well as experiments in the gas-phase and almost linear arrangements of the interaction topologies were found to be preferred [5]. For instance, CF<sub>3</sub>Cl possesses a σ-hole on chlorine along the C-Cl bond forming linear C-Cl···O or C-Cl···N interactions with H<sub>2</sub>O or NH<sub>3</sub>, respectively

[6,7]. Subsequent studies were extended from group IV up to VI elements exploring the characteristics of the corresponding species [8].

This study focusses on sulfur containing compounds to increase the knowledge about the so-called chalcogen bonds, precisely defined as “net attractive interaction between an electrophilic region associated with a chalcogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity.” [9] There are notably fewer studies about σ-hole interactions of chalcogen atoms compared to halogen bonding [10,11]. Herein, we choose a target molecule expected to form stable gas-phase-complexes, to investigate the chalcogen bond and its significance in non-covalent interactions. Since sulfur is bonded to the electron-withdrawing group —CF<sub>2</sub>— inducing a σ-hole at the sulfur side [12,13] 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub>) is an excellent molecule to investigate chalcogen bonds of sulfur in NCI molecular complexes. since Because C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub> contains four equivalent σ-holes [14–16], the chance of an interaction with the nucleophile increases significantly. Although the single molecule does not have a permanent electric dipole moment and consequently it cannot be investigated by microwave spectroscopy, it becomes accessible to an observation by forming complexes with nucleophiles inducing a dipole moment. In this work, we report the investigation of a complex of C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>S<sub>2</sub> with ammonia, by high resolution microwave spectroscopy combined with theoretical calculations to elucidate the nature of NCIs governing its structure.

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de](mailto:kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de) (K.G. Lengsfeld), [philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de](mailto:philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de) (P. Buschmann), [fengg@cqu.edu.cn](mailto:fengg@cqu.edu.cn) (G. Feng).

## 2. Quantum chemical calculations

Geometric optimizations of plausible structures of the  $C_2F_4S_2 \cdots NH_3$  complex were performed using the Gaussian 16 program package [17] at the B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ level of theory [18–24]. Three stable isomers were revealed and are displayed in Table 1. The global minimum (isomer I) is mainly stabilized via N $\cdots$ S interaction between the two moieties with nitrogen being located in the plane of the  $C_2S_2$  frame. The remaining isomers are mainly stabilized by van der Waals interactions and weak hydrogen bonding. The predicted rotational and nuclear quadrupole coupling constants as well as electric dipole moment components of all isomers are collected in Table 1.

A relaxed potential energy scan and subsequent single point calculations of the minimum and maximum on the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory results a very low barrier of  $35\text{ cm}^{-1}$  for the expected large amplitude motion of an  $NH_3$  internal rotation. Such low barrier indicates an almost free internal rotation of  $NH_3$ , which may cause huge tunneling splittings of the rotational transitions. A very few examples of ammonia complexes with a comparably high internal rotation barrier (a few hundred  $\text{cm}^{-1}$ ) are presently available in the literature [25–28]. In view of the predicted low barrier for the  $C_2F_4S_2 \cdots NH_3$  complex, i.e. tunneling splittings become very large, we limit our investigation to the lowest energy free internal rotor state  $m = 0$  which can be treated sufficiently using a semi-rigid rotor Hamiltonian reproducing experimental accuracy. This procedure is well documented in comparable cases. [29–40]

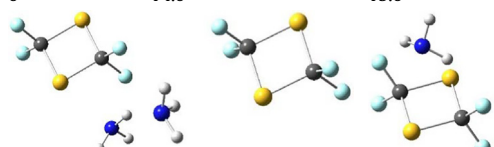
## 3. Experimental

Pure rotational spectra were measured using a coaxially oriented beam-resonator arrangement (COBRA)-type [41] pulsed supersonic-jet Fourier transform microwave (FTMW) spectrometer [42,43] at the Chongqing University, covering a 2–20 GHz frequency region [44] and operated with the FTMW++ set of programs [45]. The accuracy of the frequency measurement is usually better than 3 kHz and the instrumental resolution is approximately 6 kHz. Transient molecular clusters were formed in a gas mixture prior to passing a nozzle and were then stabilized by the subsequent supersonic expansion. Commercial samples of  $C_2F_4S_2$  and

**Table 1**

Predicted molecular parameters of the  $C_2F_4S_2 \cdots NH_3$  complex, calculated at the B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ level of theory.

Isomer	I	II	III
$A_0^a$ /MHz	1750	1740	1158
$B_0$ /MHz	848	806	1082
$C_0$ /MHz	717	684	764
$ \mu_a ^b$ /D	2.8	1.2	0
$ \mu_b ^b$ /D	0.8	0.2	0.7
$ \mu_c ^b$ /D	0	0	1.2
$\chi_{aa}^c$ /MHz	−3.966	−4.138	2.097
$(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ /MHz	0.033	−0.114	4.913
$\Delta E_0^d$ /kJ·mol $^{-1}$	0	14.0	15.0



<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants.

<sup>b</sup> Dipole moment components in the molecular inertial principal axis system.

<sup>c</sup> Quadrupole coupling tensor elements in the molecular inertial principal axis system.

<sup>d</sup> Energy relative to the absolute energy (zero-point corrected) of the more stable isomer I.

$NH_3$  were prepared as a gas mixture of ca. 1% each in Helium at a stagnation pressure of approximately 1 bar and expanded through the nozzle of a solenoid valve (Parker-General Valve, Series 9, nozzle diameter 0.5 mm) into the Fabry-Pérot-type cavity [46]. Each rotational transition appears as a doublet due to the Doppler effect. The transition frequencies are calculated as the arithmetic mean of the two Doppler components.

## 4. Rotational spectra

We limit our study to isomer I since the adiabatic cooling effectively results in a population of this species only. Following the prediction from quantum chemical calculations, our measurements and their assignment started on the assumption of stronger  $a$ -type transitions and were based on their spectral pattern and hyperfine splitting resulting from nuclear quadrupole coupling. An example for the hyperfine structure of the spectrum is displayed in Fig. 1. The data-set was extended to include 184  $a$ -type and 45  $b$ -type transitions with  $J_{\text{upper}} = 4\text{--}10$  and  $K_a$  up to five. No  $c$ -type transitions were observed consistent with the permanent electric dipole moment component  $\mu_c$  vanishing by the molecular symmetry of isomer I as characterized by a mirror plane.

Additionally, the mono-substituted minor isotopologues of  $^{13}C$ ,  $^{34}S$  and  $^{15}N$  were observed in natural abundance. The assignment of these isotopologues was fairly straightforward after empirical scaling of the rotational constants referring to those of the major isotopologue.

All measured transition frequencies are fitted using Pickett's CALPGM suite of programs [47], employing a Hamiltonian, described in more detail in the supplementary material:

$$H = H_{\text{rr}} + H_{\text{cd}} + H_{\text{qq}} \quad (1)$$

Here,  $H_{\text{rr}}$  represents the rigid rotor part of the Hamiltonian. The centrifugal distortion contribution (analyzed using Watson's  $S$ -reduction in the  $I'$  representation) is given by  $H_{\text{cd}}$ . The term  $H_{\text{qq}}$  represents the quadrupole interaction coupling the  $^{14}N$  nuclear spin  $I = 1$  to the molecule's angular momentum  $J$ . For the Hamiltonian of the  $^{15}N$  ( $I = 1/2$ ) isotopologue, the  $H_{\text{qq}}$  operator vanishes due to the  $^{15}N$  nucleus' quadrupole moment being zero. The resulting spectroscopic parameters of all isotopologues are reported in Table 2.

## 5. Molecular structure

The second moments  $P_{\text{cc}}$ , i.e. the mass distribution along the  $c$ -axis, given in Table 2 for all isotopologues, are in agreement with an empirically found increment system for planar molecules [48]. While the two  $CF_2$  groups contribute approximately  $45\text{ u}\text{\AA}^2$  each, the ammonia rotor adds  $\sim 1.6\text{ u}\text{\AA}^2$  to  $P_{\text{cc}}$ . Notably, the almost free internal rotation of the  $NH_3$  group causes the contribution of its hydrogens to vanish. The constant behavior of  $P_{\text{cc}}$  upon isotopic substitution confirms the  $C_s$  symmetry of the complex.

Based on this assumption, a heavy-atom semi-experimental equilibrium structure  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  is calculated utilizing the experimentally determined vibrational ground  $m = 0$  state rotational constants of the measured isotopologues, corrected by anharmonic frequency calculations [49], and subsequently applying Kraitchman's equations [50] using the KRA program on the PROSPE website [51]. The obtained coordinates (Table S1) were used to determine the geometry of the N $\cdots$ S interaction, resulting in a length of  $r(N5\text{--}S2) = 2.811(5)\text{ \AA}$  and angle between the moieties  $\angle(N5\text{--}C1\text{--}C3) = 118.8(2)^\circ$ . A full list of the heavy atom structural parameters of the complex are summarized in Table 3 while the atomic numbering and principle axes of inertia are presented in Fig. 2. It should be noted that the experimentally determined

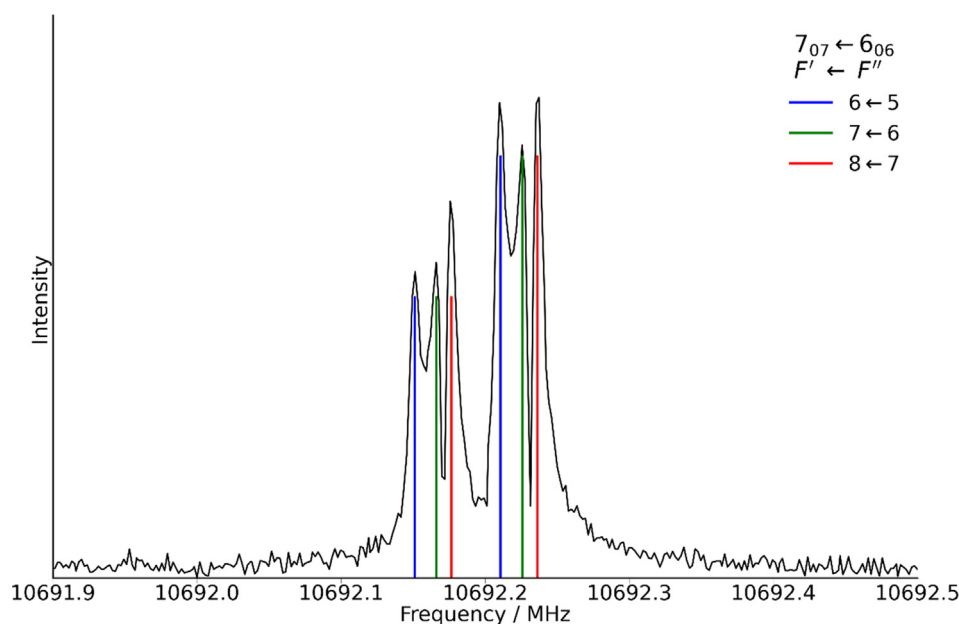


Fig. 1. The  $a$ -type rotational transition  $7_{07} \leftarrow 6_{06}$  ( $J'_{Ka''Kc''} \leftarrow J''_{Ka''Kc''}$ ) of isomer I exhibiting hyperfine splitting caused by  $^{14}\text{N}$  nuclear quadrupole coupling.

Table 2

Experimentally obtained spectroscopic parameters for various isotopologues of the  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  complex.

Parameter	Major	$^{13}\text{C1}$	$^{13}\text{C3}$	$^{34}\text{S2}$	$^{34}\text{S4}$	$^{15}\text{N5}$
$A_0^a$ /MHz	1798.2244(9)	1795.840(4)	1797.52(1)	1782.764(2)	1774.399(3)	1786.874(4)
$B_0$ /MHz	866.73346(9)	865.9067(2)	863.8149(4)	866.60907(6)	864.39029(7)	852.6089(2)
$C_0$ /MHz	733.63266(7)	732.63196(6)	731.4124(1)	730.96416(5)	727.97536(6)	721.63816(5)
$\chi_{aa}^b$ /MHz	-3.233(5)	[-3.233]	[-3.233]	[-3.233]	[-3.233]	-
$D_J^c$ /kHz	0.0740(2)	[0.0740]	[0.0740]	[0.0740]	[0.0740]	[0.0740]
$D_{JK}$ /kHz	0.050(2)	[0.050]	[0.050]	[0.050]	[0.050]	[0.050]
$D_K$ /kHz	0.47(4)	[0.47]	[0.47]	[0.47]	[0.47]	[0.47]
$d_1$ /kHz	-0.0117(3)	[-0.0117]	[-0.0117]	[-0.0117]	[-0.0117]	[-0.0117]
$P_{cc}^d$ /uÅ <sup>2</sup>	87.628(1)	87.622(1)	87.623(2)	87.631(2)	87.628(1)	87.625(1)
$N^e$	225	29	20	51	54	9
$\sigma^f$ /kHz	2.3	1.9	2.6	2.0	2.5	0.7

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants.

<sup>b</sup> Quadrupole coupling tensor elements in the molecular inertial principal axis system. ( $\chi_{bb} - \chi_{cc}$ ) is too small to be determined while, to first order, all measured transitions are insensitive to  $\chi_{ab}$ .)

<sup>c</sup> Quartic centrifugal distortion constants, in Watson's S reduction,  $J'$  representation.

<sup>d</sup> Second inertial moment in  $c$ -direction of the molecular inertial principal axis system

<sup>e</sup> Number of assigned hyperfine components.

<sup>f</sup> Standard deviation of the fit.

Table 3

Semi-experimental equilibrium structure  $r_{s \rightarrow e}^{\text{SE}}$  of the  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  complex. (All bond lengths  $r$  given in Angstrom, bond angles  $\angle$  given in degree.)

Parameter	Value
$r(\text{C1-S2})$	1.784(4)
$r(\text{C1-S4})$	1.827(3)
$r(\text{C3-S2})$	1.952(6)
$r(\text{C3-S4})$	1.743(7)
$r(\text{N5-S2})$	2.811(5)
$\angle(\text{N5-C1-C3})$	118.8(2)
$\angle(\text{N5-S2-C3})$	158.6(2)
$\angle(\text{C1-S2-C3})$	78.7(3)
$\angle(\text{C1-S4-C3})$	83.3(2)

$m = 0$  rotational constants comprise the effect of internal rotation. Using only these rotational constants is valid since the structure determination by Kraitchman's equations is based only on the inertia moments differences of mono-substituted isotopologues. We assumed that the influence of isotopic substitution (excluding hydrogen atoms) on the barrier height and corresponding  $m = 0$  rotational constants is neglectable.

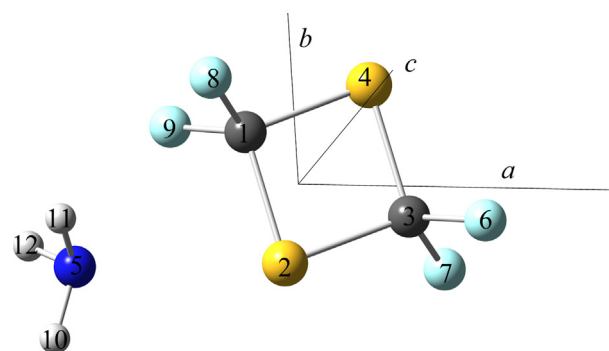


Fig. 2. The observed isomer in its inertial principal axes system with atom numbering. (Color code: black: carbon, yellow: sulfur, cyan: fluorine, white: hydrogen, blue: nitrogen).

Nevertheless, an estimation of the barrier height can be made using the relation  $A_{00} = A_r + \rho_a^2 F W_{00}^{(2)}$ , where  $\rho_a$  is the  $a$  component of the  $\rho$  vector (which describes the coupling between the internal

and overall rotation),  $F$  the rotational constant of the internal rotor and  $W_{00}^{(2)}$  the Herschbach coefficient [52]. The situation is essentially the same as, e. g., in a study of Caminati [30], where the  $W_{00}^{(2)}$  corresponds to a vanishing reduced barrier  $s$ , i. e. almost free internal rotation. In this low barrier regime the contributions of the tunneling hydrogen atoms to the moments of inertia along the internal rotation axis of  $\text{NH}_3$  become very small.

## 6. Nature of the non-covalent interaction

The nitrogen nuclear quadrupole coupling and analysis of the resulting hyperfine structure in the rotational spectrum provides insight into the electronic environment of the nitrogen nucleus. Assuming the N–H bonds remaining unaffected upon the complex formation, the change of the quadrupole coupling tensor to the electron redistribution can be purely attributed to the non-covalent interaction between the nitrogen lone pair and sulfur  $\sigma$ -hole. This assumption is appropriate since the coupling tensor element's relation for nuclei on the axis of a symmetric top  $^{-1/2} \chi_{aa} = -\chi_{bb} = \chi_{cc}$  continues to hold after complexation while the  $a$ -axis of the complex nearly coincides with the  $a$ -axis in the isolated ammonia molecule. Employing the extended Townes-Dailey approach [53] for a  $sp^3$ -hybridized atom and assuming the orbitals, that are participating in the three N–H bonds, to remain at the same equal population as in the isolated molecule, an upper limit of 0.1 electrons resulting from the electron transfer was obtained. In comparison, for the complexes of ammonia with pyrrole [39] and boron trifluoride [54], where typical hydrogen bonding and

**Table 4**

Predominant donor–acceptor interaction energies of  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  resulting from an NBO analysis calculated at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory.

Donor	Acceptor	Energy/kJ·mol <sup>-1</sup>
N(LP)	C3-S2 ( $\sigma^*$ )	22.5
N(LP)	C1-S4 ( $\sigma^*$ )	3.5
N(LP)	C1-S4 ( $\sigma^*$ )	2.7

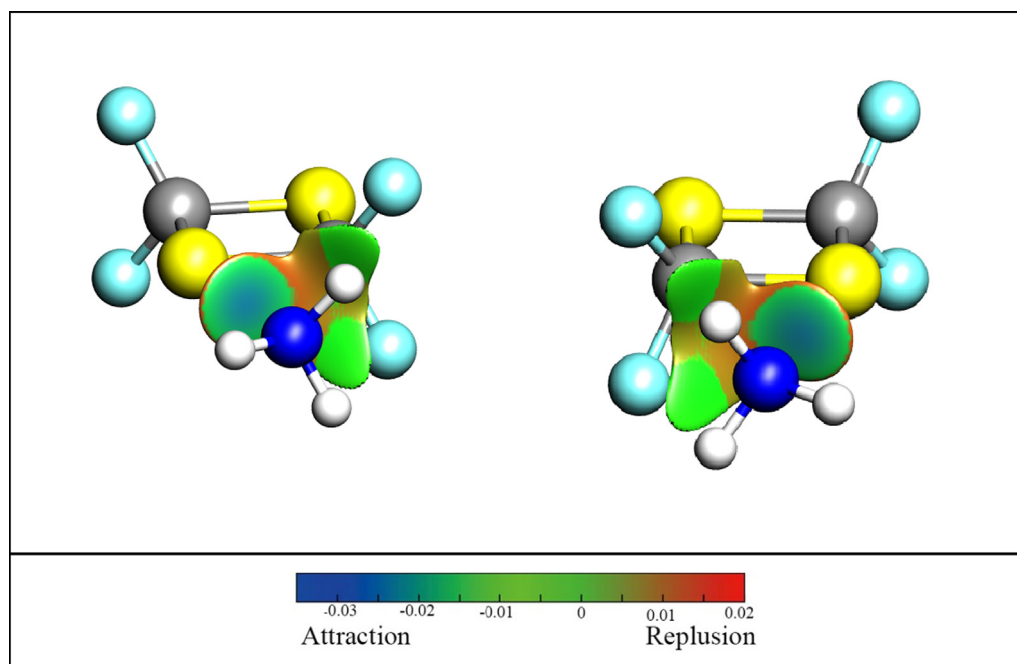
donor acceptor interactions (between the lone pair of nitrogen and the empty  $p$ -orbital of boron) predominate, an upper limit of electron transfer is 0.2 electrons. The analysis suggests that the  $\text{N} \cdots \text{S}$  interaction in  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  is weaker than those of the  $\text{NH} \cdots \text{N}$  and  $\text{B} \cdots \text{N}$  interactions in the above-mentioned complexes. Details of the electron transfer calculations are given in the [Supplementary material](#).

To obtain further insight into the NCI between  $\text{NH}_3$  and  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2$ , a natural bond orbital (NBO) analysis was performed at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory [55–60]. The calculation reveals the donor–acceptor interactions between nitrogen's lone pair and the  $\sigma^*$  orbitals of  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2$ . The predominant contribution to the interaction energy is the  $n(\text{N}) \rightarrow \sigma^*(\text{C3-S2})$  interaction ( $\text{N} \cdots \text{S}$  chalcogen bond), particularly 22.5 kJ mol<sup>-1</sup>, as illustrated in [Table 4](#) while the calculated dissociation energy of the complex is 14.2 kJ mol<sup>-1</sup>.

The calculation of the NCI indices [61] was used to visualize the interactions between  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2$  and  $\text{NH}_3$ . The results are shown in [Fig. 3](#). The lone pair of nitrogen, as a strong electron donor, interacts with the positively charged sulfur atom. This is a typical  $\sigma$ -hole interaction, but the angle  $\angle(\text{N5-S2-C3})$  of 158.6(2)° differs from the ideal angle of 180°. The interaction between the nitrogen and the remaining anti-bonding orbitals presumably forces the deviation from linearity. Furthermore, the very low internal rotation barrier of the  $\text{NH}_3$  subunit indicates a very weak if not at all vanishing  $\text{H} \cdots \text{F}$  hydrogen bond. This interpretation is additionally supported by the calculated  $\text{H} \cdots \text{F}$  distance of 2.7 Å, which is even longer than the sum of the van der Waals radii and practically diminishes the importance of this interaction. Overall, the observed isomer displays a typical chalcogen bond ( $\text{N5} \cdots \text{S2}$ ) caused by the weak but significant  $\sigma$ -hole interaction.

## 7. Conclusion

The rotational spectrum of the  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  dimer has been studied using pulsed-jet FTMW spectroscopy in combination with quantum chemical calculations. The only observed isomer is characterized through a non-covalent bonding interaction between



**Fig. 3.** NCI plot of the  $\text{C}_2\text{F}_4\text{S}_2 \cdots \text{NH}_3$  dimer. Blue and green signify the presence of strong and weak attractive interaction, respectively, while red indicates repulsive interactions. (Color code: black: carbon, yellow: sulfur, cyan: fluorine, white: hydrogen, blue: nitrogen).



nitrogen and sulfur and thereby can be classified as a chalcogen bond. Additionally, the rotational constants of five minor isotopologues of this isomer, observed at natural abundance, were utilized for an accurate semi-experimental equilibrium gas phase structure. The N...S bond length in the dimer is found to be 2.811(5) Å, less than the sum of the van der Waals radii of 3.35 Å [62]. In comparison, this van der Waals limit is reached essentially in the H<sub>3</sub>N...CS<sub>2</sub> complex [11], while an example of a strong interaction (charge transfer) is the H<sub>3</sub>N...SO<sub>3</sub> with a bond length of 1.957 (23) Å [32]. The interaction investigated here is thus an intermediate case between the two extrema. NCI and NBO analyses confirm the observed chalcogen bond between the two subunits. Additionally, it indicates a weaker non-covalent interaction between the nitrogen and carbon atom contributing to the stabilization of the dimer.

### CRediT authorship contribution statement

**Xiaolong Li:** Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Visualization, Writing - original draft. **Kevin G. Lengsfeld:** Validation, Formal analysis, Software, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Philipp Buschmann:** Validation, Formal analysis, Software, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Juan Wang:** Validation, Data curation, Formal analysis, Investigation, Visualization. **Jens-Uwe Grabow:** Supervision, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Qian Gou:** Conceptualization, Validation, Investigation, Resources, Visualization. **Gang Feng:** Conceptualization, Supervision, Validation, Data curation, Resources, Writing - review & editing.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgment

This work was supported by Chongqing University. X.L. and J.W. also thank the China Scholarship Council (CSC) for the financial support. K.G.L. gratefully acknowledges the Fonds der Chemischen Industrie for a Ph.D. fellowship. We thank Dr. Vadim Ilyushin for his helpful discuss on the large amplitude motion of NH<sub>3</sub>.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2020.111409>.

### References

- [1] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, G. Resnati, The  $\sigma$ -hole revisited, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (48) (2017) 32166–32178, <https://doi.org/10.1039/C7CP06793C>.
- [2] S. Saha, G.R. Desiraju,  $\sigma$ -Hole and  $\pi$ -Hole Synthons Mimicry in Third-Generation Crystal Engineering: Design of Elastic Crystals, *Chem. - Eur. J.* 23 (20) (2017) 4936–4943, <https://doi.org/10.1002/chem.201700813>.
- [3] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, Halogen Bonding Based Recognition Processes: A World Parallel to Hydrogen Bonding, *Acc. Chem. Res.* 38 (5) (2005) 386–395, <https://doi.org/10.1021/ar0400995>.
- [4] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (33) (2008) 6114–6127, <https://doi.org/10.1002/anie.200800128>.
- [5] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo, The Halogen Bond, *Chem. Rev.* 116 (4) (2016) 2478–2601, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484>.
- [6] L. Evangelisti, G. Feng, P. Ćija, E.J. Cocinero, F. Castaño, W. Caminati, The Halogen Bond and Internal Dynamics in the Molecular Complex of CF<sub>3</sub>Cl and H<sub>2</sub>O, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (34) (2011) 7807–7810, <https://doi.org/10.1002/anie.201102544>.
- [7] G. Feng, L. Evangelisti, N. Gasparini, W. Caminati, On the Cl...N Halogen Bond: A Rotational Study of CF<sub>3</sub>Cl...NH<sub>3</sub>, *Chem. - Eur. J.* 18 (5) (2012) 1364–1368, <https://doi.org/10.1002/chem.201101582>.
- [8] A.C. Legon, Tetrel, pnictogen and chalcogen bonds identified in the gas phase before they had names: a systematic look at non-covalent interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (23) (2017) 14884–14896, <https://doi.org/10.1039/C7CP02518A>.
- [9] C.B. Aakeroy et al., Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019), *Pure Appl. Chem.* 91 (11) (2019) 1889–1892, <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0713>.
- [10] D.A. Obenchain, L. Spada, S. Alessandrini, S. Rampino, S. Herbers, N. Tassinato, M. Mendolicchio, P. Kraus, J. Gauss, C. Puzzarini, J.-U. Grabow, V. Barone, Unveiling the Sulfur-Sulfur Bridge: Accurate Structural and Energetic Characterization of a Homochalcogen Intermolecular Bond, *Angew. Chem.* 130 (48) (2018) 16048–16052, <https://doi.org/10.1002/ange.201810637>.
- [11] E. Gougoula, C. Medcraft, I. Alkorta, N.R. Walker, A.C. Legon, A chalcogen-bonded complex H<sub>3</sub>N...S=C=S formed by ammonia and carbon disulfide characterised by chirped-pulse, broadband microwave spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 150, (8) (2019), <https://doi.org/10.1063/1.5085281> 084307.
- [12] J.S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer,  $\sigma$ -hole bonding: molecules containing group VI atoms, *J. Mol. Model.* 13 (10) (2007) 1033–1038, <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0225-4>.
- [13] S.K. Nayak, V. Kumar, J.S. Murray, P. Politzer, G. Terraneo, T. Pilati, P. Metrangolo, G. Resnati, Fluorination promotes chalcogen bonding in crystalline solids, *CrystEngComm* 19, (34) (2017) 4955–4959, <https://doi.org/10.1039/C7CE01070B>.
- [14] Y. Geboes, F. De Vleeschouwer, F. De Proft, W.A. Herrebout, Exploiting the  $\sigma$ -Hole Concept: An Infrared and Raman-Based Characterization of the S...O Chalcogen Bond between 2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dithietane and Dimethyl Ether, *Chem. - Eur. J.* 23 (68) (2017) 17384–17392, <https://doi.org/10.1002/chem.201704406>.
- [15] Y. Jin, X. Li, Q. Gou, G. Feng, J.-U. Grabow, W. Caminati, Chalcogen bond and internal dynamics of the 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane...water complex, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (28) (2019) 15656–15661, <https://doi.org/10.1039/C9CP03301G>.
- [16] T. Lu, Y. Zheng, Q. Gou, G.-L. Hou, G. Feng, Rotational characterization of S...F chalcogen bonds in the complex of 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane and difluoromethane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (44) (2019) 24659–24665, <https://doi.org/10.1039/C9CP04628C>.
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16*. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- [18] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (7) (1993) 5648–5652, <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [19] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (8) (1980) 1200–1211, <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [20] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (2) (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [21] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* 98 (45) (1994) 11623–11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (15) (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [23] D.G.A. Smith, L.A. Burns, K. Patkowski, C.D. Sherrill, Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (12) (2016) 2197–2203, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00780>.
- [24] R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions, *J. Chem. Phys.* 96 (9) (1992) 6796–6806, <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
- [25] B.M. Giuliano, S. Melandri, A. Maris, L.B. Favero, W. Caminati, Adducts of NH<sub>3</sub> with the Conformers of Glycidol: A Rotational Spectroscopy Study, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (6) (2009) 1102–1105, <https://doi.org/10.1002/anie.200805104>.
- [26] S. Melandri, A. Maris, L.B. Favero, The double donor/acceptor role of the NH<sub>3</sub> group: microwave spectroscopy of the aminoethanol-ammonia molecular complex, *Mol. Phys.* 108 (17) (2010) 2219–2223, <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.502137>.

- [27] J. Thomas, O. Sukhorukov, W. Jäger, Y. Xu, Chirped-Pulse and Cavity-Based Fourier Transform Microwave Spectra of the Methyl Lactate–Ammonia Adduct, *Angew. Chem.* 125 (16) (2013) 4498–4501, <https://doi.org/10.1002/ange.201300707>.
- [28] L. Spada, N. Tasinato, F. Vazart, V. Barone, W. Caminati, C. Puzzarini, Noncovalent Interactions and Internal Dynamics in Pyridine–Ammonia: A Combined Quantum-Chemical and Microwave Spectroscopy Study, *Chem. - Eur. J.* 23 (20) (2017) 4876–4883, <https://doi.org/10.1002/chem.201606014>.
- [29] B.M. Giuliano, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, Pure Rotational Spectrum and Model Calculations of Anisole–Ammonia, *J. Phys. Chem. A* 113 (52) (2009) 14277–14280, <https://doi.org/10.1021/jp9026964>.
- [30] Q. Gou, L. Spada, Y. Geboes, W.A. Herrebout, S. Melandri, W. Caminati, N lone-pair– $\pi$  interaction: a rotational study of chlorotrifluoroethylene–ammonia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (12) (2015) 7694–7698, <https://doi.org/10.1039/C4CP05167J>.
- [31] I.I. Suni, S. Lee, W. Klemperer, Preliminary structural characterization of complexes of cyanogen:  $\text{NH}_3\text{-NCCN}$  and  $(\text{NCCN})_2$ , *J. Phys. Chem.* 95 (7) (1991) 2859–2864, <https://doi.org/10.1021/j100160a041>.
- [32] M. Canagaratna, J.A. Phillips, H. Goodfriend, K.R. Leopold, Structure and Bonding of the Sulfamic Acid Zwitterion: Microwave Spectrum of  $^3\text{H}_3\text{N-SO}_3^-$ , *J. Am. Chem. Soc.* 118 (22) (1996) 5290–5295, <https://doi.org/10.1021/ja953983m>.
- [33] B.M. Giuliano, L.B. Favero, A. Maris, W. Caminati, Shapes and Internal Dynamics of the 1:1 Adducts of Ammonia with *trans* and *gauche* Ethanol: A Rotational Study, *Chem. - Eur. J.* 18 (40) (2012) 12759–12763, <https://doi.org/10.1002/chem.201201664>.
- [34] D.A. Rodham, S. Suzuki, R.D. Suenram, F.J. Lovas, S. Dasgupta, W.A. Goddard, G. A. Blake, Hydrogen bonding in the benzene–ammonia dimer, *Nature* 362 (6422) (1993) 735–737, <https://doi.org/10.1038/362735a0>.
- [35] B.M. Giuliano, L. Evangelisti, A. Maris, W. Caminati, Weak hydrogen bonds in  $\sigma$ -1,4-difluorobenzene–ammonia: A rotational study, *Chem. Phys. Lett.* 485 (1–3) (2010) 36–39, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.12.025>.
- [36] G.T. Fraser, R.D. Suenram, F.J. Lovas, W.J. Stevens, Microwave spectrum of the  $\text{CH}_3\text{OH-NH}_3$  complex, *Chem. Phys.* 125 (1) (1988) 31–43, [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(88\)85004-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(88)85004-3).
- [37] M.E. Ott, K.R. Leopold, A Microwave Study of the Ammonia–Nitric Acid Complex, *J. Phys. Chem. A* 103 (10) (1999) 1322–1328, <https://doi.org/10.1021/jp9841891>.
- [38] B.M. Giuliano, M.C. Castrovilli, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, E.A. Cohen, A rotational study of the molecular complex *tert*-butanol– $\text{NH}_3$ , *Chem. Phys. Lett.* 463 (4–6) (2008) 330–333, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.08.071>.
- [39] C. Rensing, H. Mäder, F. Temps, Rotational spectrum, structure and internal dynamics of the pyrrole–ammonia complex, *J. Mol. Spectrosc.* 251 (1–2) (2008) 224–228, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2008.02.024>.
- [40] W. Caminati, J.-U. Grabow, The  $\text{C}_{2v}$  Structure of Enolic Acetylacetone, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (3) (2006) 854–857, <https://doi.org/10.1021/ja055333g>.
- [41] J.-U. Grabow, W. Stahl, A Pulsed Molecular Beam Microwave Fourier Transform Spectrometer with Parallel Molecular Beam and Resonator Axes, *Z. Für Naturforschung A* 45 (8) (1990) 1043–1044, <https://doi.org/10.1515/zna-1990-0817>.
- [42] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (12) (1996) 4072–4084, <https://doi.org/10.1063/1.1147553>.
- [43] J.-U. Grabow, Q. Gou, G. Feng, “72nd International Symposium on Molecular Spectroscopy TH03, Champaign–Urbana”. (2017).
- [44] X. Li, Y. Zheng, J. Chen, J.-U. Grabow, Q. Gou, Z. Xia, G. Feng, Weak Hydrogen Bond Network: A Rotational Study of 1,1,1,2-Tetrafluoroethane Dimer, *J. Phys. Chem. A* 121 (41) (2017) 7876–7881, <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b07007>.
- [45] M. Quack, F. Merkt (Eds.), *Handbook of high-resolution spectroscopy*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2011.
- [46] T.J. Balle, W.H. Flygare, Fabry–Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1) (1981) 33–45, <https://doi.org/10.1063/1.1136443>.
- [47] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (2) (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [48] R.K. Bohn, J.A. Montgomery, H.H. Michels, J.A. Fournier, Second moments and rotational spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* 325 (2016) 42–49, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.06.001>.
- [49] M. Piccardo, E. Penocchio, C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, Semi-Experimental Equilibrium Structure Determinations by Employing B3LYP/SNSD Anharmonic Force Fields: Validation and Application to Semirigid Organic Molecules, *J. Phys. Chem. A* 119 (10) (2015) 2058–2082, <https://doi.org/10.1021/jp511432m>.
- [50] J. Kraitchman, Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data, *Am. J. Phys.* 21 (1) (1953) 17–24, <https://doi.org/10.1119/1.1933338>.
- [51] S.A. Cooke, P. Ohring, Decoding Pure Rotational Molecular Spectra for Asymmetric Molecules, *J. Spectrosc.* 1–10 (2013) 2013, <https://doi.org/10.1155/2013/698392>.
- [52] D.R. Herschbach, Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. III, *J. Chem. Phys.* 31, (1) (1959) 91–108, <https://doi.org/10.1063/1.1730343>.
- [53] S.E. Novick, Extended Townes–Dailey analysis of the nuclear quadrupole coupling tensor, *J. Mol. Spectrosc.* 267 (1–2) (2011) 13–18, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.01.004>.
- [54] A.C. Legon, H.E. Warner, The identification of the classical donor–acceptor complex  $\text{H}_3\text{N-BF}_3$  in the gas phase, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 19 (1991) 1397–1399, <https://doi.org/10.1039/C39910001397>.
- [55] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* 78 (6) (Mar. 1983) 4066–4073, <https://doi.org/10.1063/1.445134>.
- [56] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* 83 (2) (1985) 735–746, <https://doi.org/10.1063/1.449486>.
- [57] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural localized molecular orbitals, *J. Chem. Phys.* 83 (4) (1985) 1736–1740, <https://doi.org/10.1063/1.449360>.
- [58] J.E. Carpenter, Extension of Lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species, University of Wisconsin, Madison, WI, 1987 (Ph.D. thesis).
- [59] J.E. Carpenter, F. Weinhold, Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the ‘different hybrids for different spins’ natural bond orbital procedure, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 169 (1988) 41–62, [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)80248-3](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80248-3).
- [60] R. Naaman and Z. Vager, Eds., *The Structure of Small Molecules and Ions*. Boston, MA: Springer US, 1988.
- [61] E.R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A.J. Cohen, W. Yang, Revealing Noncovalent Interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (18) (2010) 6498–6506, <https://doi.org/10.1021/ja100936w>.
- [62] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (3) (1964) 441–451, <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.

## Astrochemistry

## A Journey from Thermally Tunable Synthesis to Spectroscopy of Phenylmethanimine in Gas Phase and Solution

Alessio Melli,<sup>[a, b]</sup> Simone Potenti,<sup>[a, b]</sup> Mattia Melosso,<sup>[b]</sup> Sven Herbers,<sup>[c]</sup> Lorenzo Spada,<sup>\*,[a, b]</sup> Andrea Gualandi,<sup>[b]</sup> Kevin G. Lengsfeld,<sup>[c]</sup> Luca Dore,<sup>[b]</sup> Philipp Buschmann,<sup>[c]</sup> Pier Giorgio Cozzi,<sup>\*,[b]</sup> Jens-Uwe Grabow,<sup>\*,[c]</sup> Vincenzo Barone,<sup>\*,[a]</sup> and Cristina Puzzarini<sup>\*,[b]</sup>

**Abstract:** Phenylmethanimine is an aromatic imine with a twofold relevance in chemistry: organic synthesis and astrochemistry. To tackle both aspects, a multidisciplinary strategy has been exploited and a new, easily accessible synthetic approach to generate stable imine-intermediates in the gas phase and in solution has been introduced. The combination of this formation pathway, based on the thermal decomposition of hydrobenzamide, with a state-of-the-art computational characterization of phenylmethanimine laid the founda-

tion for its first laboratory observation by means of rotational electric resonance spectroscopy. Both *E* and *Z* isomers have been accurately characterized, thus providing a reliable basis to guide future astronomical observations. A further characterization has been carried out by nuclear magnetic resonance spectroscopy, showing the feasibility of this synthetic approach in solution. The temperature dependence as well as possible mechanisms of the thermolysis process have been examined.

## Introduction

In the last few decades, astrochemistry—the research field focused on the chemical composition and evolution of ordinary matter in space—has flourished dynamically: born as a niche sector, it grew up into a field of broad interest. Its birth is relatively recent because, for many years, the interstellar medium (ISM)—the space between star systems in a galaxy—has been considered too hostile to bear any chemical complexity. However, with the rise of radio astronomy (in the 1960s), it became evident that the ISM harbors a diverse collection of interesting

polyatomic (both organic and inorganic) molecules.<sup>[1,2]</sup> Since then, a large number of molecular species has been detected.<sup>[3]</sup> Among them, those having a prebiotic character are of particular interest because of their key role in postulated mechanisms leading to the emergency of life. Imines belong to this category.

While their astrobiological relevance has not yet unambiguously proven, imines are known to play major roles in many chemical processes. They have been recognized as crucial intermediates in organic synthesis, due to their extensive use in the preparation of N-containing compounds,<sup>[4]</sup> and as naturally or biologically active molecules.<sup>[5]</sup> Because of peculiar and extreme conditions, the chemical reactivity in space is very different from the terrestrial counterpart, and unstable species (even ions and radicals) can survive long. As a consequence, reactive species such as some N–H imines, whose isolation is difficult on Earth, can be observed in the ISM,<sup>[6–10]</sup> with the prerequisite of a successful laboratory spectroscopy characterization. With the chemistry in the ISM being new and intriguing, severe difficulties arise when interstellar molecules are to be produced by “terrestrial” organic procedures for their characterization, e.g., by molecular spectroscopy. Indeed, the instability of these species often requires that they are directly generated inside the spectrometer using harsh conditions and rather poorly predictable techniques such as pyrolysis or electric discharge. We have tried to overcome these difficulties by developing a different and easier synthetic route, the thermally tunable formation of imines, which has been tested both in the gas phase and in solution.

The subject of this work is the case study of phenylmethanimine (PMI), which is a non-standard reactive molecule of potential astrochemical relevance. Due to the large amount of hy-

[a] A. Melli, S. Potenti, Dr. L. Spada, Prof. V. Barone  
Scuola Normale Superiore  
Piazza dei Cavalieri 7, 56126 Pisa (Italy)  
E-mail: lorenzo.spada@sns.it  
vincenzo.barone@sns.it

[b] A. Melli, S. Potenti, Dr. M. Melosso, Dr. L. Spada, Dr. A. Gualandi,  
Prof. L. Dore, Prof. P. G. Cozzi, Prof. C. Puzzarini  
Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”, Università di Bologna  
Via Selmi 2, 40126 Bologna (Italy)  
E-mail: piergiorgio.cozzi@unibo.it  
cristina.puzzarini@unibo.it

[c] Dr. S. Herbers, K. G. Lengsfeld, P. Buschmann, Prof. J.-U. Grabow  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Germany)  
E-mail: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:  
<https://doi.org/10.1002/chem.202003270>.

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

drogen (in the form of H, H<sub>2</sub>, and also H<sup>+</sup>/H<sub>3</sub><sup>+</sup>) in the ISM, hydrogenation is an efficient process<sup>[11]</sup> and leads to the formation of saturated or partially saturated molecules.<sup>[12]</sup> On this ground, hydrogenation of benzonitrile (BN) in the ISM can yield PMI, an interesting imine in terms of chemical complexity and molecular evolution. This gained attention because of the recent detection of BN in the cold-core Taurus Molecular Cloud 1 (TMC-1), which provided the unequivocal proof of the presence of benzene in that cold environment, and—more generally—in the ISM.<sup>[13]</sup> In turn, benzene is the building block of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are recognized (but spectroscopically not proven) to be important constituents of small dust grains in interstellar clouds and are believed to play a key role in the chemical evolution in space from both a catalytic and protective point of view.<sup>[14]</sup>

Despite its appeal as a good approach for imine synthesis in the ISM, on Earth, nitrile reduction using molecular hydrogen usually requires catalytic conditions which are not compatible with a single hydrogenation process. Catalytic processes directly lead to the saturated derivative, that is, the corresponding amine, or to a mixture of primary-, secondary- and even tertiary-amines via reaction of the N–H imine intermediates.<sup>[15,16]</sup> This is due to the high reactivity of the imine intermediate.<sup>[17–21]</sup> The N–H imine derivatives of aliphatic or aromatic aldehydes are known to be much less stable, and only in a few cases they have been successfully isolated or characterized.<sup>[22,23]</sup> Indeed, the literature is rich of examples supporting the instability and reactivity of these imines. The chemical labile nature of N–H imines, and the difficulties related to their isolation, resulted in the employment of imines possessing various substituents on the nitrogen atom (N-substituted imines). Therefore, the activating or protecting groups introduced on the nitrogen atom need to be removed after the synthetic endeavor. Based on the concept of atom economy, N-unsubstituted imines would be ideal, since deprotection steps, to obtain the final products, are not required. Unfortunately, unlike N-substituted imines, the approaches to N-unsubstituted imines are limited to (and, in many cases, were proposed as) unstable, not characterized intermediates.<sup>[24]</sup> The direct reaction with ammonia and aldehydes is not a suitable synthetic procedure for such imines. N–H imines can be accessed by the controlled hydrolysis of N-metalloimines or silylimines.<sup>[25]</sup> Another simple access to N–H imines involves available azides precursors with the removal of N<sub>2</sub> and subsequent migration of hydrogen, under catalytic conditions.<sup>[26]</sup> Nevertheless, all these approaches are impracticable in order to generate N–H imines for rotational spectroscopy investigations in gas phase. Indeed, such context increased the relevance of a thermally tunable approach from a simple precursor for the generation of N–H imines and their spectroscopic investigation. Such approaches avoid critical issues such as: (i) demanding experimental setups, that is, subtle control of reaction conditions; (ii) trapping procedures leading to imine complexes; (iii) use of transition metal catalysts; (iv) unfeasible interface with spectroscopic techniques.

The last aspect is of particular interest to our investigation since, in order to set up and validate our synthetic route, high-

resolution spectroscopic techniques offer the highest specificity: rotational electric resonance (RER) spectroscopy in the gas phase and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in solution. Since our strategy is based on two key points, namely (i) the use of stable and affordable organic precursors and (ii) the generation of the unstable and reactive imines through simple conditions, it provides a suitable way to produce imines directly inside the spectrometer.

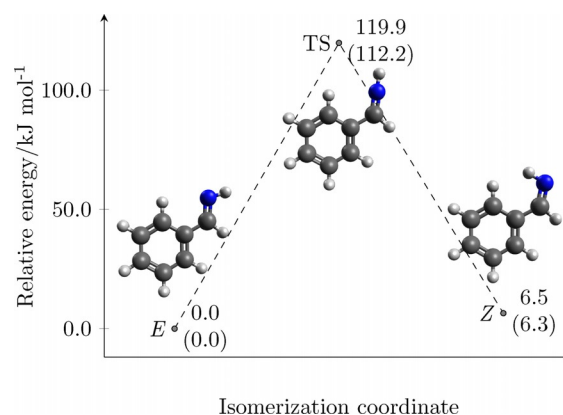
In this manuscript, we report a full account of our successful endeavor, which has led -for the first time- to a complete and accurate spectroscopic characterization of PMI using RER, which is prerequisite for its identification in the ISM by means of radio astronomy. It required a multidisciplinary effort combining organic synthesis and molecular spectroscopy, supported and guided by computational chemistry.

## Results and Discussion

### Spectroscopic characterization of PMI

To guide RER experiments, a state-of-the-art quantum-chemical (QC) characterization has been performed. Using the density functional theory (DFT, see Supporting Information, for details), a preliminary scan of the potential energy surface has been carried out, which located two isomers (*E* and *Z*, referring to the relative position of the phenyl group with respect to the imine hydrogen, see Figure 1). Subsequently, an accurate structural determination has been obtained by resorting to the so-called “cheap” composite scheme<sup>[27]</sup> (hereafter denoted as ChS), whose denomination refers to the limited computational cost in spite of its accuracy.

The ChS approach is expected to provide results with an accuracy of about 0.001–0.002 Å for bond lengths and 0.1–0.2° for angles.<sup>[27]</sup> This approach has also been used to derive accurate electronic energies, which are given in Figure 1. While structural parameters and a detailed description of the ChS model are provided in the Supporting Information, this Figure points out that the *E* isomer is about 6 kJ mol<sup>−1</sup> more stable than the *Z* species. TS<sub>*E-Z*</sub> has a quasi-linear C–N–H geometry, with the isomerization process occurring in the molecular



**Figure 1.** Stationary points of PMI, relative electronic energies at the ChS level. Values within parentheses are augmented by harmonic B2PLYP zero-point energy corrections.

plane, similarly to what already observed for other imines such as ethanimine (ETI)<sup>[28]</sup> and C-cyanomethanimine (CCMI).<sup>[29]</sup> Although different computational schemes have been applied, a qualitative comparison between the relative energies is possible. A smaller energy difference between the two isomers was obtained for ETI and CCMI (2.8 kJ mol<sup>-1</sup> and 2.0 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively<sup>[28,29]</sup>), while a similar isomerization barrier was found (about 116 kJ mol<sup>-1</sup> for ETI,<sup>[28]</sup> ~111 kJ mol<sup>-1</sup> for CCMI,<sup>[29]</sup> and about 112 kJ mol<sup>-1</sup> for PMI).

Equilibrium rotational constants have been straightforwardly derived from the ChS equilibrium structure, while the required vibrational corrections have been evaluated from DFT anharmonic force-field calculations (thereby using B3LYP,<sup>[30,31]</sup> see Supporting Information for details). First-order properties, such as dipole moment components and nuclear quadrupole coupling constants, have been computed using, in the framework of DFT, the double-hybrid B2PLYP functional<sup>[32]</sup> (see Supporting Information for details). This level of theory has also been employed for deriving centrifugal distortion constants.

The gas-phase characterization of PMI has been performed in the 3–26 GHz range, using the COBRA-type (Coaxially Aligned Beam Resonator Arrangement) Fourier Transform Microwave Spectrometer (FTMW), described in details elsewhere.<sup>[33]</sup> A solenoid valve with reservoir, filled with hydrobenzamide (HBA) and heated to 85 °C, was used to vaporize it and, at the same time, to thermally-decompose it, thus producing PMI in the gas phase. HBA was synthesized, following the procedure described in literature,<sup>[17,34–36]</sup> by condensation of benzaldehyde and ammonium hydroxide solution and obtained as white solid, with its identity and purity being confirmed by NMR analysis (see the Supporting Information for details).

Given the high accuracy of the QC calculations performed (the relevant spectroscopic parameters are collected in Table 1), the computational prediction of the rotational spec-

trum was expected to match the accuracy<sup>[37]</sup> required for an unequivocal identification of the *E* and *Z* isomers of phenylmethanimine in the gas phase. Indeed, it was straightforward to successfully identify and assign more than one hundred transition frequencies for both PMI isomers. Their unique pattern (hyperfine structure), due to quadrupole coupling splitting originated by the presence of the <sup>14</sup>N nucleus (*I* = 1), is shown in Figure 2 for both PMI isomers. Furthermore, we note that each rotational transition appears as a doublet due to the Doppler effect arising from a supersonic jet expansion. For the most stable *E*-PMI, the spectral analysis has been extended in the 83–100 GHz range, thus allowing the improvement of the spectroscopic parameters, using a frequency-modulation millimeter-wave (FM-mmW) spectrometer (see ref. [38] for a detailed description). In this experiment, a different production method of PMI has been employed, as reasoned below. Indeed, PMI was produced by means of flash vacuum pyrolysis (FVP)<sup>[39,40]</sup> of a sample of  $\alpha$ -methylbenzylamine (890 °C).

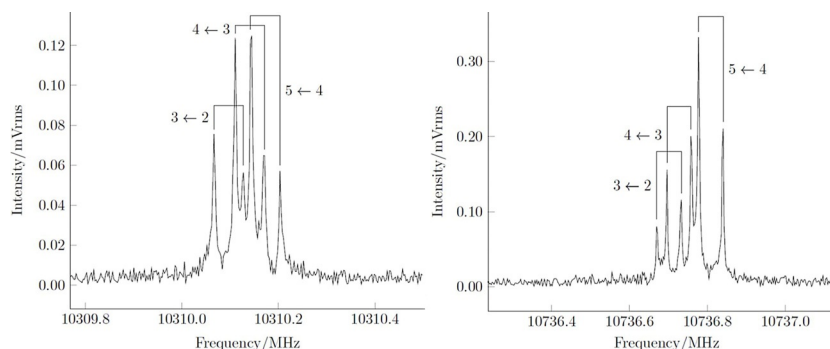
The spectroscopic parameters derived from a weighted non-linear fit of the observed transitions, performed using the Pickett's CALPGM suite of programs,<sup>[41]</sup> are reported in Table 1. An excellent agreement between the computed and experimental values can be noted, with an average error of 0.03% on the effective rotational constants and a maximum discrepancy below 0.05%. Only small deviations have also been found for the quartic centrifugal distortion and nuclear quadrupole coupling constants. Since rotational and quadrupole coupling constants are strongly tied to the molecular structure, the very good agreement gives further confidence in the reliability and accuracy of the computed geometries.

While the full list of the rotational transitions included in the fit is given in the Supporting Information, we state here that the root mean square error (rms) is smaller than 5 kHz, with a standard deviation ( $\sigma$ ) slightly below unity, that is, achieving experimental accuracy.

**Table 1.** Comparison between experimental (exp.)<sup>[a]</sup> and calculated (best theo.) spectroscopic parameters (expressed in MHz, dipole moment components are given in debye).

	<i>E</i> -phenylmethanimine		<i>Z</i> -phenylmethanimine	
	exp.	best theo.	exp.	best theo.
<i>A</i>	5217.29202(11)	5216.95	5200.81278(16)	5200.42
<i>B</i>	1565.283633(28)	1564.68	1548.969349(92)	1548.76
<i>C</i>	1204.540307(14)	1204.05	1194.842313(78)	1194.30
<i>D<sub>J</sub></i> × 10 <sup>5</sup>	5.775(11)	5.57	5.643(35)	5.28
<i>D<sub>K</sub></i> × 10 <sup>4</sup>	7.65(11)	7.07	7.06 <sup>[b]</sup>	7.06
<i>D<sub>JK</sub></i> × 10 <sup>4</sup>	1.678(37)	1.81	1.445(47)	1.57
<i>d<sub>1</sub></i> × 10 <sup>5</sup>	−1.6941(55)	−1.63	−1.542(44)	−1.51
<i>d<sub>2</sub></i> × 10 <sup>6</sup>	−3.162(23)	−3.00	−2.68 <sup>[b]</sup>	−2.68
1.5 $\chi_{aa}$	1.5271(14)	1.61	−5.8871(23)	−6.05
0.25( $\chi_{aa} - \chi_{cc}$ )	−1.70630(38)	−1.83	−0.4954(15)	−0.55
$\mu_a$		0.77		3.09
$\mu_b$		1.66		0.15
$\mu_c$		0		0
# lines <sup>[c]</sup>	180		118	
rms × 10 <sup>3</sup>	4.56		1.38	
$\sigma$ <sup>[d]</sup>	0.65		0.69	

[a] Watson's S-reduction, *I* representation. Standard errors are reported within parentheses. [b] Fixed at the corresponding computed value. [c] Distinct frequency lines. [d] Dimensionless quantities.



**Figure 2.** The  $4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$  transition of *E*-phenylmethanimine (left panel) and the  $4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$  transition of the *Z* isomer (right panel), denoting rotational transitions  $J_{Ka,Kc} \leftarrow J'_{Ka',Kc'}$ . In both spectra, the reported quantum numbers refer to the nuclear quadrupole coupling Scheme  $F \leftarrow F'$ ,  $F = J + I$  and the line pairs becoming split by the Doppler effect are made evident.

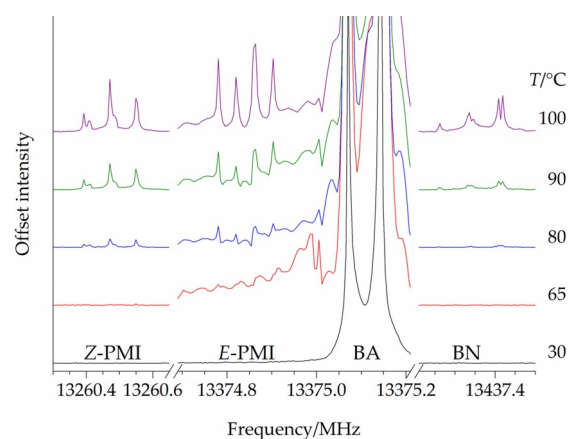
### Thermal decomposition of HBA

The successful generation and characterization of PMI in the gas phase raised questions about the mechanism of its formation and the possible extension of the methodology to the condensed phase (i.e. solution) and, more generally, to other *N*-unsubstituted imines (thus avoiding more expensive and/or more chemically demanding procedures). For this reason, the thermal behavior of HBA has been explored from room temperature to 100–110 °C, both in the gas phase by means of RER and in solution by  $^1\text{H-NMR}$ .

In particular, the  $J_{Ka,Kc} = 5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$  rotational transition of four molecular species, namely BA, BN, and the *E* and *Z* isomers of PMI, has been recorded with the COBRA-FTMW spectrometer. To provide a reliable comparison between the intensity of the transitions, the field amplitude of the microwave excitation pulse has been scaled reciprocal to the value of dipole moment component along the *a*-axis and a 2000 averaging signal acquisition has been chosen.

The recording has been started ten minutes after the temperature set up. The recorded spectra (see Figure 3) reveal the presence of BA at all temperatures, while clearly distinguishable signals of PMI isomers are observed only above 80 °C. BN lines appear at the same temperature. For both PMI isomers and BN, it is noted that rising the temperature increases the intensity of the transitions, thus improving the signal-to-noise ratio (*S/N*). Although not shown in Figure 3, the 12321.0 MHz transition of the water dimer<sup>[42]</sup> was observed for each temperature increment. This confirms the steady presence of water in the experimental apparatus, which very likely plays a key role in the investigated hydrolytic process.

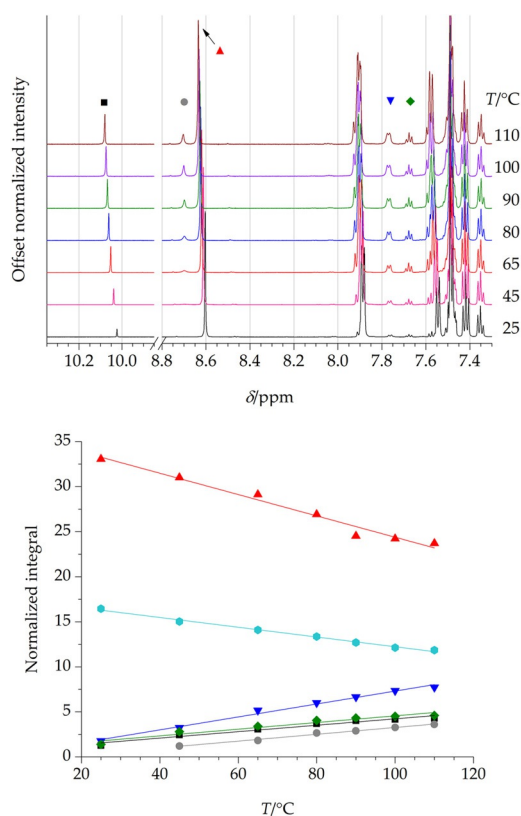
An important note on the relative populations of the two PMI isomers is deserved. In principle, this information should be derivable from the spectra of Figure 3; however, the *E*-PMI transition reported there lies very close to the strong transition of BA, thus clearly modifying the baseline of the *E*-PMI transition. As a consequence, the signal-to-noise ratios of *Z*-PMI and *E*-PMI lines cannot be quantitatively compared, thus preventing the derivation of the relative populations. We can qualitatively comment that, during the recording of the spectra, we noticed that the intensities of both isomers were comparable. This is probably due to a cooperation of population distribu-



**Figure 3.** Spectra of the  $J_{Ka,Kc} = 5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$  transition for the four molecular species investigated (PMI: phenylmethanimine; BA: benzaldehyde, BN: benzonitrile). The huge abundance of BA in the gas phase leads to out-of-chart transitions at any temperature.

tion and differences in the electric dipole moment components.

As to the NMR characterization, according to the available literature data, PMI shows two distinct sets (each with two doublets) of signals for the imino hydrogen, with different coupling constants ( $J = 16$  Hz for the *E* isomer,  $J = 25$  Hz for the *Z* one).<sup>[26]</sup> In our analysis, the sample was heated to the desired temperature and the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum was acquired after 10 minutes to avoid thermalization processes during the acquisition (a complete account of the experiment is provided in the Supporting Information). The formation of both BA and *E*-PMI was observed as a consequence of the step-by-step temperature ramp from 25 °C to 110 °C (see Figure 4). However, no NMR spectroscopic clues denoting the possible formation of BN or *Z*-PMI were observed, even when the experiments were performed at higher temperature. As far as *Z*-PMI is concerned, however, our experimental resolution did not allow for unequivocally excluding its presence. This suggests that both experiments (RER and NMR) are characterized by either different hydrolytic mechanisms or the availability of additional pathways in the case of gas-phase measurements. To confirm the absence of BN in solution after thermal treatment of HBA, a



**Figure 4.** Top panel: NMR signals at different temperatures for HBA and its thermolysis products. Bottom panel: Temperature-dependence of the normalized integral values (residual solvent peak was fixed to 10) of the NMR signals. In both panels, red triangles refer to HBA CHN (8.63–8.60 ppm), cyan hexagons to aminal HBA (6.06–5.99 ppm), blue upside down triangles to PMI *ortho*-protons (7.77–7.76 ppm), green diamonds to BA *para*-proton (7.68 ppm), black squares to BA CHO (10.08–10.02 ppm) and grey circles to PMI CHN (8.70 ppm). The aminal HBA signal is not shown in the top panel for the sake of clarity.

trace amount of the former was added to the NMR samples previously heated at 110 °C and the spectrum was again recorded. The analysis revealed the presence of new signals (doublet at 7.68 ppm, overlapping with a BA triplet; doublet at 7.63 ppm; triplet at 7.50 ppm, overlapping with a HBA multiplet), due to the presence of BN and previously absent. Hence, no BN is formed by hydrolysis of HBA in solution (see Supporting Information). This might suggest that its generation occurs through pathways that rely on metallic catalytic surfaces, such as fast dehydrogenation of PMI.<sup>[43,44]</sup> Indeed, it has been proved that the metal catalysis can take place in the nozzle head in the RER experiment,<sup>[45]</sup> while this is not the case within the NMR tube.

Figure 4 shows the changes—upon heating—of the diagnostic NMR signals (top) and the temperature-dependence of their normalized integral values with the respective linear regressions (bottom). Such analysis was performed after an arbitrary assignment to the integral value of the residual peak of 1,1,2,2-tetrachloroethane- $D_2$  (fixed to 10). The negative-slope traces correspond to the starting material, that is, HBA, while the positive-slope traces are attributable

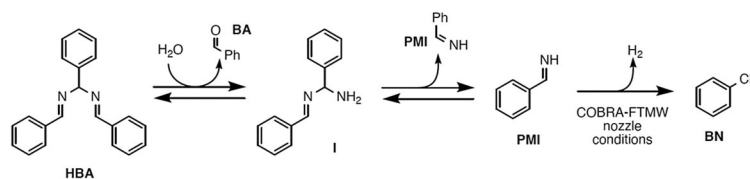
to forming species. As expected, the signal relative to the two CHN protons of HBA (red trace) decreases twice as fast as the single-proton aminal signal (cyan trace).

Two signals (i.e. green and black traces) have almost superimposed trends in terms of both slope and normalized integral values, thus suggesting that the respective protons belong to the same species. Indeed, they are compatible with the CHO and *para*-proton (triplet) of BA, respectively, thus featuring a 1:1 integration relationship. The other two signals (i.e. blue and gray traces) feature a 2:1 integration relationship. In particular, the singlet at 8.70 ppm (gray trace) is compatible with an iminic CHN proton, while the doublet at 7.77 ppm (blue trace) is compatible with the iminic *ortho*-protons. Furthermore, the grey trace has a slope which is similar to those observed for the aldehydic signals, thus suggesting that the generation processes of the two species are somehow interconnected. The fact that BA appears to be produced before PMI suggests that the involved hydrolytic mechanism proceeds with the initial formation of BA, followed by the formation of PMI starting from other transient species.

Here, we propose a putative hydrolytic pathway (Scheme 1) which is compatible with the aforementioned observations and with previously proposed mechanisms.<sup>[46–48]</sup> As noted above, the additional pathway leading to the formation of BN starting from PMI during the microwave spectroscopic measurements is supposed to be a dehydrogenation. In our opinion, the following key points need to be analyzed to explain the proposed mechanism: (i) the role of water; (ii) the role of the metallic surface in the COBRA-FTMW spectrometer with respect to the glass surfaces acting in the FM-mmW experiment. Within the former context, water is expected to play a crucial role: the hydrolytic pathway is supposed to proceed as long as water is available. In fact, the amount of water detected by means of the low-frequency RER experiment as well as the residual water of the deuterated solvent is believed to be sufficient to observe the formation of the main species arising from HBA hydrolysis, that is, BA at room temperature and PMI at higher temperatures.

On the other hand, the FM-mmW experiment can provide further clues for a deeper understanding of the hydrolytic mechanism. At first, a tentative generation of PMI in the gas phase has been carried out by thermolysis of HBA.

The solid was placed in a glass tube and heated up to 100 °C, also ensuring a uniform heating along the path to the absorption cell. While heating the sample up, a portion of the spectrum around 85.5 GHz was scanned in the attempt of detecting two strong transitions of *E*-PMI, as predicted by our



**Scheme 1.** Proposed mechanism for HBA hydrolysis.

low frequency measurements. No signal attributable to PMI (nor BN) was found.

Typically, the whole glass apparatus of the FM-mmW spectrometer is pumped continuously, thereby removing water, although its residual presence cannot be ruled out. However, no metallic surfaces are available in the instrument, thus leading to the formulation of two hypotheses for the lack of formation of PMI in the FM-mmW experiment: (i) water is not available in a sufficient amount to hydrolyze HBA; (ii) the metal catalysis is mandatory to obtain PMI from HBA in gas phase.

To verify the reliability of spectral predictions and therefore rule out the possibility of false negatives, we adopted a different production method, that is, FVP. By pyrolysis of two possible precursors of PMI (for a vacuum dynamic preparation of PMI, see ref. [49]), that is, benzylamine and  $\alpha$ -methyl benzylamine, through dehydrogenation or elimination of  $\text{CH}_4$ , respectively, a small set of 27 transitions (belonging only to *E*-PMI) could be measured, with the latter precursor leading to the highest S/N of the spectra. Conversely, the use of *N*-methyl benzylamine gave no signals ascribable to the presence of PMI. BN was found as a pyrolysis co-product, as proven by recording its rotational transitions. While the PMI signal reached its maximum intensity by setting the furnace temperature to  $890^\circ\text{C}$ , the intensity of BN transitions kept increasing up to  $1200^\circ\text{C}$ . This confirms the prevalence of BN at higher temperatures, in agreement with the low-frequency RER experiment.

Although a thorough analysis of the mechanisms taking place in the FVP process is beyond the scope of this work, the FM-mmW experiment proved the reliability of the centimeter-wave RER measurements and their extrapolation at higher frequencies, but it left some unexplored areas concerning PMI formation from HBA in the gas phase if no metallic surfaces are available. As mentioned above, such possibilities could be further explored going beyond simple thermal conditions. Several attempts to identify the *Z* isomer have been carried out, but no signal ascribable to it was found. This might suggest that only the *E* isomer is generated by ash vacuum pyrolysis, but we did not investigate further this aspect in the present study.

## Conclusions

An easy and affordable approach based on hydrobenzamide thermolysis is presented, which ensures to obtain phenylmethanimine both in gas-phase and in solution as confirmed by rotational electric resonance (RER) and  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy experiments, respectively. A detailed structural and energetic description of phenylmethanimine has been carried out by resorting to composite schemes for accurate results. This paved the way for the registration and analysis of the microwave spectrum of both *E*- and *Z*-phenylmethanimine, leading to their first laboratory identification. This work is a prerequisite for the possible radio astronomical detection of these species in the interstellar medium, relying on accurate rotational rest frequencies. First, in view of the strong chemical connection between benzonitrile and phenylmethanimine, an astronomical search in the region Taurus Mo-

lecular Cloud (TMC-1) is suggested. Finally, owing to the thorough analysis of RER and NMR spectra at different temperatures, a possible mechanism of phenylmethanimine formation by thermal tuning of hydrobenzamide, in which water is thought to play a crucial role, is also proposed.

## Acknowledgements

This work has been supported by MIUR “PRIN 2015” (Grant Number 2015F59J3R), “PRIN 2017” (Grant Number 2017A4XRCA) and by the University of Bologna (RFO funds). Partial support by the Italian Space Agency (ASI; “Life in Space” project, N. 2019-3-U.0) is also acknowledged. Further support was obtained by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, GR-1344) and the Land Niedersachsen. KGL acknowledges a Fonds der Chemie (FCI) scholarship. The authors gratefully thank Dr. A. Petroli and Prof. A. Mazzanti for their assistance in the variable temperature NMR experiment and the SMART@SNS Laboratory (<http://smart.sns.it>) for providing high-performance computing facility. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** astrochemistry • computational chemistry • NMR spectroscopy • rotational spectroscopy

- [1] A. Cheung, D. M. Rank, C. Townes, D. D. Thornton, W. Welch, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *21*, 1701.
- [2] L. E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, P. Palmer, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 679.
- [3] B. A. McGuire, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2018**, *239*, 17.
- [4] G. K. Friestad, A. K. Mathies, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2541–2569.
- [5] X.-Q. Zhu, Q.-Y. Liu, Q. Chen, L.-R. Mei, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 789–808.
- [6] P. D. Godfrey, R. D. Brown, B. J. Robinson, M. W. Sinclair, *Astrophys. J. Lett.* **1973**, *13*, 119.
- [7] F. J. Lovas, J. Hollis, A. J. Remijan, P. Jewell, *Astrophys. J. Lett.* **2006**, *645*, L137.
- [8] D. P. Zaleski, N. A. Seifert, A. L. Steber, M. T. Muckle, R. A. Loomis, J. F. Corby, O. Martinez Jr., K. N. Crabtree, P. R. Jewell, J. M. Hollis, F. J. Lovas, D. Vasquez, J. Nyiramahirwe, N. Sciortino, K. Johnson, M. C. McCarthy, A. J. Remijan, B. H. Pate, *Astrophys. J. Lett.* **2013**, *765*, L10.
- [9] R. A. Loomis, D. P. Zaleski, A. L. Steber, J. L. Neill, M. T. Muckle, B. J. Harris, J. M. Hollis, P. R. Jewell, V. Lattanzi, F. J. Lovas, et al., *Astrophys. J. Lett.* **2013**, *765*, L9.
- [10] V. Rivilla, J. Martín-Pintado, I. Jiménez-Serra, S. Zeng, S. Martín, J. Armijos-Abendaño, M. Requena-Torres, R. Aladro, D. Riquelme, *Mon. Not. R. Astron. Soc. Lett.* **2019**, *483*, L114–L119.
- [11] S. Yamamoto, *Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation*, Springer, **2017**.
- [12] P. Theule, F. Borget, F. Mispelaer, G. Danger, F. Duvernay, J.-C. Guillemin, T. Chiavassa, *Astron. Astrophys.* **2011**, *534*, A64.
- [13] B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, M. C. McCarthy, *Science* **2018**, *359*, 202–205.
- [14] A. G. Tielens, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 289–337.
- [15] A. W. Heinen, J. A. Peters, H. v. Bekkum, *European J. Org. Chem.* **2000**, 2501–2506.
- [16] S. Chakraborty, D. Milstein, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3968–3972.
- [17] D. H. Hunter, S. Sim, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 669–677.
- [18] M. A. Sprung, *Chem. Rev.* **1940**, *26*, 297–338.



- [19] R. Reguillo, M. Grellier, N. Vautravers, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7854–7855.
- [20] E. P. Kyba, R. A. Abramovitch, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 735–740.
- [21] J. Risse, R. Scopelliti, K. Severin, *Organometallics* **2011**, *30*, 3412–3418.
- [22] Y. Bergman, P. Perlmutter, N. Thienthong, *Green Chem.* **2004**, *6*, 539–540.
- [23] D. R. Boyd, R. Hamilton, N. T. Thompson, M. E. Stubbs, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3201–3204.
- [24] G.-M. Chen, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4217–4218.
- [25] S. Itsuno, K. Watanabe, T. Matsumoto, S. Kuroda, A. Yokoi, A. El-Shehawey, *J. Chem. Soc. Perkin 1* **1999**, 2011–2016.
- [26] J. H. Lee, S. Gupta, W. Jeong, Y. H. Rhee, J. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10851–10855; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11009–11013.
- [27] C. Puzzarini, V. Barone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7189–7197.
- [28] A. Melli, M. Melosso, N. Tassinato, G. Bosi, L. Spada, J. Bloino, M. Mendolicchio, L. Dore, V. Barone, C. Puzzarini, *Astrophys. J.* **2018**, *855*, 123.
- [29] C. Puzzarini, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11614–11622.
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [31] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [32] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [33] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072–4084.
- [34] R. Kupfer, U. H. Brinker, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4185–4186.
- [35] P. Młynarz, T. Ptak, A. Czernicka, R. Pankiewicz, K. Gluza, D. Zarzecznańska, *J. Mol. Struct.* **2011**, *991*, 18–23.
- [36] I. Pecnikaj, F. Foschi, R. Bucci, M. L. Gelmi, C. Castellano, F. Meneghetti, M. Penso, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 6707–6713.
- [37] M. Melosso, A. Melli, L. Spada, Y. Zheng, J. Chen, M. Li, et al., *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 1372–1381.
- [38] M. Melosso, A. Achilli, F. Tamassia, E. Canè, A. P. Charmet, P. Stoppa, L. Dore, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2020**, *248*, 106982.
- [39] M. Melosso, B. A. McGuire, F. Tamassia, C. Degli Esposti, L. Dore, *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 1189–1195.
- [40] C. Degli Esposti, M. Melosso, L. Bizzocchi, F. Tamassia, L. Dore, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1203*, 127429.
- [41] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *148*, 371–377.
- [42] L. H. Coudert, F. J. Lovas, R. D. Suenram, J. T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6290–6299.
- [43] K. Tseng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16352–16355.
- [44] T. Achard, J. Egly, M. Sigrist, A. Maise-François, S. Bellemin-Lapponaz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 13271–13274.
- [45] M. Nava, M.-A. Martin-Drumel, C. A. Lopez, K. N. Crabtree, C. C. Womack, T. L. Nguyen, S. Thorwirth, C. C. Cummins, J. F. Stanton, M. C. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11441–11444.
- [46] T. I. Crowell, R. K. McLeod, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 4030–4033.
- [47] J.-M. Huang, J.-F. Zhang, Y. Dong, W. Gong, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3511–3514.
- [48] J. van Schijndel, D. Molendijk, H. Spakman, E. Knaven, L. A. Canalle, J. Meuldijk, *Green Chem. Lett. Rev.* **2019**, *12*, 323–331.
- [49] J.-C. Guillemin, J.-M. Denis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 690; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 715.

---

Manuscript received: July 23, 2020

Accepted manuscript online: July 27, 2020

Version of record online: October 15, 2020



# Probing resonance effects in aromatic systems by nuclear quadrupole Coupling: Investigations of 3- and 4-chlorophenol by rotational spectroscopy

Philipp Buschmann<sup>\*</sup>, Kevin G. Lengsfeld<sup>\*\*</sup>, Sven Herbers, Stefanie Genuit, Cara M. Höhne, Jens-Uwe Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Gottfried Wilhelm Leibniz Universität, Callinstraße 3a, 30167, Hannover, Germany

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 December 2019

Received in revised form

27 March 2020

Accepted 7 April 2020

Available online 25 April 2020

### Keywords:

Chlorophenols

Substitution effects

Fourier transform microwave spectroscopy

Nuclear quadrupole coupling tensor

Townes-Dailey

## ABSTRACT

Rotational transitions of the only conformer of 4-chlorophenol and the two conformers of 3-chlorophenol (*syn* and *anti*) were measured in the frequency range of 10.5–21.0 GHz using broadband pulsed-jet Fourier transform microwave spectroscopy. For the two conformers of 3-chlorophenol, the complete nuclear quadrupole coupling tensors of chlorine,  $\chi$ , were obtained. Rotational, centrifugal distortion and quadrupole coupling constants were determined for each conformational species, comprising the  $^{35}\text{Cl}$  and  $^{37}\text{Cl}$  isotopologues. An extended Townes-Dailey analysis was performed on the obtained quadrupole coupling tensors and the results are discussed regarding the effects of different functional groups at different substitution positions of the benzene ring. Together with reanalyzed literature data, this analysis supplements established concepts in organic chemistry to predict and explain the reactivity of aromatic molecules.

© 2020 Published by Elsevier B.V.

## 1. Introduction

The investigation of aromatic systems and the influence of their substituents on the electronic structure of both, the entire molecule and certain positions, by resonance effects is important in organic chemistry. Understanding the substitution effects provides an intuitive way to predict the reactivity of many such molecular systems.

Beyond chemical intuition, quantum-chemical computations are often a suitable approach to predict electronic structures, that are lacking reliable experimental data. In the following study, high-resolution rotational spectroscopy on supersonic jet-expansions explores the validity of the above mentioned approach in the gas phase. Vice-versa, it would then be possible to model the reactivity of aromatic systems in organic synthesis based on gas-phase observations. Many of the most relevant drugs in pharmacy are heterocyclic aromatic molecules of limited size. Therefore, quantitatively investigating the relation between reactivity and

structure in systems of such size can become the key to develop improved synthetic strategies to new drugs.

The present study deals with the simplest aromatic molecule, benzene, substituted by two activating groups, hydroxyl and chlorine, which can push their electron density into the *ortho*- and *para*-position of the ring. Furthermore the chlorine atom causes hyperfine structures in rotational spectra because of its nuclear spin of  $I = 3/2$ .

Already in 1936, with the observation of a frequency shift of the O–H stretching vibration by Pauling [1], attention was drawn to the intramolecular interaction between the chlorine and the hydrogen atom of the hydroxyl group in *o*-chlorophenol (2-chlorophenol). Later, in 1978, Onda et al. investigated the chlorine and hydroxy-deuterated isotopologues OD to partially determine the influence of this interaction on the molecular structure [2,3]. Neglecting off-diagonal tensor-elements, the nuclear quadrupole coupling of the chlorine nucleus was treated using first-order perturbation theory. A reinvestigation by Onda et al. in 2002 included the complete tensor [4] in a Townes-Dailey analysis to utilize the chlorine nucleus as a direct probe towards the electronic properties of its bond to the aromatic ring. In the present study on *m*- and *p*-chlorophenol we follow this useful approach, also including the literature on other chlorine substituted aromatic systems. While doing so, we

<sup>\*</sup> Corresponding author.

<sup>\*\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de](mailto:philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de) (P. Buschmann), [kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de](mailto:kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de) (K.G. Lengsfeld).

note that the chosen approach for the *o*-chlorophenol, keeping the population of the unhybridized *p*-orbital in the direction of the hydroxyl group fully occupied, is contradictory to the assumption of a strong intramolecular interaction.

Furthermore, *p*-chlorophenol (4-chlorophenol) has been already investigated in 1985 by Onda et al. [5] with the focus on the tunneling splittings arising from the large amplitude motion (LAM) of the hydroxyl group with respect to the molecular frame of  $C_s$  symmetry. A double well potential splits the vibrational ground state into two states differing in parity similar to the case of phenol [6]. In a least squares fit of predicted to experimental cross state transition splittings using parameters of the potential function as variables, the tunneling barrier heights can be derived in one or two dimensions [7,8]. Afterwards, conclusions can be drawn about the substituents' influence on the symmetrically substituted benzene ring and on the C–O bond. This method was also used by Larsen in 1985, in a study comprising 4-*X*-phenols ( $X = F, Cl$  and  $Br$ ) [9]. Unfortunately, the hyperfine splitting of the chlorine nucleus could not be resolved [5,9]. The mentioned strategy of characterizing the C–O bond by analyzing the torsional oscillation in symmetrically substituted phenols has already been investigated by other spectroscopic methods [10–17].

To complete the series of monochlorophenols, we studied also the *m*-chlorinated species (3-chlorophenol), which has not been investigated by high resolution microwave spectroscopy so far. We note, that there are non-spectroscopic experimental methods to access the influence of substituents on the electronic structure of aromatic systems. In organic chemistry, for example, the electronic interaction of a substituent with an aromatic system is frequently characterized by determining the acidity of *para*-substituted benzoic acids. For an electron withdrawing group the acidity increases, characterized by a decreasing  $pK_a$  value. A substituent that shifts electron density into the benzene ring mesomerically increases the  $pK_a$  value.

Unlike methyl-substituted aromatic systems of  $C_s$  or  $C_{2v}$  symmetry, which results in a  $V_3$  or  $V_6$  potential well, respectively, the  $V_2$  inversion motion of the hydroxyl group does not allow for the direct determination of the barrier height from the tunneling signature imprinted on the rotational spectrum. Often, using an appropriate tunneling Hamiltonian with a parametrized potential function, the barrier to LAM can still be modeled successfully. It has been said, that the analysis of large amplitude motions in the torsional ground and excited states requires a profound knowledge about group theory, namely permutation inversion group theory, to identify the suitable structure of the Hamiltonian describing the molecular system investigated. E.g., *p*-tolualdehyde was an interesting case, where the investigation of this substituted aromatic system revealed the electronic transmission of structural information. While not being an aromatic system, the complexity of such problems can also be observed in the case of trimethyl tin chloride, where the interpretation of the chlorine nuclear quadrupole hyperfine structure in the presence of multi-dimensional LAMs relied heavily on group theoretical considerations. Like many similar studies, also these two where governed by the remarkable insights of Jon Hougen [18,19].

Hougen did not only put the foundations of permutation inversion (PI) group theory in 1962 [20,21], he was also able to transfer them in a very didactic manner [22]. In a number of publications discussing various topics [23–25] his profound theoretical knowledge continues to inspire younger scientists, who did not have the opportunity to meet him in person. Not only that he applied PI group theory in the investigations of many molecular examples [26–39]. He was also involved in the development of many fitting programs, dealing with quite a variety of LAMs and their signatures in the resulting molecular spectra with their

increasing complexity seeking the benefit of high resolution. The authors want to thank Jon Hougen deeply for his persisting contribution to the future of high resolution spectroscopy [40–43].

## 2. Experimental setups

The title molecules were purchased from Sigma-Aldrich and their spectra obtained without further purification. In the first step, broadband spectra were captured with the in-phase/quadrature-phase-modulation passage-acquired-coherence technique (IMPACT) spectrometer, which offers sufficient resolution to assign the chlorine hyperfine structures and provides signals with a full line width of about 9 kHz at half maximum [44]. While both, neon and helium, were used as carrier gases for 3-chlorophenol, the spectrum of 4-chlorophenol was recorded only with neon. A repetition rate of 15 Hz was used for 4-chlorophenol and 20 Hz for 3-chlorophenol. For sufficient abundance of the molecules in the gas phase, the solid samples of 3-chlorophenol and 4-chlorophenol were placed in a reservoir nozzle and heated up to 175 °C and 130 °C, respectively. After the spectra had been assigned successfully, some weaker signals, were (re)measured using a cavity-enhanced spectrometer with a coaxially-oriented beam resonator arrangement (COBRA), characterized by a much higher sensitivity but smaller bandwidth [45].

## 3. Prediction of spectra

To predict the rotational constants of all molecular species geometry optimizations were performed utilizing the Gaussian 16 Revision B.01 program [46]. The B3LYP functional was used together with the 6-311G++(2d2p)-Pople basis set [47,48]. Though this level of theory is rather antiquated and no anharmonic frequency calculations were applied to correct the obtained equilibrium to the vibrational ground state structure, observed in the experiment. The calculated rotational constants still were expected to be in suitable agreement with experimental values as in previous investigations of similar molecules [49,50]. The reasons for this observation are probably the high rigidity of the aromatic ring structure together with somewhat fortunate error compensations. The microwave spectra were predicted using Pickett's CALPGM suite of programs [51], which requires values for the dipole moment components and for the rotational constants obtained from these quantum chemical calculations, as summarized in Table 1. As seen there, the two conformers of 3-chlorophenol are almost identical in energy and thus almost equally populated. However, the smaller dipole moment of the *syn*-conformer suggests that signals corresponding to transitions of this conformer are much weaker in intensity than those of the *anti*-conformer.

Details of the suitable Hamiltonian to fit the experimental frequencies are given in the supplementary material.

## 4. Assignment of spectra

The spectral assignment is mainly based on the quantum-chemical predicted elements of the quadrupole coupling tensor. Because the coupling differs for every rotational state, the transitions between them show characteristic hyperfine splitting patterns. Often the predicted structures show a good agreement with experimental observations. The assumption also holds here; a comparison of experimental and predicted tensor elements is given in Table 1 of the supplementary material.

A representative hyperfine pattern of the  $^{35}Cl$ -isotopologue of the *anti*-conformer of 3-chlorophenol with the quantum-chemically predicted hyperfine structure is shown in Fig. 2.

**Table 1**

Predicted rotational constants and dipole components of the  $^{35}\text{Cl}$ -isotopologue of 3- and 4-chlorophenols obtained from geometry optimizations at the B3LYP/6-311++G(2d2p) level of theory.

	<i>anti</i> -3-chlorophenol	<i>syn</i> -3-chlorophenol	4-chlorophenol
$A_e^a$	3451.8	3458.3	5679.8
$B_e^a$	1192.8	1189.2	968.8
$C_e^a$	886.4	884.9	827.7
$3/2 \chi_{aa}^b$	-89.107	-88.872	-103.993
$1/4(\chi_{bb} - \chi_{cc})^b$	-5.81	-7.25	1.32
$\chi_{ab}^c$	30.79	30.87	1.96
$\mu_a^c$	-2.6	-0.8	-1.9
$\mu_b^c$	1.5	-0.4	1.3
$\Delta E^d$	0.18	0 <sup>e</sup>	- <sup>f</sup>

<sup>a</sup> equilibrium rotational constants in MHz.

<sup>b</sup> equilibrium quadrupole coupling tensor elements in the principal axis system in MHz.

<sup>c</sup> dipole components in the principal axis system in Debye.

<sup>d</sup> energy differences of the equilibrium structures in kJ/mol.

<sup>e</sup> Absolute energy = -767.195310072  $E_h$

<sup>f</sup> Absolute energy = -767.194583910  $E_h$

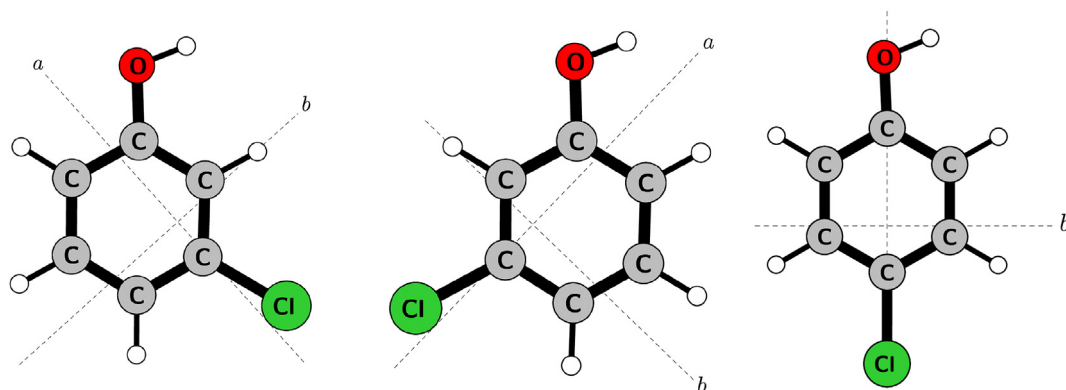
In the case of 4-chlorophenol, the selection rule due to the double well potential, as shown in Fig. 3, leads to splittings about 159 MHz of all *b*-type signals, which correspond to cross-state transitions, while the *a*-type signals, corresponding to in-state transitions, do not split. Splittings due to Coriolis coupling, as observed in comparable cases [9,52,53], are not present either in 4-chlorophenol. Using molecular parameters and large amplitude motion parameters from previous investigations [9,10], the assignment of 4-chlorophenol was fairly straightforward.

All assigned signals for both phenols belong to the asymmetric rotor branches

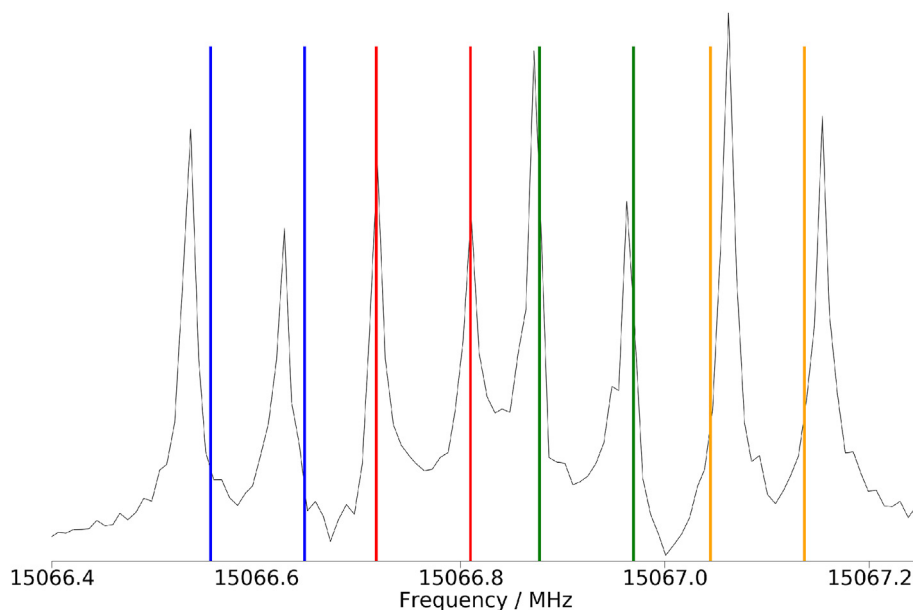
$${}^a R_{0+1}, {}^b R_{+1+1}, {}^b Q_{+1-1}, {}^b R_{-1+1}, {}^b R_{+1-1},$$

with the most intense hyperfine components featuring  $\Delta F = 0$  for *Q*-branches, while the *R*-branches show  $\Delta F = +1$  [54].

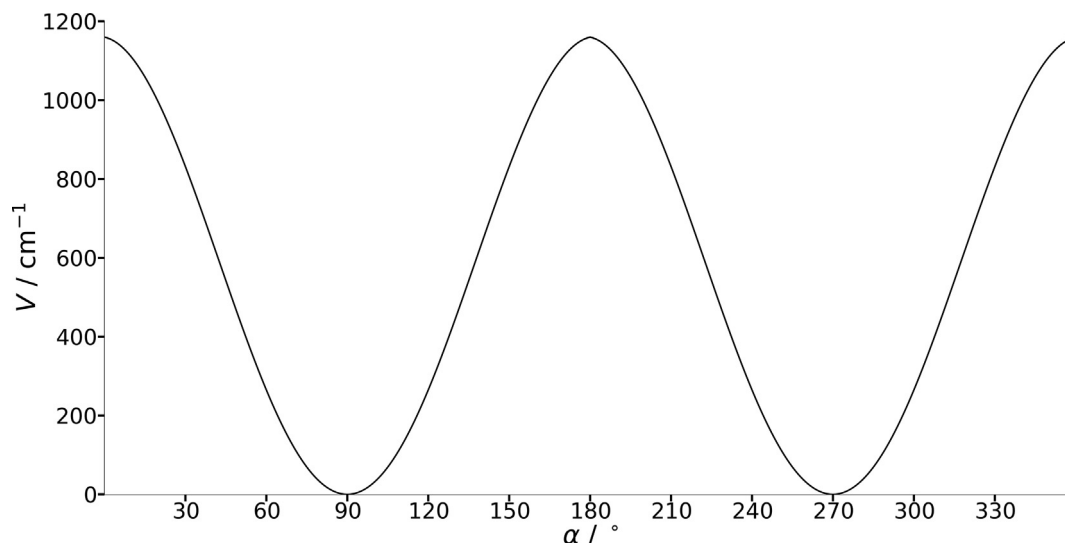
All assigned lines are compiled in Tables 3–7 of the supplementary material.



**Fig. 1.** The orientation of *syn*-3-chlorophenol, *anti*-3-chlorophenol and 4-chlorophenol (left to right) in their principal axis system.



**Fig. 2.** IMPACT spectrum showing the  $^{35}\text{Cl}$  hyperfine structure of the  $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c} = 8_{18} \leftarrow 7_{17} F' \leftarrow F''$  transition of *anti*-3- ( $^{35}\text{Cl}$ )-chlorophenol. The stick spectrum is calculated from quantum chemically predicted data without considering intensity. (color code for  $F' \leftarrow F''$  transitions: blue  $\frac{15}{2} \leftarrow \frac{13}{2}$ ; red  $\frac{13}{2} \leftarrow \frac{11}{2}$ ; green  $\frac{17}{2} \leftarrow \frac{15}{2}$ ; orange  $\frac{19}{2} \leftarrow \frac{17}{2}$ ). All transitions are split into Doppler doublets due to the alignment of the parabolic reflectors with respect to the molecular jet expansion.



**Fig. 3.** The potential energy curve  $V$  plotted against the dihedral angle  $\alpha$  corresponding to the torsion of the hydroxyl group around the C–O bond calculated at the B3LYP/6-311G++(2d2p) level of theory.

## 5. Results and discussion

The rotational and centrifugal distortion constants, and quadrupole coupling tensor elements of 3- and 4-chlorophenol obtained from the spectral analysis utilizing Pickett's SPFIT using Watson's S-reduction in  $I'$ -representation are given in Tables 2 and

**Table 2**

Molecular parameters from the rotational transitions fitted with the program SPFIT for 3-chlorophenol.

Parameter	<i>anti</i> - <sup>35</sup> Cl	<i>anti</i> - <sup>37</sup> Cl	<i>syn</i> - <sup>35</sup> Cl
$A_0^a$	3440.72145 (20)	3431.7062 (13)	3447.80490 (44)
$B_0^a$	1200.294779 (65)	1168.07129 (19)	1196.73512 (11)
$C_0^a$	889.857881 (43)	871.44135 (14)	888.371200 (86)
$D_J^b$	0.03102 (28)	0.02704 (93)	0.03060 (64)
$D_K^b$	0.649 (13)	–	0.670 (42)
$D_{JK}^b$	0.0394 (11)	0.031 (14)	0.0304 (34)
$d_1^b$	–0.01065 (17)	–0.00757 (59)	–0.00960 (47)
$d_2^b$	–0.001950 (78)	–	–0.00210 (23)
$3/2\chi_{aa}^c$	–92.1044 (78)	–73.215 (64)	–91.8680 (79)
$1/4(\chi_{bb}^c - \chi_{cc}^c)$	–1.1093 (16)	–0.780 (12)	–1.2528 (16)
$\chi_{ab}^c$	31.8920 (24)	24.83 (23)	31.970 (44)
$\chi_x^d$	–71.573 (15)	–56.57 (13)	–71.505 (26)
$\chi_y^d$	38.656 (15)	30.61 (13)	38.377 (26)
$\chi_z^d$	32.9163 (58)	25.965 (32)	33.1283 (42)
$\theta_{x,a}^e$	17.680 (13)	17.36 (11)	17.792 (19)
$\eta^f$	0.0802	0.0821	0.0734
$\kappa^g$	–0.757	–0.768	–0.759
$\Delta_0^h$	0.004830 (37)	0.00596 (13)	0.004635 (70)
$N^j$	304	81	60
$\sigma^k$	2.65	2.99	1.06

<sup>a</sup> vibrational ground state rotational constants in MHz.

<sup>b</sup> quartic centrifugal distortion constants in kHz.

<sup>c</sup> vibrational ground state quadrupole coupling tensor elements in MHz in the principal axis system in MHz.

<sup>d</sup> vibrational ground state quadrupole coupling tensor elements in MHz in the principal axis system of the coupling nucleus in MHz.

<sup>e</sup> Eulerian angle between the  $a$ -axis of the principal axis system and the  $x$ -axis in principal axis system of the coupling nucleus in degree.

<sup>f</sup> asymmetry parameter of the quadrupole coupling nucleus.

<sup>g</sup> Ray's asymmetry parameter.

<sup>h</sup> inertial defect in amu.Å<sup>3</sup>

<sup>j</sup> number of assigned transitions.

<sup>k</sup> standard deviation in kHz.

3, respectively.

Several conclusions can be drawn from the spectroscopic constants. The inertial defect  $\Delta_0$  of the vibrational ground state structure, very close to zero, shows the effective planarity of all assigned species for both molecules. The signs of the values show the spectral effects of vibrations that occur (see Tables 3 and 4). For 3-chlorophenol, the inertial defect is slightly positive, indicating that vibrations mostly occur in the plane. For 4-chlorophenol, out-of-plane contributions dominate. This corresponds to the torsional motion belonging to the double well [55].

The near-zero value for the  $\eta$  parameter reflects a charge distribution of axial symmetry along the bond, i.e. the corresponding  $\pi$  character is quite low. For an interpretation of the quadrupole coupling tensor elements, the tensor was diagonalized by the program QDIAG available at the PROSPE<sup>1</sup> website. The resulting angles for the corresponding rotation transformation are given in Tables 2 and 3 for all species along with the three diagonal elements in the principal axis system of the chlorine nucleus. With the coupling tensor being traceless, i.e. providing only two independent parameters to extract information from, the Townes and Dailey model can still conclude certain aspects of electronic structures. Due to its symmetry and relative energy of the orbitals, only  $p$ -orbitals of the atom, in this case chlorine, provide a significant contribution to the field gradient at the coupling nucleus. We assume that the  $p$ -orbitals of the chlorine atom are unhybridized. NBO calculations support this assumption (see Supplementary Material Table 2). Since there are three unknown  $p$ -orbital populations, but only two independent experimentally derived tensor elements of the diagonalized coupling tensor, one orbital occupancy of these  $p$ -orbitals has to be fixed in order to calculate the populations of the two remaining  $p$ -orbitals. In all cases considered in this study it is assumed that the  $p$ -orbitals  $p_b$  in the aromatic ring plane, that are also perpendicular to the  $\sigma$  bonds, are fully occupied. This assumption is based on the  $p_b$  orbital neither being able to interact with the aromatic system (in  $c$  axis direction) nor with the  $\sigma$  bond (in  $a$  axis direction). The results of the so-called extended Townes-Dailey analysis (introduced by Novick [56]) are shown in

<sup>1</sup> <http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm>.

**Table 3**

Molecular parameters from the rotational transitions adjusted with SPFIT for 4-chlorophenol.

Parameter	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl
$A_0^+$ <sup>a</sup>	5632.78987 (33)	5632.7809 (15)
$B_0^+$ <sup>a</sup>	975.570550 (64)	950.48216 (16)
$C_0^+$ <sup>a</sup>	831.654891 (32)	813.352750 (69)
$A_0^-$ <sup>a</sup>	5632.76417 (32)	5632.7551 (14)
$B_0^-$ <sup>a</sup>	975.570540 (64)	950.48215 (16)
$C_0^-$ <sup>a</sup>	831.654846 (33)	813.352730 (67)
$\Delta E^b$	79.49660 (68)	79.5026 (12)
$D_J^c$	0.323 (16)	0.250 (74)
$D_K^c$	-0.215 (14)	-0.170 (61)
$D_{JK}^c$	-0.0945 (30)	-0.070 (13)
$d_1^c$	0.276 (15)	0.210 (72)
$d_2^c$	-0.1280 (75)	-0.094 (35)
$3/2\chi_{aa}^d$	-101.8068 (35)	-80.236 (18)
$1/4(\chi_{bb}^d - \chi_{cc}^d)$	1.9378 (10)	1.5302 (32)
$\chi_{ab}^e$	1.10 (84)	4.00 (60)
$\chi_x^e$	-67.883 (18)	-53.682 (58)
$\chi_y^e$	37.823 (18)	29.997 (58)
$\chi_z^e$	30.0600 (23)	23.6849 (87)
$\theta_{x,a}^f$	0.60 (45)	2.74 (41)
$\eta^g$	0.1144	0.1176
$\kappa^h$	-0.940	-0.943
$\Delta_0^j$	-0.076453 (42)	-0.07669 (11)
$N^k$	404	155
$\sigma^l$	1.74	1.67

<sup>a</sup> vibrational ground state rotational constants of vibrational states  $0_-$  and  $0_+$  in MHz.<sup>b</sup> spacing between the vibrational states  $0_+$  and  $0_-$  in MHz.<sup>c</sup> quartic centrifugal distortion constants in kHz.<sup>d</sup> vibrational ground state quadrupole coupling tensor elements in MHz in the principal axis system in MHz.<sup>e</sup> vibrational ground state quadrupole coupling tensor elements in MHz in the principal axis system of the coupling nucleus in MHz.<sup>f</sup> Eulerian angle between the  $a$ -axis of the principal axis system and the  $x$ -axis in principal axis system of the coupling nucleus in degree.<sup>g</sup> asymmetry parameter of the quadrupole coupling nucleus.<sup>h</sup> Ray's asymmetry parameter.<sup>j</sup> inertial defect in  $\text{amu}\cdot\text{\AA}^2$ .<sup>k</sup> number of assigned transitions.<sup>l</sup> standard deviation in kHz.**Table 4**Extended Townes-Dailey analysis of different isotopologues of 3- and 4-chlorophenol. Subscripts  $a$ ,  $b$  and  $c$  of the  $p$ -orbital population  $N$  refer to the principal axis system shown in Fig. 1. The values  $i_\sigma$ ,  $\pi_c$  and  $i_c$  are given in %.

Molecular species	$N_a$	$N_b$	$N_c$	$i_\sigma$	$\pi_c$	$i_c$
<i>anti</i> -3-( <sup>35</sup> Cl)-chlorophenol	1.330	2.000	1.965	33.0	3.5	36.5
<i>anti</i> -3-( <sup>37</sup> Cl)-chlorophenol	1.328	2.000	1.964	32.8	3.6	36.4
<i>syn</i> -3-( <sup>35</sup> Cl)-chlorophenol	1.332	2.000	1.968	33.2	3.2	36.4
4-( <sup>35</sup> Cl)-chlorophenol	1.358	2.000	1.953	35.8	4.7	40.5
4-( <sup>37</sup> Cl)-chlorophenol	1.355	2.000	1.951	35.5	4.9	40.4

**Table 4.** It uses not only two of the diagonal elements of the quadrupole tensor for calculating the  $\pi$  character  $\pi_c$  of the chlorine bond and one for its ionic  $\sigma$  character  $i_\sigma$  as in the conventional Townes-Dailey approach, but the whole tensor for both bond characteristics. As easily seen in Table 4, the  $\sigma$  character is equal to the excess of an electron in the  $p_a$  orbital, while the  $\pi$  character corresponds to the loss of electrons in the  $p_c$  orbital.

From Table 4, it can be deduced that the electron density at the *para*-position with respect to the hydroxyl group is much larger than that at the *meta*-position, with the resulting ionic character increases from 36.5 to 40.5%. This is consistent with the expectation, since the hydroxyl substituent is classified as electron pushing into the phenol ring, but solely in *ortho*- and *para*-positions.

**Table 5**Extended Townes-Dailey analysis of some molecules reported in the literature. The values for molecules in this work are those of the <sup>35</sup>Cl-isotopologue. The values  $i_\sigma$ ,  $\pi_c$  and  $i_c$  are given in %.

molecule	$i_\sigma$	$\pi_c$	$i_c$
<i>syn</i> -3-chlorophenol <sup>a</sup>	33.2	3.2	36.4
<i>anti</i> -3-chlorophenol <sup>a</sup>	33.0	3.5	36.5
4-chlorophenol <sup>a</sup>	35.8	4.7	40.5
chlorobenzene [57]	33.5	3.2	36.7
3-chlorotoluene [58]	33.7	3.1	36.8
4-chlorotoluene [59]	33.7	2.9	36.6
1,2-dichlorobenzene [60]	29.6	5.3	34.9
1,3-dichlorobenzene [60]	32.6	3.4	35.9
1-chloro-2-fluorobenzene [61]	30.5	4.0	34.4
1-chloro-3-fluorobenzene [62]	32.5	3.5	36.0

<sup>a</sup> This work.

However, the case of 2-chlorophenol is not simple because the chlorine interacts with the hydroxyl group in the vicinity either due to dispersive or a hydrogen bonding interaction rather than through the aromatic system by electronic effects.

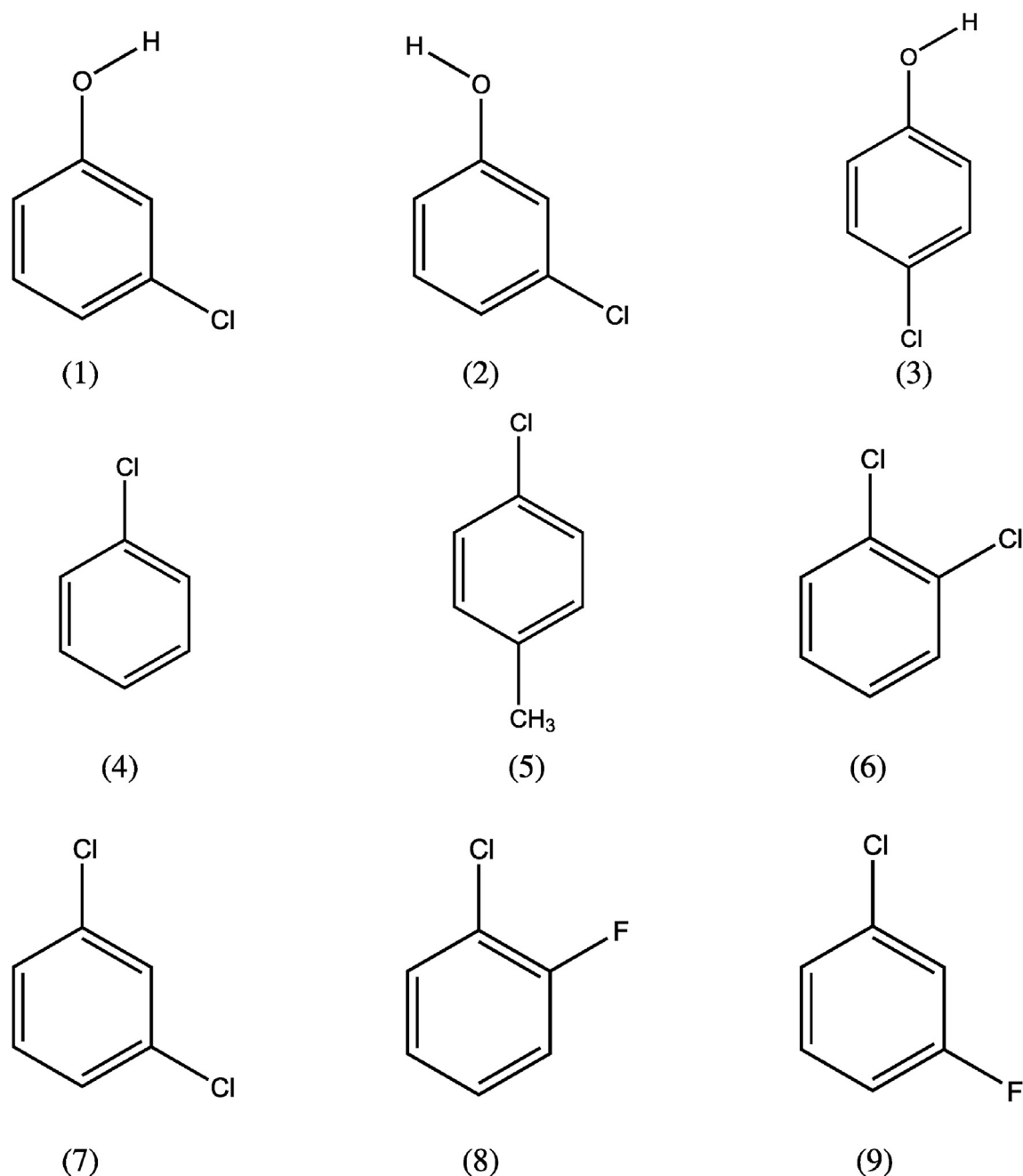
To get further insights into the nature of different substituents, data reported in the literature of some comparable chlorine containing molecules have been reanalyzed using the extended Townes-Dailey approach. The results are shown in Table 5.

The prototype substance, without any interacting substituents, chlorobenzene, has an ionic character of 36.7% in total, divided into a  $\sigma$  amount of 33.5% and a  $\pi$  amount of 3.2%. Interestingly, these are essentially the values obtained for 3-chlorophenol. Therefore, we can conclude, that substituting the *meta*-position of chlorobenzene with a hydroxyl group does not introduce a negative charge excess at the chlorine bonded carbon atom, in agreement with the concept of explicit resonance structures.

Similar situations are encountered for 1,3-dichlorobenzene and the 1-chloro-3-fluorobenzene, where the *meta*-position of chlorobenzene is substituted with another chlorine atom or fluorine atom, respectively. Both molecules show a slight loss of ionicity compared to chlorobenzene. Therefore, the electron density observed at the bonded carbon atoms of the benzene ring can be attributed to the strong inductive electron withdrawing effect of the halogen atoms even in *meta*-position. Considering 3-chlorotoluene, the situation is essentially similar to chlorobenzene and 3-chlorophenol, since the *meta*-position does not show any electron gain by introducing a electron shifting substituent. It is also very interesting, that the same ionic character was observed for 4-chlorotoluene, despite the fact that the *para*-position should be quite sensitive to substitution, as in the case of 4-chlorophenol. This means that a methyl group substituent does not change the electronic structure, and consequently the reactivity, significantly. The situation in 1,2-dichlorobenzene and 1-chloro-2-fluorobenzene is more interesting. These molecules feature the lowest  $i_\sigma$  values and therefore the weakest  $\sigma$  bond among all considered molecules presented in Fig. 4, which is caused by the strong electron withdrawing effect of the halogen substituent throughout the  $\sigma$ -bond system. On the other hand, the  $\pi$  amount of the bond is the highest for 1,2-dichlorobenzene and the third highest for 1-chloro-2-fluorobenzene, showing the strong capacity of halogen substituents to push electron density into an aromatic ring.

## 6. Conclusion

The broadband spectrum of 3-chlorophenol was recorded for the first time, revealing two different conformers for the <sup>35</sup>Cl and one conformer for the <sup>37</sup>Cl isotopologue. The rotational spectrum of



**Fig. 4.** Chlorobenzene and substituted derivatives compared in the extended Townes-Dailey-analysis shown in Table 5. (1) *syn*-3-chlorophenol, (2) *anti*-3-chlorophenol, (3) 4-chlorophenol, (4) chlorobenzene, (5) 4-chlorotoluene, (6) 1,2-dichlorobenzene, (7) 1,3-dichlorobenzene, (8) 1-chloro-2-fluorobenzene, (9) 1-chloro-3-fluorobenzene.

4-chlorophenol was revisited for an accurate analysis of the hyperfine structure arising from the chlorine nucleus using the state-of-the-art high resolution microwave spectroscopy technique. In both molecules, the quadrupole coupling tensor elements were used for an extended Townes-Dailey analysis to evaluate the electronic structure of the chlorophenols regarding the relative position to the hydroxyl substituent. The analysis has been extended to include other chlorobenzenes. The conclusions drawn from the spectroscopic parameters allowed for a description of the orbital populations, which is of interest for chemistry, concerning the reactivity of aromatic systems.

#### CRediT authorship contribution statement

**Philipp Buschmann:** Conceptualization, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Kevin G. Lengsfeld:** Validation, Formal analysis, Software, Investigation, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Sven Herbers:** Validation, Investigation, Writing - review & editing. **Stefanie Genuit:** Visualization, Investigation. **Cara M. Höhne:** Formal analysis, Investigation. **Jens-Uwe Grabow:** Supervision, Resources, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing.



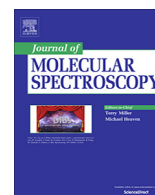


- Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Revision B.01 Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [47] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [48] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields, *J. Phys. Chem.* 98 (45) (1994) 11623–11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [49] K.R. Nair, D. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow, Supersonic jet cooled rotational spectrum of 2,4-difluorophenol, *J. Mol. Spectrosc.* 335 (2017) 23–26, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.01.003>.
- [50] K.R. Nair, S. Herbers, D.A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow, Supersonic jet microwave rotational spectrum of 2,3-difluorophenol, *J. Mol. Struct.* 1195 (2019) 479–484, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.004>.
- [51] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (2) (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [52] L. Kolesnikov, A. Daly, J. Alonso, B. Tercero, J. Cernicharo, The millimeter wave tunnelingrotational spectrum of phenol, *J. Mol. Spectrosc.* 289 (2013) 13–20, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2013.05.006>.
- [53] M.K. Jahn, D.A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow, S.C. Mehrotra, Rapid capture of large amplitude motions in 2,6-difluorophenol: high-resolution fast-passage ft-mw technique, *J. Mol. Spectrosc.* 280 (2012) 54–60, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2012.07.006>, broadband Rotational Spectroscopy.
- [54] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, in: *Techniques of Chemistry*, third ed., Wiley, 1984, p. 18.
- [55] M.K. Jahn, J.-U. Grabow, M.J. Travers, D. Wachsmuth, P.D. Godfrey, D. McNaughton, The radio spectra of planar aromatic heterocycles: how to quantify and predict the negative inertial defects, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (13) (2017) 8970–8976, <https://doi.org/10.1039/C6CP07487A>.
- [56] S.E. Novick, Extended townesdailey analysis of the nuclear quadrupole coupling tensor, *J. Mol. Spectrosc.* 267 (1) (2011) 13–18, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.01.004>.
- [57] O. Dorosh, E. Białkowska-Jaworska, Z. Kisiel, L. Pyszczólkowski, New measurements and global analysis of rotational spectra of cl-, br- and i-benzene: spectroscopic constants and electric dipole moments, *J. Mol. Spectrosc.* 246 (2) (2007) 228–232, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2007.09.010>.
- [58] K.R. Nair, S. Herbers, A. Lesarri, J.-U. Grabow, Molecular systems with nearly-free internal rotation and nuclear quadrupole coupling: meta-chlorotoluene, *J. Mol. Spectrosc.* 361 (2019) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2019.05.003>.
- [59] V. Alvin Shubert, D. Schmitz, M. Schnell, Communication through the phenyl ring: internal rotation and nuclear quadrupole splitting in *p*-halotoluenes, *Mol. Phys.* 111 (14) (2013) 2189–2197, <https://doi.org/10.1080/00268976.2013.796414>.
- [60] C. Keussen, H. Dreizler, I. Merke, Quadrupole hyperfine structure in the rotational spectra of 1,2- and 1,3-dichlorobenzene, *Zeitschrift für Naturforschung A* 45. doi:10.1515/zna-1990-11-1208.
- [61] M. Onda, T. Odaka, H. Miyazaki, M. Mori, I. Yamaguchi, Y. Niide, Microwave spectrum, quadrupole coupling constants, and dipole moments of 1-chloro-2-fluorobenzene, *J. Mol. Spectrosc.* 176 (1) (1996) 17–22, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1996.0056>.
- [62] M. Onda, T. Odaka, H. Miyazaki, M. Mori, I. Yamaguchi, Y. Niide, Microwave spectrum, quadrupole coupling constant tensors, and dipole moments of 1-chloro-3-fluorobenzene, *J. Mol. Spectrosc.* 165 (2) (1994) 426–432, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1145>.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jms](http://www.elsevier.com/locate/jms)

## Proton inversion tunneling in the rotational spectrum of acetone cyanohydrin



Philipp Buschmann<sup>a,\*</sup>, Kevin G. Lengsfeld<sup>a,\*</sup>, Kathryn Aydt<sup>a</sup>, Michaela K. Jahn<sup>a</sup>, Sven Herbers<sup>a</sup>, Michael J. Travers<sup>a</sup>, Ha Vinh Lam Nguyen<sup>b,c</sup>, Jens-Uwe Grabow<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Callinstraße 3a, Hannover 30167, Germany

<sup>b</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), CNRS UMR 7583, Université Paris-Est Créteil, Université de Paris, Institut Pierre Simon Laplace, 61 avenue du Général de Gaulle, Créteil 94010, France

<sup>c</sup>Institut Universitaire de France (IUF), 1 rue Descartes, Paris 75231, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 29 May 2020

In revised form 16 July 2020

Accepted 3 September 2020

Available online 11 September 2020

## Keywords:

Coriolis coupling

Astrochemistry

High-resolution microwave spectroscopy

Prebiotics

Cyanohydrin

## ABSTRACT

Rotational transitions of *gauche*-acetone cyanohydrin are measured in the microwave range between 5 and 23 GHz. Results from quantum chemical calculations indicate that the hydrogen atom of the hydroxyl group undergoes a tunneling motion connecting two equivalent structures. The observed signals are assigned to the two lowest tunneling substates  $0^+$  and  $0^-$ , which belong to either *a*- or *c*-type transitions exhibiting Coriolis splittings of a few MHz. Additional hyperfine structure arises from the quadrupole coupling  $^{14}\text{N}$  nucleus. The energy separation  $\Delta E$  between the  $0^+$  and  $0^-$  states is predicted to be around 50 GHz. The molecular structure and internal dynamics are discussed in terms of their spectral signatures.

© 2020 Published by Elsevier Inc.

## 1. Introduction

Where do we come from? This is a genuine question. Until today, it is still an open question whether the first prebiotic molecules on Earth were formed in its atmosphere, or if they were brought to Earth by asteroids billions of years ago. Humanity has always been fascinated by the firmament, leading to intense research in the fields of astrochemistry, astrobiology, and astrophysics.

Finding or dismissing evidence for the astrochemical models and their understanding is a key aspect of radioastronomic observations in combination with theoretical findings and measurements under well defined conditions in terrestrial laboratories. Since most of the molecules in space have been unambiguously identified by their rotational transitions, microwave and millimeter wave spectroscopy are the established methods of choice. Concerning chiral discrimination of different enantiomers, although sophisticated concepts for laboratory experiments are developed, seems illusive [1]. To this date, only one chiral molecule, propylene oxide ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$ ), has been detected in molecular clouds, and it

remains unknown if the formation is enantioselective or racemic [2]. On Earth, most reactions do not produce only one enantiomer as a product without adding chiral information e.g. a well-defined catalyst. Even when acknowledging parity violation caused by the weak interaction, it is likely too inefficient to have these reactions in molecular clouds. Such reactions might occur on a catalytic surface, presumably dust in molecular clouds, that might aggregate over long time scale forming comets and asteroids in the end. This allows for two possibilities: Outgassing of comets can be detected and these signals analyzed and assigned. A well-known example is the comet Hale-Bopp, that has been studied extensively [3–6]. This approach is quite limited, since the object has to be rather close to the observer to allow for in situ observations. Another approach is the observation of molecular clouds to find molecules that have potential to form chiral prebiotic species, e.g. amino acids and sugars [7]. Therefore, it seems more promising to look for small molecules as potential precursors for prebiotics or chiral molecules themselves. This is also the purpose of our investigation.

Within more than 200 different molecular species successfully detected, nearly fifty percent can be classified as diatomics and triatomics that in certain cases are common and important for the production of medium sized molecules [8]. The laboratory formation of molecules already detected in space might be quite different from their formation in space. Small metal containing

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de](mailto:philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de) (P. Buschmann), [kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de](mailto:kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de) (K.G. Lengsfeld).

molecules are often vaporized into the gas phase by laser ablation. Radical and ion formations require electric discharge, which can also be applied to form long conjugated unsaturated carbon chains like cyanopolyynes which were identified very early in molecular clouds [9–19]. Nevertheless, many detected molecules are stable under laboratory conditions, for example aldehydes [20–22,25,27], ketones [29–31], esters [24,28,32], amides [23,26,33,34], carboxylic acids [35,36], amines [37–39], alcohols [40–45], and nitriles [21,28,38,46–50].

Acetone has been identified 1987 in the Sagittarius B2 molecular cloud as an abundant molecule, which was confirmed in 2002 [31,51]. Later, Friedel et al. and Lykke et al. found acetone signals in Orion KL and around the low mass binary protostar system IRAS 16293-2422 [52,53]. The other prerequisite component, hydrogen cyanide, is quite common in most regions of the interstellar medium [54]. In the laboratory, direct reaction of acetone with hydrogen cyanide results in the creation of the metastable molecule, acetone cyanohydrin, which is discussed to be a prochiral precursor. Since the laboratory reaction (reaction (a) in Scheme 1) will largely be inhibited in space due to its high Gibbs free activation energy, we suggest different possible reaction pathways: The formation of acetone cyanohydrin from the reaction of hydrogen cyanide and acetaldehyde (reaction (b) in Scheme 1) with highly reactive methyl radicals or cations. The methylation process is assumed to be the initial step for the interstellar formation of protonated acetone and subsequent addition of hydrogen cyanide in the same environment results in the formation of acetone cyanohydrin after proton abstraction [55]. The stepwise methylation of formaldehyde cyanohydrin/hydroxyacetonitrile (reaction (c) in Scheme 1) upon subsequent exchange of two hydrogens by two methyl groups via radical mechanisms could also form acetone cyanohydrin. Alternatively, such two step substitutions could be applied to the two alternative starting materials ethanol and ethyl cyanide.

The simplest cyanohydrin, hydroxyacetonitrile, was searched in interstellar space [59] and finally discovered in 2019 around the protostar IRAS 16293-2422 B [56], after its laboratory characterization in the millimeter wave region based on microwave data from Cazzoli et al. and Tyler et al. [57,58]. This molecule is proposed to be a key in the synthesis of prebiotic significant molecules [60].

With 13 atoms, like benzonitrile [61,62], acetone cyanohydrin would be one of the largest molecular species found in the interstellar medium, apart from the purely carbon based buckyballs  $C_{60}$  and  $C_{70}$  [63,64]. In addition to the fullerenes, which due to the lack of a permanent electric dipole moment could only be identified like the benzene molecule by their vibrational bands [65,66],

efforts have been made to find polycyclic aromatic hydrocarbons. The targeted species were chosen to have comparably large dipole moments, like the notable example of corannulene, but those attempts have not yet been successful [67,68].

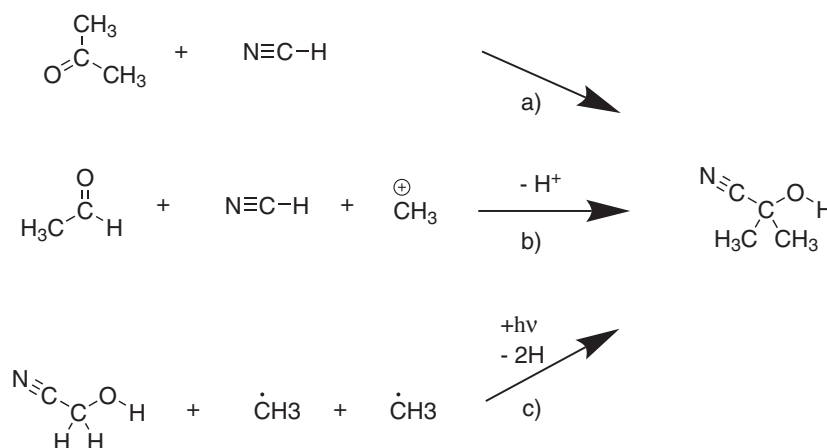
## 2. Methodology

### 2.1. Theoretical

Acetone cyanohydrin was studied in 1977 by Lister and Lowe using Stark modulated microwave spectroscopy [69]. The authors only observed one series of *a*-type *R*-branch transitions which allowed them to determine only the three rotational constants of the vibrational ground state ( $A_0 = 4748.4$  MHz,  $B_0 = 2830.83$  MHz,  $C_0 = 2762.99$  MHz). By comparing the corresponding moments of inertia with those predicted using a molecular model based on the structures of *tert*-butyl cyanide and methanol, Lister and Lowe concluded that the assigned signals belong to the *gauche* conformer with the structure given in Fig. 1.

To investigate the conformations of acetone cyanohydrin, we perform a relaxed potential energy scan by rotating the hydroxyl group around the C–O bond using the B3LYP functional, an aug-cc-pVTZ basis set, Grimme's D3 corrections, and Becke-Johnson damping [70–76] as implemented in the Gaussian 16 program revision B.01 [77]. The potential energy curve, illustrated in Fig. 2, reveals two stable conformers where the hydrogen atom of the hydroxyl group is in *gauche* or in *anti* position with respect to the cyano group. Geometry optimizations at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory are carried out to obtain fully relaxed structures of the two conformers, as well as anharmonic frequency calculations for the ground state rotational and centrifugal distortion constants.

Chemical intuition might suggest the *anti*-conformer to be favored in view of the interactions between the lone pairs of the oxygen and the methyl groups. However, in acetone cyanohydrin as well as other alcohols with two identical substituents at the hydroxyl-bonded carbon the two *gauche* structures are energetically equivalent. Some examples are ethanol, propanol, propargyl alcohol, benzyl alcohol, methoxymethanol, allyl alcohol and some of their derivatives [78–90]. Fig. 2 illustrates the barrier hindering the tunneling large amplitude motion (LAM) between the two equivalent *gauche* forms. Consequently, due to the transition dipole selection rules, all *b*-type transitions of *gauche* acetone cyanohydrin appear as tunneling doublets corresponding to inter-state transitions separated by  $2\Delta E$ , while the *a*- and *c*-type



Scheme 1. Plausible formation reactions to of acetone cyanohydrin.

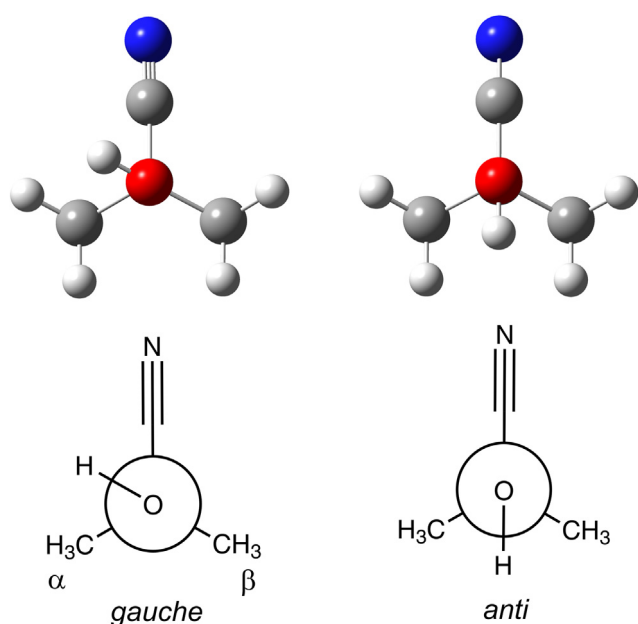


Fig. 1. Molecular structures of the two conformers of acetone cyanohydrin and their corresponding Newman projections.

intra-state transitions only show narrow splittings caused by Coriolis interactions.

## 2.2. Experimental

All measurements were performed using a Fourier transform microwave spectrometer with a coaxially oriented beam resonator arrangement (COBRA), characterized by its high sensitivity and resolution, that allows two signals separated by  $>5$  kHz to be distinguished [91]. Acetone cyanohydrin was measured maintaining continuous cooling to slow down the decomposition of the substance into acetone and hydrogen cyanide. Adiabatic supersonic jet expansions with neon or helium as carrier gases were obtained from the nozzle of a pulse solenoid valve operated at a stagnation pressure of approximately 1 bar.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Spectral prediction

The computed molecular rotation-torsional parameters are collected in Table 1. The barrier heights hindering the internal rotations of the two methyl groups were predicted to be  $1262\text{ cm}^{-1}$  and  $1143\text{ cm}^{-1}$  for the *gauche* conformer. For the two equivalent methyl rotors of the *anti* conformer, the calculation yielded a value of  $1255\text{ cm}^{-1}$ . These values correspond to a very small tunneling rate. Indeed, predictions with the combined axis method Hamiltonian implemented in the program XIAM [92] for both conformers confirm that the splittings resulting from the internal rotation are below the resolution limit of the instrument.

The relaxed potential energy surface scan around the C—O bond, displayed in Figure 2, shows that the *gauche* conformer is about  $700\text{ cm}^{-1}$  more stable than the *anti*-conformer. Therefore, the strongest signals in the spectrum are expected to belong to *gauche* acetone cyanohydrin, even though the tunneling LAM, the nuclear quadrupole coupling, and the dipole moment, which is lower than that of *anti* acetone cyanohydrin, reduce the transition intensities.

For a convenient treatment of the proton tunneling LAM, we estimated the  $\Delta E$  parameter by assuming a general exponential correlation between  $\Delta E$  and the corresponding barrier height  $V$  between the two equivalent *gauche* forms with taken from the literature. A linear regression with these data, as shown in Fig. 3, takes the form:

$$\ln(\Delta E/\text{GHz}) = -0.007298301 \cdot (V/\text{cm}^{-1}) + 7.171727 \quad (1)$$

The computed value for the barrier height of acetone cyanohydrin (approximately  $444\text{ cm}^{-1}$ ) corresponds to a  $\Delta E$  value of  $50.972\text{ GHz}$  (see Table 2).

### 3.2. Fits

Initially, measured *a*-type transitions of *gauche* acetone cyanohydrin revealed, in addition to the quadrupole hyperfine structure, splittings due to Coriolis interactions. The two components corresponding to the intra-state transitions of the hydroxyl torsional states  $0^+$  and  $0^-$  were unambiguously assigned based

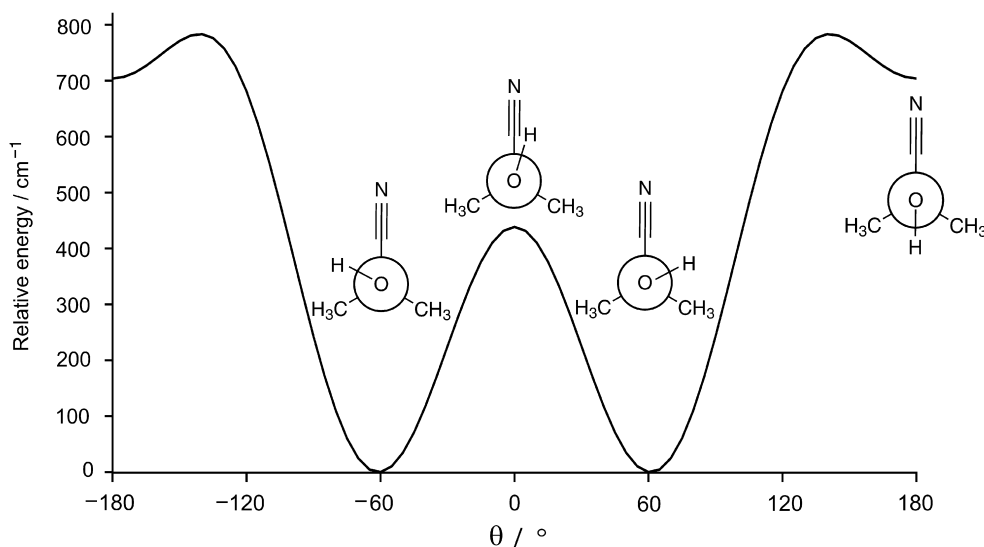
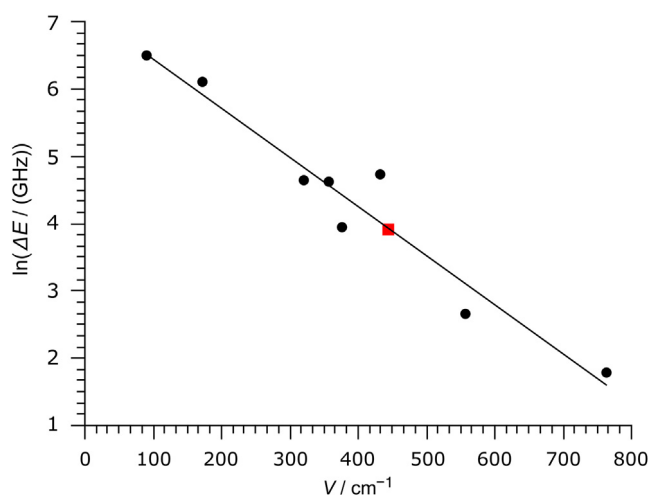


Fig. 2. Potential energy curve for the rotation of the hydroxyl group of acetone cyanohydrin calculated at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory ( $\theta$  is the C-C-O-H dihedral angle). Important configurations are displayed by Newman projections.



**Fig. 3.** Plot of experimentally determined values of  $\ln(\Delta E)$  against tunneling barrier heights of the alcohols listed in Table 2. The red square on the linear regression indicates the  $\Delta E$  value for the computed barrier height of *gauche* acetone cyanohydrin. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

on their similar nuclear quadrupole hyperfine patterns. A global fit was carried out utilizing a suitable Hamiltonian implemented in the CALPGM suite of programs written by Pickett [97]. After the spectroscopic parameters have been adjusted, weaker *c*-type transitions were included in the analysis. The strongest signals observed in the frequency range of our spectrometer were assigned to be of *a*- or *c*-type, lacking any sign of *b*-type transitions. Using

**Table 1**

Selected molecular parameters of the two conformers of acetone cyanhydrin obtained at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory.

Parameter	Unit	<i>gauche</i>	<i>anti</i>
$A_0^a$	/MHz	4726.67	4716.59
$B_0$	/MHz	2828.84	2830.42
$C_0$	/MHz	2760.76	2775.90
$D_J^b$	/kHz	0.3182	0.3156
$D_{JK}$	/kHz	4.3024	4.0432
$D_K$	/kHz	-3.5157	-3.2378
$d_1$	/Hz	-6.9102	-5.0884
$d_2$	/Hz	-1.644	-1.106
$3/2\chi_{aa}^c$	/MHz	-7.205	-7.220
$1/4(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	/MHz	-0.1008	-0.1233
$\chi_{ab}$	/MHz	-0.0222	0.0
$\chi_{ac}$	/MHz	0.0131	-0.167
$\chi_{bc}$	/MHz	0.0349	0.0
$V_{3,\alpha}(\text{CH}_3)^d$	/cm <sup>-1</sup>	1262	1255
$s_{\alpha}(\text{CH}_3)^e$		103.3	102.7
$V_{3,\beta}(\text{CH}_3)$	/cm <sup>-1</sup>	1143	1255
$s_{\beta}(\text{CH}_3)$		93.6	102.7
$ \mu_a ^f$	/D	3.1	4.8
$ \mu_b $	/D	1.2	0.0
$ \mu_c $	/D	0.7	1.5
$E_0^g$	/kJ/mol <sup>-1</sup>	0	7.55

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants.

<sup>b</sup> Quartic centrifugal distortion constants, in Watson's S reduction,  $I'$  representation.

<sup>c</sup> Quadrupole coupling tensor elements in the molecular inertial principal axis system.

<sup>d</sup>  $V_3$  potential term of the methyl torsion predicted by relaxed scans. The indices  $\alpha$  and  $\beta$  refer to the two methyl groups (see Figure 1).

<sup>e</sup> Reduced barrier:  $s := \frac{4}{3}V_3/F$ ;  $F$  is the reduced rotational constant of the internal rotor.

<sup>f</sup> Electric dipole moment components in the molecular inertial principal axis system.

<sup>g</sup> Energy relative to the absolute energy (zero-point corrected) of -286.728492  $E_h$  of the more stable *gauche* conformer.

the rotational constants, quartic centrifugal distortions constants, the <sup>14</sup>N nuclear quadrupole coupling parameters  $3/2\chi_{aa}$  and  $1/4(\chi_{bb} - \chi_{cc})$  as well as two Coriolis coupling terms, the energy separation  $\Delta E$  and three of its distortion parameters in the fit leads to a root-mean-square (rms) deviation of 1.4 kHz, close to the experimental accuracy of about 2 kHz. Fixing the  $\Delta E$  parameter to the value obtained by the linear regression essentially results in the same value for all floated parameters and the standard deviation.

The effective Hamiltonian used for the fit can be written as

$$H = \sum_{v=0}^1 |v\rangle (H_r + H_{\Delta} + H_{N_Q}) \langle v| + (|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|) H_c \quad (2)$$

$\langle 0|$  and  $\langle 1|$  denote the symmetric and the antisymmetric tunneling state, respectively.  $H_r$  consists of the overall rotation and the quartic centrifugal distortion terms and has the form:

$$H_r = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 - D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_a^2 - D_K P_a^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4), \quad (3)$$

where the terms  $A$ ,  $B$ , and  $C$  are the rotational constants of the vibrational ground state,  $D_J$ ,  $D_{JK}$ ,  $D_K$ ,  $d_1$ , and  $d_2$  describe the quartic centrifugal distortion coefficients of Watson's S-reduced Hamiltonian in the  $I'$  representation ( $P_+$  and  $P_-$  are the step operators). The term  $H_{N_Q}$  describes the quadrupole coupling

$$H_{N_Q} = \frac{1}{2I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta} \chi_{\alpha\beta} [I_{\alpha}, I_{\beta}]_+ \quad \text{with} \quad \chi_{\alpha\beta} = e\mathbf{Q}q_{\alpha\beta} \quad (4)$$

where  $\chi_{\alpha\beta}$  are the tensor elements proportional to the elementary charge  $e$ , the nuclear quadrupole moment  $\mathbf{Q}$ , and the electric field gradient tensor elements  $q_{\alpha\beta}$ .  $I$  denotes the nuclear spin of the quadrupolar nucleus, that couples with the end-over-end rotation  $J$  of the molecule [98]. This results in the total angular momentum quantum number  $F = J + I$ . So in the coupled basis, the Hamiltonian is diagonal in  $F$ , but no longer diagonal in  $J$ , if a significant amount second order contribution to the quadrupole coupling occurs.

$H_{\Delta}$  describes the torsional splitting between the  $\langle 0|$  and  $\langle 1|$  tunneling states

$$H_{\Delta} = \Delta E + \Delta E_J P^2 + \Delta E_K P_a^2 + \Delta E_2 (P_+^2 + P_-^2), \quad (5)$$

and  $H_c$  is the Coriolis term connecting the two states given by

$$H_c = F_{ac}(P_a P_c + P_c P_a) + F_{bc}(P_b P_c + P_c P_b). \quad (6)$$

**Table 2**

$\Delta E$  parameter and the corresponding barrier height of the hydroxyl group tunneling motion between the two equivalent *gauche*-forms of selected alcohols.

Molecule	V/cm <sup>-1</sup>	$\Delta E$ /GHz
Propargyl alcohol [93]	90	644
Methyl hydroperoxide [94]	173	449
equatorial-1-Methylcyclohexanol [78]	320	103
axial-1-Methylcyclohexanol [78]	356	103
equatorial-Cyclohexanol [83]	377	52
syn-Allyl alcohol [79]	558	14
<i>gauche</i> -2,2,2-Trifluoromethanol [90]	763	6
Formaldehyde cyanohydrin [95]	433 <sup>a</sup>	113
Acetone cyanohydrin	444 <sup>b</sup>	51 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> From flexible model calculation [96].

<sup>b</sup> From *ab initio* calculation.

<sup>c</sup> From linear regression, see Figure 3 and Eq. (1).

**Table 3**

Molecular parameters of *gauche* acetone cyanohydrin obtained from the rotational transitions fitted utilizing the program *SPFIT*.

Parameter	Unit	Value
$A_0^a$	/MHz	4777.45753(49)
$B_0$	/MHz	2830.83666(14)
$C_0$	/MHz	2762.93702(13)
$D_J^b$	/kHz	0.2888(21)
$D_{JK}$	/kHz	4.590(20)
$D_K$	/kHz	-3.84(10)
$d_1$	/kHz	-0.0102(26)
$d_2$	/kHz	-0.0158(13)
$\frac{3}{2}\chi_{aa}^c$	/MHz	-6.47731(73)
$\frac{1}{4}(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	/MHz	-0.07918(28)
$\chi_{ab}$	/MHz	-0.0222 <sup>i</sup>
$\chi_{ac}$	/MHz	0.0131 <sup>i</sup>
$\chi_{bc}$	/MHz	0.0349 <sup>i</sup>
$\Delta E^d$	/MHz	49868(310)
$F_{bc}^e$	/MHz	3.426(24)
$F_{ac}$	/MHz	-24.048(85)
$E_J^f$	/MHz	0.027661(45)
$E_K$	/MHz	-0.04635(11)
$E_2$	/MHz	-0.034161(24)
$N^g$		170
$\sigma^h$	/kHz	1.4

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants.

<sup>b</sup> Quartic centrifugal distortion constants, Watson's S reduction, I' representation.

<sup>c</sup> Quadrupole coupling tensor elements in the molecular principal inertial axis system.

<sup>d</sup> Energy separation between the 0<sup>+</sup> and 0<sup>-</sup> level.

<sup>e</sup> Coriolis coupling parameters.

<sup>f</sup> Centrifugal distortion parameters to  $\Delta E$ .

<sup>g</sup> Number of assigned hyperfine components.

<sup>h</sup> Root-mean-square of the fit.

<sup>i</sup> Fixed to the computed value.

The constants  $F_{ac}$  and  $F_{bc}$  are Coriolis coupling parameters, and  $E_J$ ,  $E_K$  and  $E_2$  are centrifugal distortion parameters to  $\Delta E$  [99–101]. The obtained spectroscopic parameters from the least squares fitting are presented in Table 3. All observed frequencies are available in Table S1 of the Supplementary Material.

Observation of the huge  $2\Delta E$  tunneling splitting of the *b*-type signals in the spectrum would reflect the energy separation directly. Because the splittings are larger than the total span of the centimeterwave region, measurements in the millimeterwave range are desirable. All transitions observed in the microwave spectrum belong to the *gauche* conformer, indicating that *anti* acetone cyanohydrin is too high in energy to be present under our measurement conditions.

### 3.3. Methyl group internal rotation

In agreement with the quantum chemically predicted barrier height from quantum chemistry, splittings arising from the internal rotations of two methyl groups could not be resolved. Barriers close to or above 1000 cm<sup>-1</sup> are typical for methyl groups at the end of an alkyl chain with ethane as the simplest example [102], commonly resulting in the symmetry species being split at or below the resolution limit [103–107]. The  $V_3$  potential barriers of methyl groups in three series of increasingly methyl substituted alcohols are collected in Table 4. The medium to high barriers decrease substantially with increasing degree of methyl substitution. This can be rationalized by the decreasing relative hyperconjugation effect of the rotating methyl group, with increasing number of methyl substituents. A comparison of the value found for acetaldehyde cyanohydrin to the values computed for acetone cyanohydrin indicates that this electronic effect is less pronounced in the high methyl torsional barriers of cyanohydrins.

**Table 4**

Experimentally determined barrier heights to methyl internal rotation of some selected molecules and computed value of acetone cyanohydrin.

Molecule	$V_3/\text{cm}^{-1}$
<i>anti</i> -Ethanol [40]	1174(3)
<i>gauche</i> -Ethanol [86]	1331
<i>gauche</i> -Isopropanol [108]	588
<i>tert</i> -Butanol [109]	443
Acetaldehyde cyanohydrin [95]	1310(30)/1510(30)
<i>gauche</i> -Acetone cyanohydrin	1262/1143
<i>anti</i> -Acetone cyanohydrin	1252
Ethane [102]	1012(1)
Ethyl fluoride [110]	1171(7)
Ethyl chloride [111]	1260(3)
Ethyl bromide [112]	1282(41)/1276(40)
Ethyl iodide [113]	1267(52)
Ethyl isocyanide [114]	1167(18)

### 3.4. Proton tunneling

Though we are not able to conclusively determine the tunneling barrier between the two equivalent forms of *gauche* acetone cyanohydrin due to the lack of observed *b*-type transitions, we can compare the quantum chemically computed barrier with barriers of related molecules in the literature (see Table 2).

The computed tunneling barrier of acetone cyanohydrin is somewhat smaller but not significantly different in magnitude from the interconversion between the two non-equivalent *gauche* conformers in acetaldehyde cyanohydrin of about 400 cm<sup>-1</sup> and to the tunneling barrier of formaldehyde cyanohydrin, which we could derive from experimental data with Meyer's flexible model approach [96]. This indicates that substituting the methyl groups by hydrogen atoms and vice versa does not dramatically change the electronic environment of the cyanohydrin moiety, which is mainly governed by the electron withdrawing property of the nitrile group. This assumption is supported by a comparison with ethane derivatives, where the  $\alpha$ -carbon atom is substituted by an electron withdrawing group e.g. CN and OH, leading to a remarkable increase of the methyl torsional barrier in cyanohydrins (see Table 4). Furthermore, comparing the tunneling barriers in Table 2 provides insight into steric repulsion interactions in the vicinity to the hydroxyl group. Propargyl alcohol, for example, experiences a quite free internal rotation as no steric interaction between the hydroxyl group and the remaining molecule seems to be present. This missing repulsive contribution appears to be crucial since the barrier of propargyl alcohol is already extremely low for alcohols in general. This comparison of barrier heights in Table 2 shows that the steric repulsion interaction in the case of acetone cyanohydrin seems to be the predominant contribution to the tunneling barrier, which is comparable to cyclohexanol with essentially the same barrier height.

### 3.5. <sup>14</sup>N nuclear quadrupole coupling

The coupling of an atomic nucleus with electric quadrupole moment depends on the electric field gradient at the nucleus and therefore can serve as a direct probe regarding the electronic environment of the atom, in this case the <sup>14</sup>N nucleus. This can be discussed in terms of hybridization and polarizations of the chemical bonds in which the atom participates. Townes and Dailey provided a model to analyze and interpret the quadrupole coupling tensor in terms of qualitative bonding concepts. The initial model was restricted to linear and symmetric rotors [115], and subsequently expanded to asymmetric rotors possessing two independent elements of the (diagonalized) coupling tensor [116,117]. In this conventional Townes-Dailey approach, the tensor element  $\chi_{zz}$  along

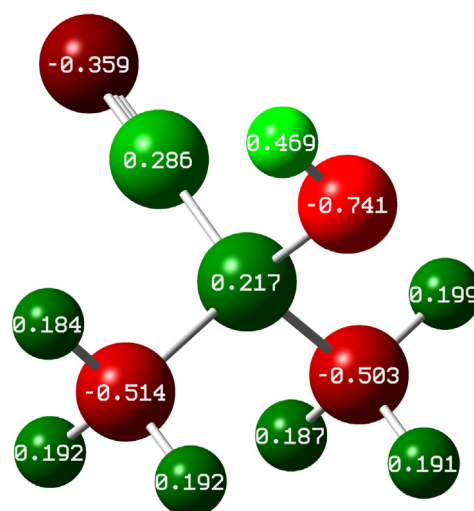
the bonding axis is linked only to the ionic character of the bond, and the difference of the two remaining tensor elements  $\chi_{xx} - \chi_{yy}$  are used exclusively to determine the  $\pi$  character of the bond. Novick proposed an extended version of the model, using information of the whole tensor to determine the bonding characters [118]. So far, the  $^{14}\text{N}$  nuclear quadrupole coupling of nitrile groups were mainly interpreted for planar molecules like tricyanobenzenes and substituted cyanobenzenes. In those molecules, the CN bond is always expected to be polarized due to the difference in electronegativity of the two elements [119,120], while the mesomeric character changes by interaction with the aromatic systems to which they are bound. For acetone cyanhydrin, we assume that the electronic withdrawal is mainly reflected in ionic rather than mesomeric changes of the CN bond. The tensor elements  $\chi_{zz}$  of the quadrupole coupling tensor aligned CN bond are collected for a few cyanide containing molecules in Table 5. Similar to the conventional Townes-Dailey approach, the  $\chi_{zz}$  value is correlated to the ionic character of the bond. An increasing negative charge on the nitrogen atom is reflected by a decrease in  $\chi_{zz}$ . Attributed to the  $\sigma$  character of the CN bond, which is reflected in the  $\chi_{zz}$  value, the nitrogen atom draws electron density away from the central carbon. This inductive effect of the cyanide group does not change dramatically upon substitutions of the carbon atom.

**Table 5**

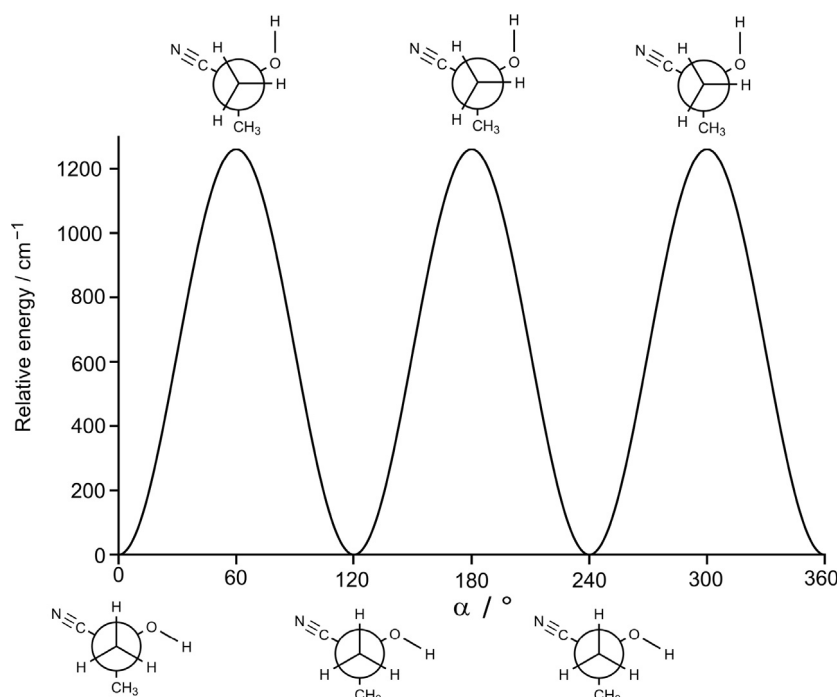
Experimentally determined quadrupole coupling tensor element  $\chi_{zz}$  of selected cyanides, denoting the component of the diagonalized tensor along the C-N bond axis.

Molecule	$\chi_{zz}/\text{MHz}$
HCN [121]	-4.7
Acetonitrile [122]	-4.5
Isopropyl cyanide [123]	-3.9
<i>tert</i> -butyl cyanide [124]	-4.2
Ethyl cyanide [125]	-4.5
Acetone cyanohydrin	-4.3
Acetaldehyde cyanohydrin [95]	-4.6

The conclusions are supported by Natural Bond Orbital (NBO) [126–131] calculations shown in Fig. 4. The effective electron transfers are quantified as 0.074 e and 0.054 e from the methyl group hydrogen atoms to the corresponding carbon and 0.272 e and 0.073 e from central carbon to the hydroxyl and the cyano group, respectively. Taking e.g. the partial charges of the cyano group yields  $0.359\text{ e} - 0.286\text{ e} = 0.073\text{ e}$ . This indicates that electron withdrawing effects of the hydroxyl group are mainly responsible for the positive charge at the central carbon atom. On the other hand, the predominant contribution to the high methyl torsional barrier is the repulsive interactions between the methyl



**Fig. 4.** Partial charges of all atoms in acetone cyanohydrin obtained from NBO calculations at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level of theory. The colors represent the sign of the charge. Lighter color indicates larger magnitude of the partial charge (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.).



**Fig. 5.** Calculated  $V_3$  potential of the methyl group  $\alpha$  in the *gauche* conformer of acetone cyanohydrin at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory.

hydrogen atoms and the remaining substituents, as shown in the methyl torsion potential given in Fig. 5. A similar situation was observed in the case of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, where repulsive interactions of the methyl group with the carbonyl oxygen of methyl esters explain the changes in barrier heights upon different substitutions [132].

#### 4. Conclusion

Acetone cyanohydrin is a candidate for astronomical searches based on the existence of the plausible educts acetone and hydrogen cyanide in the interstellar medium, along with a low-barrier reaction pathway. The microwave spectrum of *gauche* acetone cyanohydrin is investigated using high resolution microwave spectroscopy in combination with quantum chemical calculations. Not only is the nuclear quadrupole hyperfine structure revealed, additional splittings observed for all *a*- and *c*-type transitions occur at the same order of magnitude governed by Coriolis interactions, thereby providing a unique fingerprint pattern of each rotational transition. Due to the low barrier tunneling motion of the hydrogen atom in the hydroxyl group, *b*-type transitions split into doublets with large separation expected to be around 100 GHz. Since the energy separating the two inversion tunneling states could not be obtained directly from an observed *b*-type  $0^+ - 0^-$  splitting, we used an empirically determined correlation between  $\Delta E$  and  $V$  to predict the  $\Delta E$  value. The measured signals were fitted with a model Hamiltonian accounting for Coriolis coupling and related distortion terms. Confidence is gained from both, the calculated and the adjusted  $\Delta E$  values, being in good agreement. However, additional measurements in the millimeterwave region are desirable to remove possible correlations from the determined spectroscopic constants, resulting in an improved frequency range extrapolation for an out-of-band prediction and subsequent interstellar search.

#### CRedit authorship contribution statement

**Philipp Buschmann:** Validation, Formal analysis, Software, Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Kevin G. Lengsfeld:** Validation, Formal analysis, Software, Investigation, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Kathryn Aydt:** Validation, Data curation, Formal analysis. **Michaela K. Jahn:** Data curation, Validation, Formal analysis. **Sven Herbers:** Validation, Investigation, Visualization. **Michael J. Travers:** Conceptualization, Validation, Writing - review & editing. **Ha Vinh Lam Nguyen:** Visualization, Investigation, Writing - review & editing. **Jens-Uwe Grabow:** Supervision, Resources, Data curation, Writing - original draft, Writing - review & editing.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgement

We dedicate this work to Frank J. Lovas to honor his outstanding contributions to the laboratory detection of molecules with astrochemical importance as well as their detection in deep space. His role in the characterization of more than one third of all experimentally verified astrochemical species emphasizes the great impact of his work in this field.

We thank the Land Niedersachsen and the Deutsche Forschungsgemeinschaft for funds. K.G.L. gratefully acknowledges

the Fonds der Chemischen Industrie for a Ph.D. fellowship. H.V.L.N. was supported by the Agence Nationale de la Recherche ANR (project ID ANR-18-CE29-0011).

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2020.111372>.

#### References

- [1] J.-U. Grabow, Fourier transform microwave spectroscopy: Handedness caught by rotational coherence, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 11698–11700, <https://doi.org/10.1002/anie.201307159>.
- [2] B.A. McGuire, P. Brandon Carroll, R.A. Loomis, I.A. Finneran, P.R. Jewell, A.J. Remijan, G.A. Blake, Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide ( $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{O}$ ), *Science* 352 (2016) 1449–1452, <https://doi.org/10.1126/science.1250328>.
- [3] R. Meier, T.C. Owen, D.C. Jewitt, H.E. Matthews, M. Senay, N. Biver, D. Bockelée-Morvan, J. Crovisier, D. Gautier, Deuterium in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Detection of DCN, *Science* 279 (1998) 1707–1710, <https://doi.org/10.1126/science.279.5357.1707>.
- [4] R. Meier, T.C. Owen, H.E. Matthews, D.C. Jewitt, D. Bockelée-Morvan, N. Biver, J. Crovisier, D. Gautier, A determination of the HDO/H<sub>2</sub>O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *Science* 279 (1998) 842–844, <https://doi.org/10.1126/science.279.5352.842>.
- [5] N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Colom, J. Crovisier, B. Germain, E. Lellouch, J. K. Davies, W.R.F. Dent, R. Moreno, G. Paubert, J. Wink, D. Despois, D.C. Lis, D. Mehringer, D. Benford, M. Gardner, T.G. Phillips, M. Gunnarsson, H. Rickman, A. Winnberg, P. Bergman, L.E.B. Johansson, H. Rauer, Long-term evolution of the outgassing of comet Hale-Bopp from radio observations, *Earth Moon Planets* 78 (1997) 5–11, <https://doi.org/10.1023/A:1006229818484>.
- [6] J. Crovisier, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T.Y. Brooke, M.S. Hanner, B. Altieri, H.U. Keller, E. Lellouch, The spectrum of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the infrared space observatory at 2.9 astronomical units from the sun, *Science* 275 (1997) 1904–1907, <https://doi.org/10.1126/science.275.5308.1904>.
- [7] S.A. Sandford, M. Nuevo, P.P. Bera, T.J. Lee, Prebiotic astrochemistry and the formation of molecules of astrobiological interest in interstellar clouds and protostellar disks, *Chem. Rev.* 120 (2020) 4616–4659, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00560>.
- [8] C.P. Endres, S. Schlemmer, P. Schilke, J. Stutzki, H.S.P. Müller, The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS, in the Virtual Atomic and Molecular Data Centre, VAMDC, *J. Mol. Spectrosc.* 327 (2016) 95–104, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2016.03.005>.
- [9] M. Guélin, N. Neininger, J. Cernicharo, Astronomical detection of the cyanobutadiynyl radical C<sub>5</sub>N, *Astron. Astrophys.* 335 (1998) L1–L4, arXiv: astro-ph/9805105.
- [10] L. Avery, N. Broten, J. MacLeod, T. Oka, H. Kroto, Detection of the heavy interstellar molecule cyanodiacetylene, *ApJ* 205 (1976) L173–L175, <https://doi.org/10.1086/182117>.
- [11] N. Broten, T. Oka, L. Avery, J. MacLeod, H. Kroto, The detection of HC<sub>3</sub>N in interstellar space, *ApJ* 223 (1978) L105–L107, <https://doi.org/10.1086/182739>.
- [12] J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, M.C. McCarthy, P. Thaddeus, Detection of C<sub>5</sub>N<sup>+</sup> and vibrationally excited C<sub>6</sub>H in IRC +10216, *ApJ* 688 (2008) L83–L86, <https://doi.org/10.1086/595583>.
- [13] J. Cernicharo, M. Guélin, J.R. Pardo, Detection of the linear radical HC<sub>4</sub>N in IRC +10216, *ApJ* 615 (2004) L145–L148, <https://doi.org/10.1086/426439>.
- [14] H.W. Kroto, C. Kirby, D.R.M. Walton, L.W. Avery, N.W. Broten, J.M. MacLeod, T. Oka, The detection of cyanohexatriyne in Heiles's cloud 2, *ApJ* 219 (1978) L133, <https://doi.org/10.1086/182623>.
- [15] K. Kawaguchi, Y. Kasai, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, A Spectral-Line Survey Observation of IRC +10216 between 28 and 50 GHz, *Publ. Astronom. Soc. Japan* 47 (1995) 853–876.
- [16] L. Snyder, J. Hollis, P. Jewell, F. Lovas, A. Remijan, Confirmation of interstellar methylcyanodiacetylene (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>N), *ApJ* 647 (2006) 412–417, <https://doi.org/10.1086/505323>.
- [17] L. Avery, N. Broten, J. MacLeod, T. Oka, H. Kroto, Detection of the heavy interstellar molecule cyanodiacetylene, *ApJ* 205 (1976) L173–L175, <https://doi.org/10.1086/182117>.
- [18] N.W. Broten, J.M. MacLeod, L.W. Avery, P. Friberg, A. Hjalmarsen, B. Hoglund, W.M. Irvine, The detection of interstellar methylcyanoacetylene, *ApJ* 276 (1984) L25–L29, <https://doi.org/10.1086/184181>.
- [19] L. Avery, N. Broten, J. MacLeod, T. Oka, H. Kroto, Detection of the heavy interstellar molecule cyanodiacetylene, *ApJ* 205 (1976) L173–L175, <https://doi.org/10.1086/182117>.
- [20] N. Fourikis, M. Sinclair, B. Robinson, P. Godfrey, R. Brown, Microwave emission of the 2<sub>11</sub>→2<sub>12</sub> rotational transition in interstellar acetaldehyde, *Aust. J. Phys.* 27 (1974) 425–430, <https://doi.org/10.1071/PH740425>.
- [21] A.J. Remijan, J.M. Hollis, F.J. Lovas, W.D. Stork, P.R. Jewell, D.S. Meier, Detection of interstellar cyanoformaldehyde (CNCHO), *ApJ* 675 (2008) L85–L88, <https://doi.org/10.1086/533529>.







- [121] F.J. Lovas, Microwave spectral tables II. Triatomic molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978) 1445–1750, <https://doi.org/10.1063/1.555588>.
- [122] I. An, W.M. Rhee, J.A. Roberts, Quadrupole structure in the rotational spectrum of the  $\nu_8=1$  and 2 and ground vibrational levels of  $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{N}$  for the frequency range 17–56 GHz, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4725–4729, <https://doi.org/10.1063/1.452692>.
- [123] H.S. Müller, A. Coutens, A. Walters, J.-U. Grabow, S. Schlemmer, Rotational spectroscopy, dipole moment and  $^{14}\text{N}$  nuclear hyperfine structure of isopropyl cyanide, *J. Mol. Spectrosc.* 267 (2011) 100–107, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.02.011>.
- [124] Z. Kisiel, E. Białkowska-Jaworska, O. Desyatnyk, B.A. Pietrewicz, L. Pszczółkowski, The gas-phase electric dipole moments of the symmetric top tertiary butyl molecules  $\text{tBuX}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$ , and  $\text{NC}$ , *J. Mol. Spectrosc.* 208 (2001) 113–120, <https://doi.org/10.1006/jmsp.2001.8349>.
- [125] H. Mäder, H.M. Heise, H. Dreizler, Microwave Spectrum of Ethyl Cyanide;  $r_0$ -Structure, Nitrogen Quadrupole Coupling Constants and Rotation-Torsion-Vibration Interaction, *Z. Naturforsch A* 29 (1974) 164–183, <https://doi.org/10.1515/zna-1974-0119>.
- [126] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 4066–4073, <https://doi.org/10.1063/1.445134>.
- [127] A.E. Reed, R.B. Weinstock, F. Weinhold, Natural population analysis, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735–746, <https://doi.org/10.1063/1.449486>.
- [128] A.E. Reed, F. Weinhold, Natural localized molecular orbitals, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1736–1740, <https://doi.org/10.1063/1.449360>.
- [129] J. Carpenter, F. Weinhold, Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure, *J. Mol. Struct.* 169 (1988) 41–62, [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(88\)80248-3](https://doi.org/10.1016/0166-1280(88)80248-3).
- [130] J.E. Carpenter, Extension of lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species, Ph. D thesis (1987).
- [131] R. Naaman, Z. Vager, The structure of small molecules and ions, Plenum Press, 1988, <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7424-4>.
- [132] K.G. Lengsfeld, P. Buschmann, P. Kats, D. Siekmann, S. Herbers, D.A. Obenchain, S. Genuit, C.M. Höhne, J.-U. Grabow, Barrier to internal rotation, symmetry and carbonyl reactivity in methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, *Z. Phys. Chem.* (2020), <https://doi.org/10.1515/zpch-2020-0008>.

Kevin Gregor Lengsfeld\*, Philipp Buschmann, Pavel Kats, Dirk Siekmann, Sven Herbers, Daniel Adam Obenchain, Stefanie Genuit, Cara Marie Höhne and Jens-Uwe Grabow

## Barrier to internal rotation, symmetry and carbonyl reactivity in methyl 3,3,3-trifluoropyruvate

<https://doi.org/10.1515/ZPCH-2020-0008>

Received December 27, 2019; accepted March 24, 2020

**Abstract:** High-resolution rotational spectroscopy was used to investigate the conformational landscape of methyl-3,3,3-trifluoropyruvate, a small, partially-fluorinated molecule, which is of interest because of its chemical properties and reactivity in contrast to the unfluorinated species. Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate is also subject to two possible large amplitude motions of the methyl and trifluoromethyl group. However, only the methyl rotor gives rise to the tunneling splitting specific to individual conformers. In the rotational spectrum measured in the frequency region from 6 to 27 GHz, the identified conformers, *s-cis* and *s-trans*, were fitted to experimental accuracy, resulting in the accurate determination of the vibrational ground state rotational constants  $A_0 = 2185.05827(36)$  MHz,  $B_0 = 1023.300\ 31(17)$  MHz, and  $C_0 = 803.520287(95)$  MHz for the *s-cis* conformer, and  $A_0 = 2706.9024(49)$  MHz,  $B_0 = 864.889\ 539(81)$  MHz, and  $C_0 = 746.532\ 896(71)$  MHz for the *s-trans* conformer. Additionally the barrier heights of the methyl rotor  $V_3(\text{CH}_3) = 363.116(94)\text{ cm}^{-1}$  and  $V_3(\text{CH}_3) = 389.290(80)\text{ cm}^{-1}$  were obtained for the *s-cis* and *s-trans* conformer, respectively.

---

Dedicated to Friedrich Temps on the occasion of his 65th birthday.

---

**\*Corresponding author: Kevin Gregor Lengsfeld**, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Leibniz Universität Hannover, Callinstraße, 3a, 30167 Hannover, Germany  
E-mail: kevin.lengsfeld@pci.uni-hannover.de

**Philipp Buschmann, Pavel Kats, Dirk Siekmann, Sven Herbers, Daniel Adam Obenchain, Stefanie Genuit, Cara Marie Höhne and Jens-Uwe Grabow:** Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie Leibniz Universität Hannover, Callinstraße, 3a, 30167 Hannover, Germany  
E-mail: philipp.buschmann@pci.uni-hannover.de (P. Buschmann), pavel.kats@stud.mh-hannover.de (P. Kats), Dirk-Siekmann@gmx.de (D. Siekmann), sven.herbers@pci.uni-hannover.de (S. Herbers), daniel.obenchain@pci.uni-hannover.de (D. Adam Obenchain), stefanie.genuit@pci.uni-hannover.de (S. Genuit), cara.hoehne@pci.uni-hannover.de (C.M. Höhne), jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de (J.U. Grabow)

**Keywords:** inertial defect; internal rotation; large amplitude motion; methyl 3,3,3-trifluoropyruvate; microwave spectroscopy.

## 1 Introduction

Fluorinated molecules, especially if they contain a  $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonyl group, like fluorinated pyruvate esters, are interesting because of their different chemical properties and reactivity in contrast to the corresponding unfluorinated species. In particular, the higher electrophilicity of the  $\beta$ -carbonyl function opens up a wide range of new possibilities for synthesis of many different chiral molecules such as fluorinated amino acids or educts in metal-catalyzed enantioselective reactions [1–3]. Furthermore, the fluorinated molecules show an increased lipophilicity, which leads to a higher bioavailability in human metabolism. Simultaneously, the biodegradability is lower, due to the fact that the C–F-bond occurs very rarely in nature, thus only a few degradation mechanisms are established. Therefore, this class of substances is quite important for the synthesis of pharmaceutical products with higher efficiency like certain antibiotics [4].

Rotational spectroscopy is a suitable method to investigate the conformational landscape from biomolecules ranging from small to large [5–8]. In the case of a high flexibility of their structure, many low-energy structural conformers can occur, whose biological activity is usually quite different from each other. Exploiting the direct relation between rotational constants and structural composition, this study of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, a derivate of methyl pyruvate, utilizes pulsed-jet high-resolution microwave spectroscopy. Beyond the determination of structural parameters, information of methyl internal rotation barrier heights as well as populations of individual conformers can be provided by selecting a suitable model Hamiltonian to fit the experimental data. The necessary parameters for an initial prediction of spectra, especially rotational constants and electric dipole moment components, can be provided by quantum-chemical calculations. Based on these results, conclusions about the electronic structure, as well as the reactivity of the molecules, can be derived.

In the case of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, there are two possible large amplitude motions (LAM) by the rotating methyl and trifluoromethyl group, which can lead to additional splittings of the individual rotational energy levels and consequently transitions, observed in corresponding spectra. Since the internal rotation of the methyl group in methylesters has been investigated in a number of cases, we can derive trends from their comparison.

In this context, the investigation of an excited  $\text{CF}_3$  rotor is particularly interesting, because only in  $\text{CF}_3\text{NO}_2$  [9], benzotrifluoride [10], and  $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-*p*-tolualdehyde [11] an excited internal  $\text{CF}_3$  rotor has been observed experimentally.

What the three molecules have in common is a  $\text{CF}_3$  group interacting with a  $\pi$ -electron system. This requirement is also provided by the methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, investigated in this study.

## 2 Experimental section

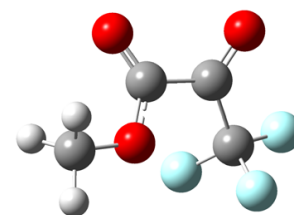
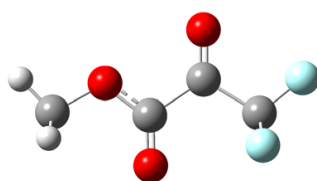
For the spectroscopic study methyl 3,3,3-trifluoropyruvate was purchased from Alfa Aesar with a purity of 97% and used without further purification. With the vapor pressure at room temperature being 20 mbar, methyl 3,3,3-trifluoropyruvate was saturated in 3 bar of neon, provided suitable conditions for the supersonic jet expansion. The rotational spectra of both conformers were obtained from the In-phase/quadrature-phase Modulation Passage-Acquired Coherence Technique (IMPACT) [12] broadband Fourier Transform Microwave (FTMW) spectrometer in Hannover, operating in the frequency range from 6 to 27 GHz with an instantaneous bandwidth of 1 GHz. Due to the low-signal intensity of the *s-cis* conformer, corresponding transitions were measured by a resonator enhanced instrument, the Coaxial Oriented Beam Resonator Arrangement (COBRA) FTMW spectrometer [13].

## 3 Computational section

To acquire the torsion-rotation parameters, needed to predict the rotational spectrum and its fine structure, quantum chemical geometry optimizations and harmonic frequency calculations were carried out with Gaussian 16 [14] at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ [15–24] level of theory. The optimizations predict two stable conformers of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate, one having  $C_s$  symmetry (Figure 1), and the other having  $C_1$  symmetry (Figure 2). Besides a comparison of the dipole moment components, the experimental and calculated values of the inertial defect are a direct measure for the assignment and reliability of the predicted symmetries. Moreover, based on the energy difference between the conformers a signal intensity ratio of approximately 3:1 (Conformer I: Conformer II) is predicted from the population at 298 K. Furthermore, structurally-relaxed energy scans were carried out to predict the barrier heights of the two internal rotors in both conformers. The predictions show that the reduced barriers  $s$  of the  $\text{CF}_3$  rotor, in comparison to the  $\text{CH}_3$  rotor, in both conformers are too large to cause observable splittings in the rotational transitions [25]. The parameter  $s$  contains the height of the barrier, which hinders the internal rotation, and the reduced moment of inertia for the relative motion of the symmetric top and the frame; this allows (together with the coupling parameter  $\rho$ ) a more intuitive classification of

**Table 1:** Results of the quantum chemical optimizations and predicted torsion-rotation parameters of the most stable conformers of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory.

Conformer	I ( <i>s-trans</i> , $C_s$ )	II ( <i>s-cis</i> , $C_1$ )
$A_e^a$ /MHz	2701.85	2173.68
$B_e$ /MHz	858.78	1008.00
$C_e$ /MHz	741.21	808.34
$\mu_a^b$ /D	3.2	-2.2
$\mu_b$ /D	0.0	2.8
$\mu_c$ /D	0.0	-0.3
$\Delta_e^c$ /amu $\text{\AA}^2$	-93.7	-108.7
$V_3(\text{CH}_3)^d$ /cm $^{-1}$	291.2	274.9
$s(\text{CH}_3)^e$	24.4	23.0
$\rho(\text{CH}_3)^f$	0.015	0.016
$V_3(\text{CF}_3)$ /cm $^{-1}$	679	1536
$\rho(\text{CF}_3)^f$	0.421	0.339
$s(\text{CF}_3)$	977.0	2572.4
$\Delta E_e^g$ /kJ mol $^{-1}$	0 <sup>h</sup>	2.6



<sup>a</sup> Equilibrium rotational constants.

<sup>b</sup> Dipole components in the principal inertial axis system.

<sup>c</sup> Inertial defect calculated from the equilibrium structures.

<sup>d</sup> Barrier of the internal rotation of the  $\text{CX}_3$ -group.

<sup>e</sup> Reduced barrier of the internal rotation of the  $\text{CX}_3$ -group.

<sup>f</sup> Length of the  $\rho$  vector (describes the coupling of the internal rotation and overall rotation of the molecule).

<sup>g</sup> Energy difference of the optimized structures.

<sup>h</sup> Absolute energy =  $-679.702\ 433\ 399\ E_h$

the activity of an internal rotor. The results of the calculations are summarized in Table 1. For a deeper insight into the electronic structure of different methyl esters, additional Natural Bond Orbital (NBO) calculations for these molecules were performed with Gaussian 16 [26–31].

## 4 Rotational spectrum

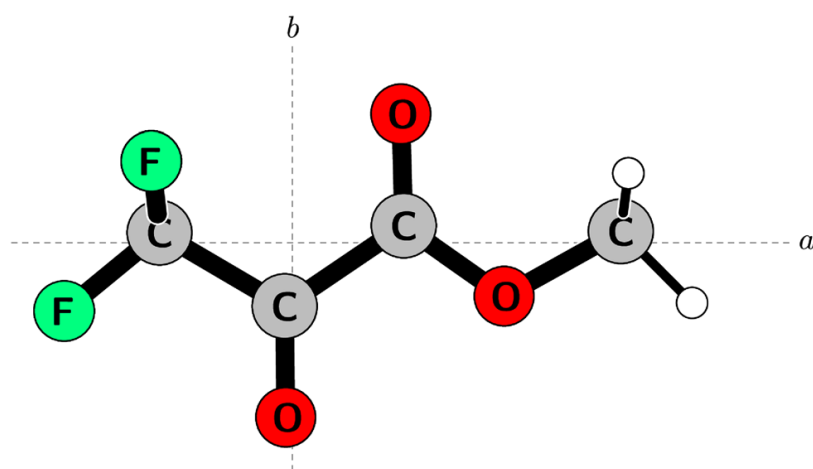
The analysis of the observed broadband spectral data shows at least two different molecular species. Indeed, the two most stable conformers predicted computationally were assigned. The first assignments were carried out using Pickett's

CALPGM suite of programs [32]. These fitted rotational and centrifugal distortion constants were used with the quantum chemically predicted torsion-rotation parameters to start a fit in XIAM. The splitting patterns of the observed signals reflect a coupling of the internal rotation of the methyl group with the overall rotation of the molecule. An example of the observed internal-rotation tunneling splitting of a rotational transition is shown in Figure 3.

Subsequently, Hartwig's XIAM program [33] was used to straight-forwardly assign the individual components, corresponding to *A* and *E* symmetry species, arising from the internal rotation of one methyl group, applying an appropriate Hamiltonian for this problem (given in supplementary material together with all measured transition frequencies). All assigned transitions of the *s-trans* conformer are of *a*-type and belong to *R*-branches with the difference of the projection quantum numbers  $\Delta K_a = 0$  and  $\Delta K_c = +1$  ( ${}^aR_{0+1}$ ). The transitions of the *s-cis* conformer belong to the branches  ${}^aR_{0+1}$ ,  ${}^aQ_{0,-1}$ ,  ${}^bR_{+1+1}$ ,  ${}^bQ_{+1-1}$ ,  ${}^bR_{-1+1}$ ,  ${}^bR_{+1-1}$ .

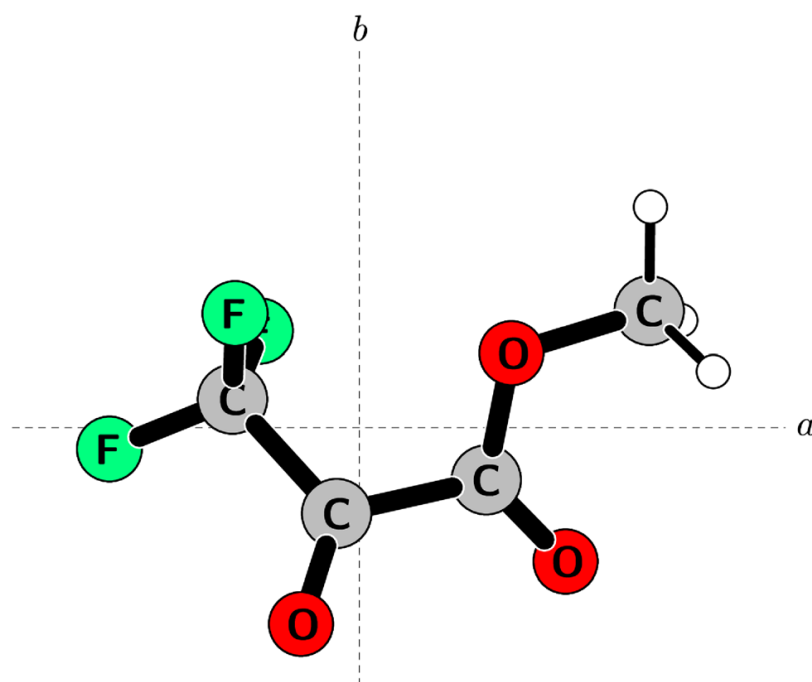
For the *s-trans* conformer, a fit with experimental accuracy has been obtained by assigning 199 transitions (107 *A* and 92 *E*) using the XIAM program. The fit comprises no *b*-type transitions, because the *b*-component of the dipole moment being insufficient to be observed in the broadband. The spectroscopic and internal rotation parameters obtained are reported in Table 2 together with the *s-cis* conformer. For that fit 90 transitions (47 *A* and 43 *E*) consisting of *a*- and *b*-type were assigned.

The results of the fits are consistent with the prediction for both conformers. Likewise it can be seen that the coupling between the internal rotation and the overall rotation is small, i.e. between a few ten and a few hundred kHz, like in the example shown in Figure 3. The small absolute value of  $\rho$ , only a few percent for both conformers, is reflected in the small splittings between the *A* and *E* symmetry



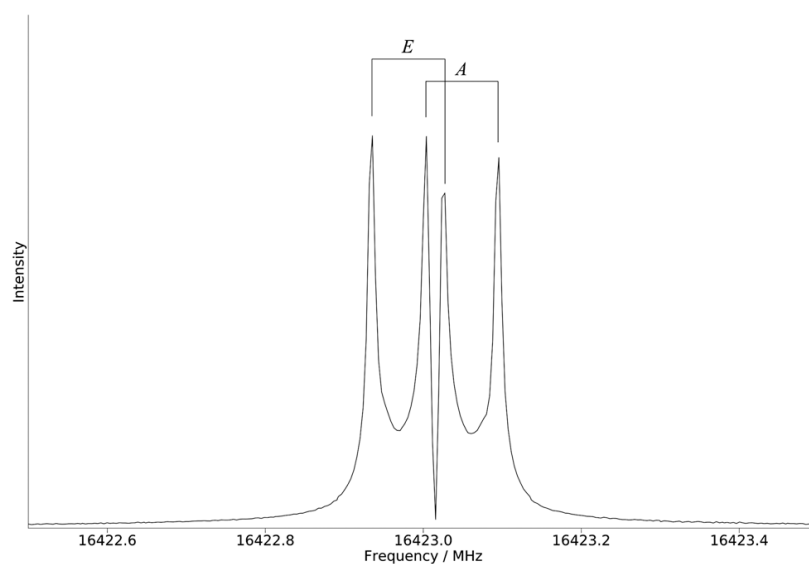
**Figure 1:** *s-trans* conformer of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate in the principal axis system. The *ab* plane of the molecule is a plane of symmetry.





**Figure 2:** *s-cis* conformer of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate in the principal axis system.

species transitions in the spectrum. As previously described by Bohn et al. the inertial defect  $\Delta_0$  of a molecule with a plane of symmetry can be estimated incrementally; a  $\text{CH}_3$  group gives a contribution to the out-of-plane planar moment  $P_{cc}$  of approximately  $1.6 \text{ amu}\text{\AA}^2$  and  $46 \text{ amu}\text{\AA}^2$  for a trifluoromethyl group [34]. This



**Figure 3:**  $J'_{K'_a K'_c} \leftarrow J''_{K''_a K''_c} = 10_{1,9} \leftarrow 9_{1,8}$  transition of the *s-trans* conformer of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate with additional splittings due to the coupling of internal rotation of the methyl group with the overall rotation. The internal rotation splitting of the symmetry species, *A* and *E*, of 70 kHz is as small as most of the transitions of both conformers.

**Table 2:** Spectroscopic (Watson's  $S$  reduction in the  $I'$ -representation) and internal rotation parameters for both conformers of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate in the vibrational ground state.

Molecular parameter		<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
$A_0^a$	/MHz	2706.9024(49)	2185.05827(36)
$B_0^a$	/MHz	864.889539(81)	1023.30031(17)
$C_0^a$	/MHz	746.532896(71)	803.520287(95)
$\kappa^b$		-0.87925	-0.68183
$D_J^c$	/kHz	0.04283(17)	0.13152(81)
$D_{JK}^c$	/kHz	1.1016(16)	1.2937(60)
$D_K^c$	/kHz	-0.92(63)	-1.175(12)
$d_1^c$	/kHz	-0.004020(88)	-0.01894(38)
$d_2^c$	/kHz	0.006020(94)	0.02315(50)
$V_3^d$	/cm <sup>-1</sup>	389.290(80)	363.116(94)
$\Delta_0^e$	/amu Å <sup>2</sup>	-94.05976(35)	-96.20409(12)
$\delta^f$	/°	156.77(12)	24.01(16)
$F_0^g$	/GHz	158.5	157.18
$\rho^h$		0.015	0.013
$\sigma^j$	/kHz	3.07	3.94
$N^k$		199	90

<sup>a</sup> Vibrational ground state rotational constants.<sup>b</sup> Ray's asymmetry parameter. ( $\kappa = (2B - A - C)/(A - C)$ ).<sup>c</sup> Quartic centrifugal distortion coefficients.<sup>d</sup> Barrier of the internal rotation of the CH<sub>3</sub>-group.<sup>e</sup> Inertial defect.<sup>f</sup> Angle between the internal rotor axis and the  $a$ -axis of the principal axis system.<sup>g</sup> Reduced rotational constant of the internal rotor; fixed on the value of the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ prediction.<sup>h</sup> Length of the  $\rho$  vector; derived from fit.<sup>i</sup> Standard deviation.<sup>k</sup> Number of assigned transitions.

prediction agrees well with the experimentally determined  $\Delta_0 = -2P_{cc}$  for both conformers, considering an estimated increment system uncertainty of  $\pm 2$  amu Å<sup>2</sup> for the inertial defect. This assumption is confirmed by harmonic frequency calculations. They show that the vibrational mode of lowest energy is an inversion (motion) from one minimum to the other minimum between two equivalent minima, tilted out of planarity and therefore the vibrational ground state structure, observed spectroscopically, is planar in the time average.

Also, the barrier heights of the methyl internal rotation is well determined, which give an indication of the electronic environment of the rotor; the prediction in these cases was far away from the experimental values. This is not surprising since these density functionals were mainly constructed for the prediction of electronic and structural parameters rather than their corresponding energy.

## 5 Discussion

In comparing different molecular systems sharing structural features qualitatively, the height of the  $V_3$  barrier can provide information about the electronic structure in the vicinity of the corresponding rotor, as well as the reactivity of the molecule. This can be deduced here by comparing the barrier height of the methyl rotors of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate and methyl pyruvate. Due to the strongly electron-withdrawing fluorine atoms, electron density is shifted away from the carbonyl group of the ester. Therefore, the partial charge at the carbonyl oxygen of the ester is reduced, decreasing the repulsive interactions with the hydrogen atoms of the methyl group with the carbonyl oxygen atom. This correlation leads to a reduction of the torsion barrier. In a broader scope, this effect is reflected in Table 3, where the  $V_3$  barriers are summarized for different esters. The data supports our reasoning, as the barrier height decreases with a higher number of electron-withdrawing groups in the vicinity of the methyl rotor. Vice versa, it is shown that e.g., alkyl groups with a +I effect increase the barrier height. Also in methyl salicylate, the internal rotation is more hindered by the interaction of the benzene rings  $\pi$ -electron system and the resulting higher electron density at the carbonyl oxygen. This hypothesis is also supported by calculated NBO partial charges of the oxygen atoms. With the aid of this population analysis the partial charges were calculated by comparing the predicted and nominal number of electrons of each atom. The predicted charges of selected methylesters are given in Table 4, additional information is provided in Table 2 of the supplementary material.

**Table 3:** Comparison of the experimental barrier heights of the internal methyl rotor,  $V_3$ , in methyl esters. (Pictures of the molecules are given in the supplementary material.)

Molecule	$V_3/\text{cm}^{-1}$	Reference
Methyl trifluoroacetate	366.1(3)	[35]
Methyl chlorodifluoroacetate	370(2)	[36]
Methyl fluoroformate	376.7(105)	[37]
<i>s-trans</i> -Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate	389.290(80)	this work
<i>s-cis</i> -Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate	363.116(94)	this work
Methyl cyanoformate	407(1)	[38]
Methylpyruvate	408.19(67)	[39]
Methyl butyrate	419.447(59)	[40]
Methyl acetate	422.148(55)	[41]
Methyl propionate	429.324(23)	[42]
Methyl propiolate	442.8(105)	[37]
Methyl salicylate	450(2)	[43]

**Table 4:** Calculated NBO-charges for the carbonyl- and the ether oxygen atom for selected methyl esters calculated by Gaussian 16 at the B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ level of theory.

Molecule	$\delta(\text{O-Me})^a$	$\delta(\text{carbonyl-O})^a$
Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate ( <i>s-trans</i> )	-0.479	-0.539
Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate ( <i>s-cis</i> )	-0.497	-0.527
Methylpyruvate	-0.482	-0.575
Propionate	-0.527	-0.599
Methyl salicylate	-0.508	-0.644

<sup>a</sup>The partial charges are in units of the elementary charge.

Based on the calculated partial charges, it is possible to estimate methyl rotor potential barriers, as well as to provide information about the reactivity of the carbon of the carbonyl group. Due to a lower partial charge at the oxygen, the polarization of the C=O double bond is weaker, and consequently the carbon is less positively charged, making an attack of a nucleophile such as OH<sup>-</sup> less preferred. In the case of methyl esters a lower barrier to internal rotation is correlated with a lower sensitivity to hydrolysis in the presence of bases. All of these arguments hold for both conformers and consequently the results of the calculation of the *s-cis* conformer are essentially the same. This leads to the conclusion that the difference in the barrier of both conformers could mainly attributed to steric interactions of the methyl rotor with the remaining molecule.

## 6 Conclusion

The spectrum of methyl 3,3,3-trifluoropyruvate was measured in the frequency range from 6 to 27 GHz. Both conformers could be fitted with experimental accuracy. In addition to the rotational constants, the  $V_3$ -barrier of the methyl rotor could be determined with high accuracy for both observed conformers.  $C_s$ -symmetry is consistent with the planar moments for both conformers. It could also be confirmed that the coupling between the internal rotation and the total rotation is small, which is characterized by a small splitting between *A* and *E* symmetry species of the rotational transitions in the spectrum. Due to the large mass of the fluorine atoms resulting in a large reduced barrier *s*, a determination of the torsional barrier height for the CF<sub>3</sub> group was prevented, even at the very high resolution of the COBRA instrument. Furthermore, a correlation between molecular composition and the rotor barrier in esters could be established. From these parameters, information about the reactivity of the carbonyl carbon can be derived. Finally, it was shown that, at least, additionally to the cases of methyl

pyruvate [39] and pyruvic acid [44], the *s-trans* conformation is preferred for  $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonyl compounds.

**Acknowledgments:** We wish to thank the Land Niedersachsen, the Deutsche Forschungsgemeinschaft, DAO wishes to thank the Alexander von Humboldt Foundation and KGL wishes to thank the Fonds der Chemischen Industrie for fellowship.

## References

1. Dong Y., Goubert G., Groves M. N., Lemay J. C., Hammer B., McBreen P. H. *Acc. Chem. Res.* 2017, *50*, 1163–1170.
2. Hernández-Cruz O., Zolotukhin M. G., Fomine S., Alexandrova L., Aguilar-Lugo C., Ruiz-Treviño F. A., Ramos-Ortiz G., Maldonado J. L., Cadenas-Pliego G. *Macromolecules* 2015, *48*, 1026–1037.
3. Höss E., Rudolph M., Seymour L., Schierlinger C., Burger K. J. *Fluor. Chem.* 1993, *61*, 163–170.
4. Wang J., Sánchez-Roselló M., Aceña J. L., del Pozo C., Sorochinsky A. E., Fustero S., Soloshonok V. A., Liu H. *Chem. Rev.* 2014, *114*, 2432–2506.
5. Lesarri A., Vega-Toribio A., Suenram R. D., Brugh D. J., Grabow J. U. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12*, 9624.
6. Pérez C., Caballero-Mancebo E., Lesarri A., Cocinero E. J., Alkorta I., Suenram R. D., Grabow J. U., Pate B. H. *Chem. Eur J.* 2016, *22*, 9804–9811.
7. Peña I., Daly A. M., Cabezas C., Mata S., Bermúdez C., Niño A., López J. C., Grabow J. U., Alonso J. L. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, *4*, 65–69.
8. Jahn M. K., Dewald D. A., Vallejo-López M., Cocinero E. J., Lesarri A., Zou W., Cremer D., Grabow J. U. *Chem. Eur J.* 2014, *20*, 14084–14089.
9. Tolles W. M., Handelman E. T., Gwinn W. D. *J. Chem. Phys.* 1965, *43*, 3019–3024.
10. Ilyushin V. V., Favero L. B., Caminati W., Grabow J. U. *ChemPhysChem* 2010, *11*, 2589–2593.
11. Favero L. B., Grabow J. U., Caminati W. *Chem. Eur J.* 2012, *18*, 2468–2471.
12. Jahn M. K., Dewald D. A., Wachsmuth D., Grabow J. U., Mehrotra S. C. *J. Mol. Spectrosc.* 2012, *280*, 54–60.
13. Grabow J., Stahl W., Dreizler H. *Rev. Sci. Instrum.* 1996, *67*, 4072–4084.
14. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., *Gaussian 16 Revision B.01*; Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2016.
15. Becke A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, *98*, 5648–5652.
16. Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. *Can. J. Phys.* 1980, *58*, 1200–1211.
17. Lee C., Yang W., Parr R. G. *Phys. Rev. B* 1988, *37*, 785–789.
18. Stephens P. J., Devlin F. J., Chabalowski C. F., Frisch M. J. *J. Phys. Chem.* 1994, *98*, 11623–11627.
19. Becke A. D., Johnson E. R. *J. Chem. Phys.* 2005, *123*, 154101.
20. Johnson E. R., Becke A. D. *J. Chem. Phys.* 2005, *123*, 024101.
21. Grimme S. *J. Comput. Chem.* 2006, *27*, 1787–1799.
22. Grimme S. *J. Comput. Chem.* 2004, *25*, 1463–1473.

23. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. *J. Chem. Phys.* 2010, *132*, 154104.
24. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. *J. Comput. Chem.* 2011, *32*, 1456–1465.
25. Gordy W., Cook R. L. *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1984; p. 929.
26. Reed A. E., Weinhold F. *J. Chem. Phys.* 1983, *78*, 4066–4073.
27. Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F. *J. Chem. Phys.* 1985, *83*, 735–746.
28. Reed A. E., Weinhold F. *J. Chem. Phys.* 1985, *83*, 1736–1740.
29. Carpenter J., Weinhold F. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1988, *169*, 41–62.
30. Carpenter J. E. *Extension of Lewis Structure Concepts to Open-Shell and Excited-State Molecular Species*. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, Madison, 1987.
31. Naaman R., Vager Z., Eds. *The Structure of Small Molecules and Ions*; Springer US: Boston, MA, 1988.
32. Pickett H. M. *J. Mol. Spectrosc.* 1991, *148*, 371–377.
33. Hartwig H., Dreizler H. *Z. Naturforsch.* 1996, *51*, 923–932.
34. Bohn R. K., Montgomery J. A., Michels H. H., Fournier J. A. *J. Mol. Spectrosc.* 2016, *325*, 42–49.
35. Evangelisti L., Spada L., Li W., Federici I., Caminati W. *Mol. Phys.* 2018, *116*, 3503–3506.
36. Long B., Powoski R., Grubbs G., II, Bailey W., Cooke S. *J. Mol. Spectrosc.* 2011, *266*, 21–26.
37. Williams G., Owen N. L., Sheridan J. *Trans. Faraday Soc.* 1971, *67*, 922–949.
38. Durig J. R., Groner P., Lin J., van der Veken B. J. *J. Chem. Phys.* 1992, *96*, 8062–8071.
39. Velino B., Favero L. B., Ottaviani P., Maris A., Caminati W., *J. Phys. Chem.* 2013, *117*, 590–593.
40. Hernandez-Castillo A. O., Abeysekera C., Hays B. M., Kleiner I., Nguyen H. V. L., Zwier T. S. *J. Mol. Spectrosc.* 2017, *337*, 51–58.
41. Tudorie M., Kleiner I., Hougen J., Melandri S., Sutikdja L., Stahl W. *J. Mol. Spectrosc.* 2011, *269*, 211–225.
42. Nguyen H. V. L., Stahl W., Kleiner I. *Mol. Phys.* 2012, *110*, 2035–2042.
43. Melandri S., Giuliano B. M., Maris A., Favero L. B., Ottaviani P., Velino B., Caminati W. *J. Phys. Chem.* 2007, *111*, 9076–9079.
44. Kisiel Z., Pszczółkowski L., Białkowska-Jaworska E., Charnley S. B. *J. Mol. Spectrosc.* 2007, *241*, 220–229.

---

**Supplementary Material:** The online version of this article offers supplementary material (<https://doi.org/10.1515/zpch-2020-0008>).


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2020, 22, 11490

 Received 28th February 2020,  
Accepted 25th April 2020

DOI: 10.1039/d0cp01145b

rsc.li/pccp

# Reactivity and rotational spectra: the old concept of substitution effects†

 Sven Herbers,<sup>id</sup>\*<sup>a</sup> Philipp Buschmann,<sup>id</sup><sup>a</sup> Juan Wang,<sup>ab</sup> Kevin Gregor Lengsfeld,<sup>a</sup> K. P. Rajappan Nair<sup>ac</sup> and Jens-Uwe Grabow<sup>id</sup><sup>a</sup>

The internal rotation of methyl groups and nuclear quadrupole moments of the halogens Cl, Br, I in *o*-halotoluenes cause complex spectral fine and hyperfine structures in rotational spectra arising from angular momentum coupling. Building on the existing data regarding *o*-fluorotoluene and *o*-chlorotoluene, the investigations of *o*-bromotoluene and *o*-iodotoluene allow for a complete analysis of the homologous series of *o*-halogenated toluenes. The trend in the methyl barriers to internal rotation rising with the size of the halogen can be rationalised by repulsion effects as predicted by MP2 calculations. Furthermore, the analysis of the observed quadrupole coupling serves as a quantitative intra-molecular probe, e.g. for the explanation of the relative reaction yields in the nitration of halotoluenes, related to the different  $\pi$ -bond character of the C–X bond depending on the position of substitution.

## 1 Introduction

Even in the rising era of computational chemistry, the intuitive understanding of product formation in organic reactions, including the classic concept of substitution effects, is of considerable importance. In the field of synthesising highly functionalised aromatic systems, that are of pharmaceutical importance, a precise idea about the electronic influences of the substituents already introduced into the molecule guides the selection of a suitable synthesis route. For these systems, rules were empirically established from analysing yields of various electrophilic substitutions of substituted benzenes. These concepts were mainly introduced by Robinson and Ingold and applied in countless publications and are still part of the basic course in organic chemistry for undergraduate students.<sup>1</sup> One common example is the nitration of aromatic molecules like toluene, where the formation of *o*- and *p*-nitrotoluene is preferred over *m*-nitrotoluene caused by the directing inductive influence of the methyl group. The preferred products are usually explained with the possible resonance structures of the intermediate cation formed after the electrophilic

attack. Only for *o*- and *p*-attack a cation with the positive charge next to the electron donating methyl group can be formed as illustrated in Fig. 1(a). The electron pulling or electron pushing effect of substituents through the  $\sigma$  bond system is commonly referred to as inductive ( $-/+I$ ) effect. For halogenated benzenes it might be expected that electrophilic substitution is preferred

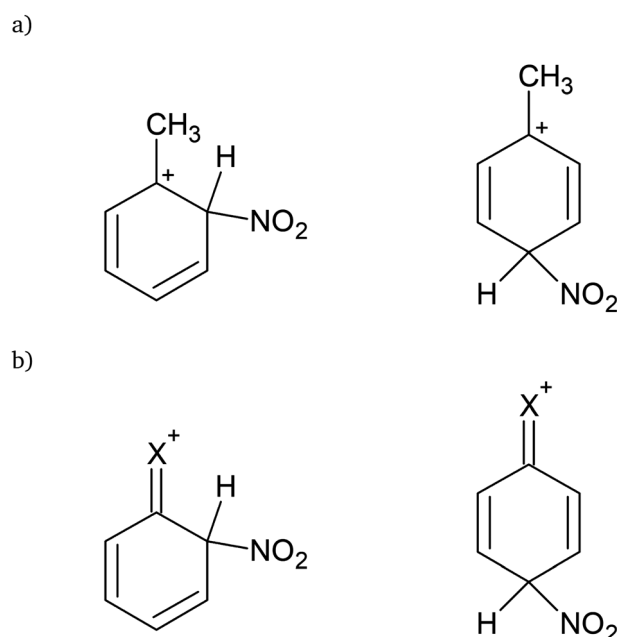


Fig. 1 Stabilised intermediate cations after electrophilic attack of  $\text{NO}_2^+$  on *o*- and *p*-position for (a) toluene (b) halobenzene.

<sup>a</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, 30167 Hannover, Germany. E-mail: sven.herbers@pci.uni-hannover.de

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Chongqing University, 401331 Chongqing, China

<sup>c</sup> Department of Atomic and Molecular Physics, Manipal Academy of Higher Education, 576104 Manipal, India

† Electronic supplementary information (ESI) available: All SPFIT and XIAM fit output files and all quantum chemical frequency calculation outputs that are referred to in the article, as well as a detailed discussion of product yields. See DOI: 10.1039/d0cp01145b



on *meta*-positions over *ortho*- and *para*-positions, since the halogen is pulling electrons out of the ring ( $-I$ ), and a positive charge next to the halogen would not be preferred. However, the halogen substituents are *ortho*- and *para*-position directing, whereby their  $-I$  effect simultaneously reduces the reaction rate. This, in the Lewis structure model, is explained by the lone pairs of the halogen, that can form a double bond to the ring carbon atom corresponding to a resonance structure, which leaves a positive charge at the halogen, illustrated in Fig. 1(b). This is commonly referred to as mesomeric effect ( $-/+M$ ).<sup>1,2</sup>

To study the influence of inductive and mesomeric effects in the absence of any electrophile experimentally, supersonically cooled jet-expansion techniques combined with high-resolution microwave spectroscopy are excellently suited to test and quantify these concepts: for the halogens chlorine, bromine and iodine, the ranking in  $-I$  as well as  $+M$  effects is  $Cl > Br > I$ . This is rationalised by the decreasing electronegativity as well as orbital overlap regarding the carbon they bind to. Since these nuclei do have an electric quadrupole moment, information on the electronic environment, *i.e.* their bonding situation, can be obtained from their quadrupole coupling tensor, derived from the hyperfine structure in rotational spectra. From the symmetry of the quadrupole coupling tensor as well as the magnitude of its elements, the population of the valence p-orbitals can be derived and deviations directly reflect the strength of a possible  $+M$  and  $-I$  effect. In previous investigations of halobenzenes<sup>3</sup> and the homologues of the *p*-halotoluenes<sup>4</sup> the trend  $Cl > Br > I$  for both,  $+M$  and  $-I$  effects was verified. This study extends and completes the series of *o*-halotoluenes by measurements on *o*-bromotoluene and *o*-iodotoluene. In addition, the rather large barrier to internal rotation of the methyl group in *o*-halotoluenes will be discussed in this study.

## 2 Model Hamiltonian

To derive precise molecular parameters from spectra, an effective model Hamiltonian has to be employed. In many cases a satisfying description of the rotational motion of a molecule can be achieved by using a semi rigid model (Watson's  $S$  reduction in  $r$  representation<sup>5</sup>):

$$H_{sr} = H_{rr} + H_{cd} \quad (1)$$

$$H_{rr} = A_0 P_a^2 + B_0 P_b^2 + C_0 P_c^2 \quad (2)$$

$$H_{cd} = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_a^2 - D_K P_a^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \quad (3)$$

In this semi rigid model (sr), the rotation is treated separately from vibrational motions as a rigid rotor (rr), corrected for centrifugal distortion (cd).  $A_0, B_0, C_0$  are the ground vibrational state rotational constant,  $P_a, P_b, P_c$  the components of the angular momentum operator.  $D_J, D_{JK}, D_K, d_1$ , and  $d_2$  are the quartic centrifugal distortion coefficients,  $P_{\pm} = P_b \pm iP_c$  are commonly known as ladder or step operators. However, in the presence of methyl groups the coupling between the internal rotation along a threefold potential energy path and the overall

rotation of the molecule often becomes significant. The semi rigid model is then expanded by an internal rotation  $H_i$  term, which includes the coupling:

$$H = H_{sr} + H_i \quad (4)$$

$$H_i = F(p_x - \rho \mathbf{P})^2 + \frac{V_3}{2}(1 - \cos(3\alpha)) \quad (5)$$

Here, the constant

$$F = \frac{F_0}{r} = \frac{\hbar^2}{2rI_x} \quad (6)$$

is the reduced constant of internal rotation.  $V_3$  is the barrier for the threefold internal rotation and  $\alpha$  is the torsional angle. In the limiting case of vanishing coupling  $F$  can be derived from the structural moment of inertia of the methyl top  $I_x$  but in general the effect of coupling is taken into account by the reducing factor  $r = 1 - \sum_i \frac{\lambda_i^2 I_x}{I_i}$  with  $\lambda_i$  being the direction cosines for the internal rotation axis with respect to the principal axes  $i$ .  $F_0$ , which is the structural constant to internal rotation directly derived from  $I_x$ , can easily be estimated from quantum chemically optimised molecular geometries to be about 161.6 GHz for all *o*-halogenated toluenes. The vector  $\rho$  with  $\rho_i = \lambda_i \frac{I_x}{I_i}$  in eqn (5) gives rise to cross-terms originating from the coupling between internal and overall rotation. Its absolute value ranges between zero and one. The zero-value of  $|\rho| = 0$  marks the limiting case of vanished coupling. For  $|\rho| = 0$  the internal rotation part would simply lead to a set of energy levels on the potential energy curve along the torsional degree of freedom. These can be labelled either by  $\pm m$  quantum numbers, commonly used for small barriers to internal rotation, where the eigenstates are close to free rotor states, or at larger barriers by their torsional vibration  $\nu$  quantum numbers. In this article we will follow the latter labelling scheme. With a finite barrier that allows for tunnelling, the  $\nu$  levels will be split into two symmetry species, labelled with their symmetry quantum number  $\sigma = 0, \pm 1$ . Levels with  $\sigma = 0$  are referred to as *A* species and levels with  $\sigma = \pm 1$  are referred to as *E* species. Transitions from *A* to *E* species are forbidden, so that for  $|\rho| = 0$  no splittings would arise in the rotational spectrum, since there is no coupling between rotation and internal rotation. For non vanishing  $|\rho|$  values the spectrum will be split and each transition can be assigned to a symmetry species.

Treatment of the internal rotation part of the Hamiltonian is usually carried out using one of three methods: principal axis method PAM,  $\rho$ -axis method RAM, or the combined axis method CAM, which combines PAM and RAM. A more thorough description of PAM and RAM can be found in ref. 6 and 7. Detailed information on state of the art programs to treat internal rotation problems is given in the review written by Kleiner.<sup>8</sup>

Further complications arise if the molecule contains a nucleus with electric quadrupole moment. A non-zero electric field gradient at the nucleus together with a significant nuclear quadrupole moment causes strong coupling between nuclear





spin and overall rotation of the molecule. The Hamiltonian is then expanded by another term ( $q$ ):

$$H = H_{\text{sr}} + H_i + H_q \quad (7)$$

Matrix elements of  $H_q$  are provided in ref. 9. The elements of  $H_q$  are parametrised by the matrix elements of the quadrupole coupling tensor  $\chi$ , which can be derived from the hyperfine structure of a rotational spectrum. In its diagonalised form, the tensor elements are proportional to the quadrupole moment  $Q$  of the nucleus:

$$\chi_{ii} = eq_{ii}Q \quad (8)$$

Here  $e$  is the proton charge and  $q_{ii}$  is the electric field gradient at the nucleus. Although exact treatment is possible, elements off-diagonal in  $J$  are often omitted for simplicity. Omitting the off-diagonal elements does cause errors, that, in the case of rather small quadrupole moments (like nitrogen or deuterium nuclei) in absence of near-degeneracies, are usually small compared to experimental accuracy. However, chlorine, bromine, and iodine containing compounds can not be treated properly by this approach and are strongly affected by coupling of quadrupolar nuclei. The popular program XIAM,<sup>10–13</sup> which uses the CAM method, does not include elements off-diagonal in  $J$ . Consequently, quadrupolar coupling can not be treated with experimental accuracy in XIAM for the case of the *o*-halotoluenes investigated in this study. Instead we will utilise a two step procedure as proposed in the study of  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ .<sup>14</sup> In a first step the internal rotation symmetry species  $A$  and  $E$  are treated separately in terms of the PAM utilizing the program SPFIT, which treats quadrupolar coupling exactly. In the high barrier regime, this yields fits with experimental accuracy. In a second step the effects of quadrupolar coupling are removed and the hyperfine structure free line list of hypothetically unsplit centre frequencies is used in a fit with XIAM to derive the internal rotation parameters and structural rotational constants. While experimental accuracy fits were possible with SPFIT using effective parameters, these lack easy interpretation. Therefore, XIAM was preferred and used for the derivation of internal rotation parameters.

### 3 Computational

All calculations were carried out with Gaussian16 (Revision A.03).<sup>15</sup> All *o*-halotoluenes optimisations with subsequent frequency calculations were performed using the B3LYP<sup>16–19</sup> and the MP2<sup>20</sup> method with a 6-311++G(2d,2p) basis set as implemented in Gaussian. For iodine a 6-311G\*\* basis set<sup>21</sup> taken from the EMSL basis set exchange library<sup>22</sup> (<https://bse.pnl.gov/bse/>) was used. In addition MP2 relaxed potential energy surface scans were performed to predict the internal rotation barrier. Additionally, MP2 calculations on halobenzenes and *p*-halotoluenes were carried out to consistently predict the  $\pi$ -bond character of the halogen–carbon bonds and compare the results with those obtained for the *o*-halotoluenes. For *o*-iodotoluene the influence of relativistic effects on the C–I bond length was estimated by comparing an MP2(full) optimisation

with an MP2(full) optimisation using the Douglas–Kroll–Hess second-order scalar relativistic (dkh) Hamiltonian.<sup>23–26</sup>

## 4 Experimental

A commercial sample of *o*-bromotoluene (Aldrich, 99%) was used without further purification. Gas mixtures of  $\approx 5$  mbar in 4 bar of helium were prepared and measurements were carried out with the coaxially oriented beam resonator arrangement Fourier transform microwave (COBRA-FTMW) spectrometer in Hannover.<sup>27</sup> Segments of the spectrum were recorded between 5 and 21 GHz. From the recorded signals, 190 were identified to belong to the <sup>79</sup>Br isotopologue and 240 belong to the <sup>81</sup>Br isotopologue. For the investigations of *o*-iodotoluene, a commercial sample (Alfa Aesar, 98%) was placed into a custom made reservoir nozzle on the broad band inphase/quadrature-phase modulation passage-acquired-coherence technique (IMPACT-FTMW) spectrometer.<sup>28</sup> The spectrum from 8.5–18.5 GHz was recorded with neon as carrier gas. The sample was heated up to 70 °C by a resistive coil, wrapped around the nozzle head. 1093 signals were identified from the spectrum and assigned to *o*-iodotoluene. In both experiments the backing pressure was 1 bar. Fits of molecular parameters to experimental frequencies were carried out using SPFIT<sup>29</sup> and XIAM.<sup>10–13</sup> In the XIAM fits the values of  $F_0$  were fixed on values of the B3LYP optimised equilibrium geometries. An example for a well resolved quadrupole and internal rotation split transition is given in Fig. 2 for *o*-bromotoluene. All transitions are Doppler-split since the coherently rotating ensemble of molecules emits parallel and anti-parallel to the propagation direction of the molecular jet with both components detected.

## 5 Results and discussion

### 5.1 *o*-Fluorotoluene

*o*-Fluorotoluene was already investigated in ref. 30, but the presented fits are rather problematic. Instead of fitting  $A$  and  $E$  species with the same weight, primarily the deviation of the  $A$  species was minimised, which is reflected in the rather high deviations for  $E$  species lines up to 545 kHz. Also  $F_0$  was fixed to a value, which is inconsistent with our values derived from B3LYP optimised geometries. Since  $V_3$  and  $F_0$  are strongly correlated, this would lead to barriers inconsistent with the barriers of the other *o*-halotoluenes investigated in this study. Therefore, we reanalysed the *o*-fluorotoluene measurements based on the line list presented in ref. 30. An overall standard deviation of  $\sigma = 3.0$  kHz was achieved with a maximum deviation of 15 kHz and a barrier of 236.841(10)  $\text{cm}^{-1}$  was obtained.

### 5.2 *o*-Chlorotoluene

*o*-Chlorotoluene was subject of several spectroscopic investigations.<sup>31–35</sup> A reasonable barrier height based on microwave investigations with a COBRA-type spectrometer was determined in ref. 34 in terms of the principal axis method, providing a value of  $V_{3,35\text{Cl}} = 466.44(43) \text{ cm}^{-1}$  and  $V_{3,37\text{Cl}} = 466.2(15) \text{ cm}^{-1}$ .



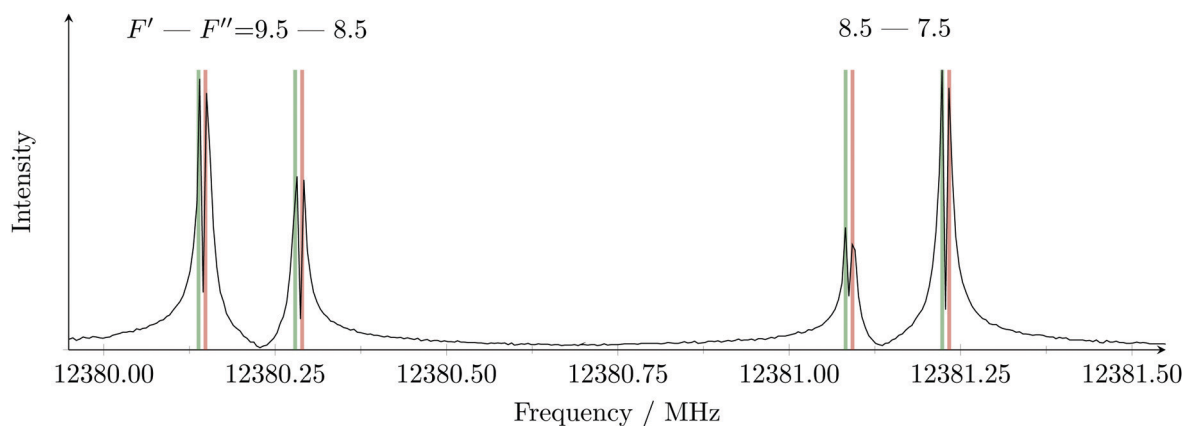


Fig. 2 Two of the hyperfine components of the  $J'_{K'_a K'_c} - J''_{K''_a K''_c} = 8_{18} - 17_{17}$  transition of *o*-bromotoluene. Doppler pairs predicted from the parameters of the fit are coloured red for the *A* symmetry species and green for the *E* symmetry species. The separation between the two hyperfine components is 944 kHz, *A/E* splitting is 12 kHz while the Doppler splitting amounts to 141 kHz with helium as carrier gas.

The list of microwave transitions used in ref. 34 was expanded by millimetre wave transitions and a global fit was carried out yielding a barrier of about  $513 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>35</sup> In this global fit the parameter  $F_0$  was floated and took a value of 178.4 GHz for the <sup>35</sup>Cl isotopologue, corresponding to  $I_z = 2.833 \text{ amu } \text{Å}^2$ , which is too small for a methyl group's moment of inertia. Taking the microwave data provided in ref. 34 we reanalysed the spectrum with the SPFIT+XIAM two step fitting procedure. In the XIAM fit we added the millimetre wave lines from ref. 35, for which no splitting due to quadrupole interaction was resolved. To facilitate the determination of accurate internal rotation barriers, only lines for which *A* as well as *E* species were provided are used. The fit shows excellent agreement between microwave ( $\sigma_{\text{mw},35\text{Cl}} = 1.3 \text{ kHz}$ ,  $\sigma_{\text{mw},37\text{Cl}} = 1.4 \text{ kHz}$ ) and millimetre wave ( $\sigma_{\text{mmw},35\text{Cl}} = 30.3 \text{ kHz}$ ,  $\sigma_{\text{mmw},37\text{Cl}} = 40.6 \text{ kHz}$ ) data. The deviations are consistent with the expected experimental accuracy of the microwave transitions of a few kHz and the millimetre wave transitions of about 100 kHz. The determined barriers  $V_{3,35\text{Cl}} = 469.211(90) \text{ cm}^{-1}$  and  $V_{3,37\text{Cl}} = 469.863(204) \text{ cm}^{-1}$  are in satisfactory agreement with each other. Besides the internal rotation, also the quadrupolar coupling can straightforwardly be analysed, since the  $\chi_{yy} = \chi_{cc} = e q_{cc} Q$  component of the quadrupole coupling tensor will not change with rotation of the coordinate system around the *c*-axis due to the molecule's *a,b*-plane of symmetry. This invariance upon isotopic substitution allows a precise ratio determination of the quadrupole moments of both nuclei  $\frac{Q_{35\text{Cl}}}{Q_{37\text{Cl}}} = \frac{\chi_{yy,35\text{Cl}}}{\chi_{yy,37\text{Cl}}} = 1.268745(66)$ , without having to rely on the off-diagonal element of the tensor, which would otherwise be the largest source of uncertainty. This precise determination re-derived from the lines provided in ref. 34, which agrees with the recent values of  $Q_{35} = -0.08165(80) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  and  $Q_{37} = -0.06435(64) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$  tabulated in ref. 36, resulting in a ratio of 1.2688(177).

### 5.3 *o*-Bromotoluene

*o*-Bromotoluene was not investigated by means of microwave spectroscopy before. However, internal rotation and bromine

nuclear quadrupole coupling were dealt with in other molecules already, *e.g.* bromopropane<sup>37</sup> or, more closely related to this study, *p*-bromotoluene.<sup>4</sup> Since internal rotation splittings are small due to the high barrier in *o*-halotoluenes, the SPFIT-XIAM two step procedure achieves experimental accuracy. The barriers to internal rotation  $V_{3,79\text{Br}} = 502.333(614) \text{ cm}^{-1}$  and  $V_{3,81\text{Br}} = 503.221(522) \text{ cm}^{-1}$  are in good agreement. Again the ratio of the quadrupole moments  $\frac{Q_{79\text{Br}}}{Q_{81\text{Br}}} = \frac{\chi_{yy,79\text{Br}}}{\chi_{yy,81\text{Br}}} = 1.19704(10)$  can be derived at high precision, and agrees with the ratio of the recommended quadrupole moments<sup>36</sup> of 1.1969(162).

### 5.4 *o*-Iodotoluene

Of the investigated halotoluenes, *o*-iodotoluene has the most pronounced quadrupole splitting. The barrier to internal rotation is  $V_{3,\text{I}} = 530.004(136) \text{ cm}^{-1}$ , which is in agreement with the trend to higher barriers with larger atom radii throughout the halogens. Since iodine has only one stable isotope, there is no ratio of quadrupole moments to be derived. Iodine has a very heavy nucleus, so that relativistic effects are expected to have a noticeable influence on the structure of the molecule. The relativistic effect on the C-I bond length was estimated using MP2(full)/6-311++G(2d,2p) calculations with and without DKH Hamiltonian. The inclusion of relativistic effects in the optimisation leads to a decrease in the C-I bond length of 6 mÅ.

### 5.5 Trend in the potential barrier

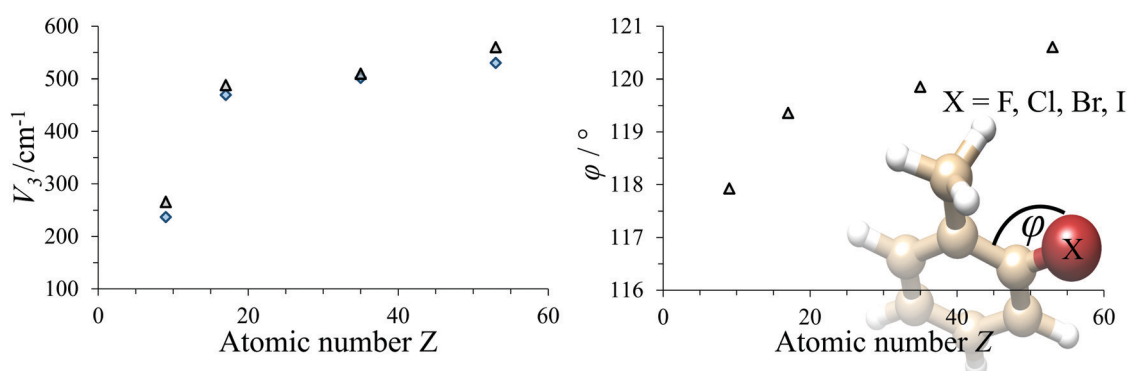
The trend in the potential barrier mainly reflects the exchange-repulsion of electrons between halogen and methyl rotor. The internal rotation parameters of all *o*-halotoluenes are summarised in Table 1. The barrier is monotonically increasing with the atomic number. The exchange-repulsion rising with the halogen's atomic size also affects the structure of the molecule in that the halogen enlarges its distance from the methyl rotor. This is best reflected in the angle  $\varphi$  between the two ring carbons and the halogen. In Fig. 3 the experimental results are plotted together with MP2 predictions, which reproduce the experimental values very well.



**Table 1** Vibrational ground state structural rotational constants  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  as well as barrier to internal rotation  $V_3$  and angle  $\delta$  between principal  $A$  axis and internal rotation axis  $\alpha$  for all *o*-halotoluenes. The constant to internal rotation  $F_0$  was fixed to values based on B3LYP equilibrium geometries, which is 161.6 GHz in all cases. Watson's  $S$  reduction in  $I'$  representation was applied

	F	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	<sup>79</sup> Br	<sup>81</sup> Br	I
$A_0$ /MHz	3243.09623(55)	2851.345869(119)	2842.55382(33)	2760.01069(162)	2758.95253(141)	2732.9609(24)
$B_0$ /MHz	2180.49303(29)	1538.315441(41)	1500.290538(111)	989.236603(117)	978.929394(104)	738.409742(76)
$C_0$ /MHz	1314.36349(14)	1005.370796(21)	987.925653(34)	731.461419(74)	725.736795(63)	583.394506(60)
$F_0$ /GHz	161.6 (fixed)	161.6 (fixed)	161.6 (fixed)	161.6 (fixed)	161.6 (fixed)	161.6 (fixed)
$\delta$ /degree	29.307(14)	56.612(38)	57.159(80)	65.284(179)	65.146(152)	68.46(33)
$V_3$ /cm <sup>-1</sup>	236.841(10)	469.211(90)	469.86(21)	502.33(62)	503.22(53)	530.004(136)
$N_{\text{lines}}^a$	86	524/430 <sup>c</sup>	296/452 <sup>c</sup>	190	240	1093
$\sigma$ /kHz <sup>b</sup>	3.0	1.3/30.3 <sup>c</sup>	1.4/40.6 <sup>c</sup>	2.6	2.5	4.9

<sup>a</sup> Number of lines used in the fit. <sup>b</sup> Standard deviation of the fit. <sup>c</sup> cm wave and mm wave transitions, respectively.



**Fig. 3** Left: Dependence of  $V_3$  on the atomic number  $Z$  of the halogen. Right: Dependence of the C–C–X angle  $\phi$  on the atomic number of the halogen. Gray triangles: MP2 prediction, blue diamonds: experimental data.

## 5.6 Quadrupole coupling tensor – the character of the halogen bond

Townes and Dailey provided an intuitive and strikingly successful model to interpret the quadrupolar coupling tensor in terms of  $\pi$ -character ( $\pi_c$ ) and ionic character ( $i_c$ ) of chemical bonding.<sup>38</sup> For halogen substituents, that show approximately unaltered atomic p-orbitals, the relation

$$\begin{pmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{pmatrix} = n_x \begin{pmatrix} \chi_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\chi_0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\chi_0 \end{pmatrix} + n_y \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\chi_0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\chi_0 \end{pmatrix} + n_z \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\chi_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\chi_0 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_0 \end{pmatrix} \quad (9)$$

can be used to determine the populations  $n_g$  of the different  $p_g$ -orbitals with  $g = x, y, z$ .<sup>39</sup> The  $\chi_g$  coefficients are elements of the diagonalised quadrupole coupling tensor and  $\chi_0$  is the quadrupole coupling constant due to a single valence p-electron, which can be found tabulated in ref. 6 (Table 14.2, for iodine see ref. 40). By convention, the  $z$ -axis points along the carbon–halogen  $\sigma$ -bond and we define, as being customary, the  $y$ -axis to be perpendicular to the ring plane. With the tensors being traceless only one additional assumption is necessary to solve eqn (9) for all  $n_g$ . Since any mesomeric effect caused by the halogen lone pairs will be reflected in a decrease of  $n_y$ , while  $n_x$  will remain rather unaffected, we assume its full occupation  $n_x = 2.0$ . The derived equations

$$n_y - n_x = \frac{2}{3} \left( \frac{\chi_z}{\chi_0} \right) \eta = \frac{2}{3} \left( \frac{\chi_x - \chi_y}{\chi_0} \right) \quad (10)$$

and

$$\frac{\chi_z}{\chi_0} + \frac{1}{2}(n_x + n_y) = n_z \quad (11)$$

are then used to determine  $n_y$  and  $n_z$ .  $\eta = (\chi_x - \chi_y)/\chi_z$  is the asymmetry parameter for the quadrupole coupling tensor. The  $\pi$ -character is then simply the number of electrons removed from the  $p_y$  orbital

$$\pi_c = 4 - n_x - n_y \quad (12)$$



**Table 2** C–X bond  $\pi$ -character  $\pi_c$  for selected halogenated aromatic molecules

X	<i>o</i> -X-Toluene	<i>m</i> -X-Toluene <sup>42</sup>	<i>p</i> -X-Toluene <sup>4</sup>	X-Benzene <sup>3</sup>
Cl	0.041 <sub>5</sub>	0.031	0.029	0.032
Br	0.040		0.023	0.025
I	0.039		0.017	0.019

and the ionic character is the excess of p-electrons

$$i_c = n_x + n_y + n_z - 5. \quad (13)$$

The ionic character can be related to the electronegativity  $x$  of the bonding atoms by the rough approximation<sup>6,41</sup>

$$i_c + \pi_c = i_\sigma = \frac{|x_X - x_{o-Tol}|}{2}, \quad (14)$$

for X = Cl, Br, I with respect to the group electro-negativity of the *o*-toluene fragment  $x_{o-Tol}$ . Here  $i_\sigma = n_z - 1$  is the ionic character of the Sigma bond only. The results of the quadrupole coupling tensor analysis can thus be used to determine the group electro-negativity of the *o*-toluene fragment as presented in Table 4. In all cases  $\pi_c$  is rather small and about 4%. That  $\pi_c$  remains nearly constant under substitution is somewhat surprising, since for the halobenzenes as well as *p*-halotoluenes a decreasing trend with the size of the halogen is observed. The  $\pi_c$  values of the compounds are summarised in Table 2. The ionic character on the other hand changes from 30% for chlorine to 23% for bromine and 13% for iodine. This is similar

**Table 3** C–X bond ionic character  $i_c$  and derived average electronegativity of the ring fragment  $\bar{x}_{ring}$  for selected halogenated aromatic molecules

X	<i>o</i> -X-Toluene	<i>m</i> -X-Toluene <sup>42</sup>	<i>p</i> -X-Toluene <sup>4</sup>	X-Benzene <sup>3</sup>
Cl	0.30	0.30	0.31	0.30
Br	0.23		0.24	0.24
I	0.13		0.15	0.15
$\bar{x}_{ring}$	2.27	2.32 <sup>a</sup>	2.27	2.27

<sup>a</sup> For chlorine substitution only. The value differs from the value of 2.39 presented in Table 5 of ref. 42, which we corrected for the  $\pi$  contribution to the ionic character.

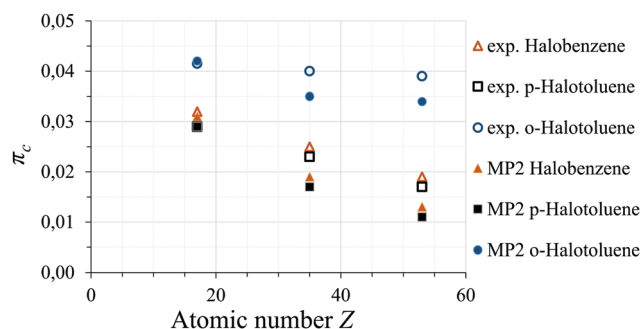
**Table 4** Quadrupole coupling tensor elements  $\chi$  obtained from PAM fits using SPFIT. The symmetric quadrupole coupling tensor with corresponding elements  $\chi_{aa}$ ,  $\chi_{bb}$ ,  $\chi_{cc}$ , and  $\chi_{ab}$  was diagonalised to yield  $\chi_{x,y,z}$ . The angle  $\theta$  between the two axis systems (between *a*- and *z*-axis) as well as orbital populations  $n_{x,y,z}$ ,  $\pi$ -bond character  $\pi_c$ , ionic character  $i_c$  as well as the group electronegativity of the *o*-toluene fragment  $x_{o-Tol}$  are derived from the tensor elements

	<sup>35</sup> Cl	<sup>37</sup> Cl	<sup>79</sup> Br	<sup>81</sup> Br	I
$\frac{3}{2}\chi_{aa}/\text{MHz}$	−101.9576(14)	−80.8330(14)	822.148(14)	686.869(11)	−2796.915(16)
$\frac{1}{4}(\chi_{bb} - \chi_{cc})/\text{MHz}$	1.21326(43)	1.03494(46)	−11.4749(67)	−9.5947(62)	33.4838(71)
$\chi_{ab}/\text{MHz}$	14.98(28)	10.20(29)	12.33(49)	7.41(14)	−27.259(26)
$\chi_z/\text{MHz}$	−70.079	−55.125	548.279	457.990	−1864.869
$\chi_x/\text{MHz}$	38.520	30.251	−297.179	−248.223	999.532
$\chi_y/\text{MHz}$	31.559	24.874	−251.100	−209.767	865.337
$n_z$	1.340	1.342	1.268	1.268	1.167
$n_x$	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
$n_y$	1.958	1.959	1.960	1.960	1.961
$\pi_c$	0.042	0.041	0.040	0.040	0.039
$i_c$	0.298	0.301	0.228	0.228	0.128
$x_{o-Tol}$	2.320	2.316	2.264	2.264	2.216
$\theta/\text{degree}$	8.007	6.912	0.836	0.601	0.545

to the trend in halobenzenes and *p*-halotoluenes which is reflected in constant values of group electronegativities for the aromatic ring fragments. A summary of the ionic character of different compounds and the derived fragment electro-negativity is given in Table 3.

In the *o*-halotoluenes  $\pi_c$  increases with the introduction of the methyl group compared to the halobenzenes, while the *p*-halotoluenes show a decrease in  $\pi_c$ . While we can not give a simple explanation for this trend, MP2 calculations also predict a much higher  $\pi_c$  for *o*-halotoluenes. The MP2 predictions do not reproduce the constant behaviour within in *o*-halotoluenes, however, also in the bromine and iodine species of *p*-halotoluenes and halobenzenes  $\pi_c$  was underestimated compared to the chlorine values. If this systematic underestimation is taken into account the constant behaviour of the *o*-halotoluenes can be reproduced. The MP2 predictions of  $\pi_c$  are shown together with the experimental data in Fig. 4.

The trend in the ionic characters agrees with the tabulated electro-negativities<sup>6</sup> of 3.0 for chlorine, 2.8 for bromine and 2.55 for iodine, which were also used to derive the  $x_{o-Tol}$  values of 2.32, 2.26 and 2.22. This slight variance of group electronegativities upon substitution was already observed in the case of halomethanes with values for chlorine, bromine and iodine containing species of 2.38, 2.30 and 2.29 for the methane

**Fig. 4**  $\pi$ -Character  $\pi_c$  for halobenzenes (triangles), *p*-halotoluenes (squares), and *o*-halotoluenes (circles): MP2-predicted (filled shapes) and experimental (empty shapes) results.

**Table 5** Ratios of chlorine and bromine quadrupole moments derived in different studies

	<i>o</i> -X-Tol.	<i>m</i> -X-Tol. <sup>42</sup>	<i>p</i> -X-Tol. <sup>4</sup>	X-Benz. <sup>3</sup>	Tabulated <sup>36</sup>
$Q_{35\text{Cl}}$	1.268745(66) <sup>a</sup>	1.271(5)	1.2691(2)	1.26880(4)	1.2688(177)
$Q_{37\text{Cl}}$	1.26872(13) <sup>34</sup>				
$Q_{79\text{Br}}$	1.19704(10) <sup>b</sup>		1.19697(3)	1.197036(6)	1.1969(162)
$Q_{81\text{Br}}$					

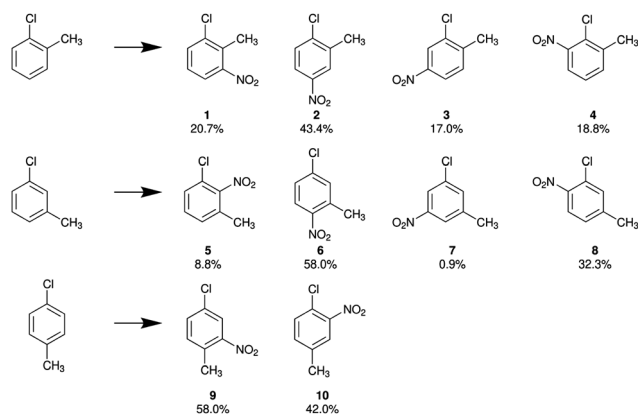
<sup>a</sup> Derived from line list in ref. 34. <sup>b</sup> This work.

fragment<sup>41</sup> and is a result of the rough approximation in eqn (14) and errors in the values of electronegativity for the halogens. The  $\chi_{cc}$  ratios for <sup>35</sup>Cl/<sup>37</sup>Cl and <sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br equal the ratios of quadrupole moments. The experimental ratios found for the *o*-toluenes are compared to values determined from spectra of halobenzenes<sup>3</sup> and *p*-halotoluenes<sup>4</sup> in Table 5. All values agree within 2 $\sigma$  and are consistent with the ratios determined from the recommended quadrupole moments in ref. 36.

## 6 Conclusions

Halogen nuclei are able to serve as direct probe of the arrangement of valence electrons, allowing for conclusions on the reactivity of substituted toluenes to be drawn. Since a chlorine substituent exhibits the most effective interaction due to the largest orbital overlap with the aromatic systems, we focus on the chlorinated aromatic rings in Table 2. While the quite invariant values of group electronegativities reveal no significant change in the  $\sigma$  bonds for all chlorinated species, a comparison of the  $\pi$ -character  $\pi_c$  of the C–Cl bond shows that the strongest interaction with the  $\pi$ -system, typically represented by the mesomeric boundary structures, occurs in *o*-chlorotoluene. Within the concept of substitution effects this indicates a comparably stronger influence of the chlorine substituent on the course of an electrophilic aromatic substitution reaction. In Fig. 5 the product yields of the nitration of all the different monochlorotoluenes are exemplified.

Both substituents, chlorine and methyl, are classified as electron pushing relative to the phenyl ring with their +M and



**Fig. 5** Observed product yields for the nitration of *o*-, *m*- and *p*-chlorotoluene.<sup>43</sup>

+I effects, respectively. In the case of *m*-chlorotoluene both substituents direct the electrophile towards the same positions. The main product **6** satisfies both, chlorine and methyl directing effect, and the nitro group is introduced in *para*- and *ortho*-positions of the chlorine and methyl substituents, respectively.

For *p*-chlorotoluene the two substituents do not direct towards the same positions anymore. The main product **9**, shows that a large portion of reactants follow the directing effect of the methyl substituent rather than the chlorine (ratio 58:42). Surprisingly this changes in *o*-chlorotoluene. Here more product forms that follows the chlorine directing effect (38:62).

Interestingly the  $\pi$ -bond character  $\pi_c$  of the C–Cl bond seems to reflect this, by showing a larger  $\pi_c$  for *o*-chlorotoluene than for *p*-chlorotoluene. From this observation it seems plausible that  $\pi_c$  is correlated to a more pronounced mesomeric effect and thus to the observed reaction yields.

We also made an attempt to explain the reaction yields in a more detailed qualitative way, provided in the ESI.† Quantitative predictions of reaction yields might be carried out by use of computational methods, which also allow a more detailed insight into the electronic structure of the molecules involved. An example of a study reproducing accurate quantitative yields is the computational investigation of the nitration of toluene.<sup>44</sup>

The well determined barriers to internal rotation of the methyl group in *o*-halotoluenes follow an increasing trend with the size of the halogen nucleus. This is expected to be caused by the increasing exchange-repulsion. However, a quantitative calculation of exchange-repulsion, electronic, polarisation and dispersion contributions was not carried out and could add some additional insight. Such calculations could be provided by effective fragmented potentials.<sup>45–47</sup> The trend in potential barriers is well reproduced quantum-chemically utilizing the MP2 method. Benchmark setting are the extremely precise ratios of quadrupolar moments for chlorine and bromine isotopes. These can be used to determine the precise quadrupole moment of both isotopes even if the quadrupole moment of only one of them has been determined accurately. Since the series of *o*-halotoluenes as well as *p*-halotoluenes are now complete, future investigations might include the series of *m*-halotoluenes. These will prove to be an experimentally as well as theoretically challenging problem since strong quadrupolar coupling in the presence of very small barrier to internal rotation with significant  $V_3$  and  $V_6$  contributions are apparent. An initial microwave study on *m*-fluorotoluene can already be found in ref. 48 and will be extended to a complete FTMW study on the parent and all singly substituted <sup>13</sup>C isotopes.<sup>49</sup> A study of *m*-chlorotoluene was recently published.<sup>42</sup>

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Acknowledgements

J. W. wants to thank the China Scholarships Council (CSC) for financial support. K. G. L. wants to thank the Fonds der



Chemischen Industrie (FCI) for his fellowship. We want to acknowledge the financial support of the Land Niedersachsen, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the support of the cluster system team at the Leibniz University IT services (LUIS) Hannover, Germany.

## Notes and references

- M. D. Saltzman, *J. Chem. Educ.*, 1980, **57**, 484.
- G. A. Olah, Q. Wang, X. Li and I. Bucsí, *Synthesis*, 1992, 1085–1086.
- O. Dorosh, E. Bialkowska-Jaworska, Z. Kisiel and L. Pszczółkowski, *J. Mol. Spectrosc.*, 2007, **2**, 228–232.
- V. A. Shubert, D. Schmitz and M. Schnell, *Mol. Phys.*, 2013, **111**, 2189–2197.
- J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, 1977, **65**, 123–133.
- W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, 3rd edn, 1984.
- J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 841–892.
- I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.*, 2010, **260**, 1–18.
- H. P. Benz, A. Bauder and H. Günthard, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **21**, 156–164.
- R. Woods, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **21**, 4–24.
- R. Woods, *J. Mol. Spectrosc.*, 1967, **22**, 49–59.
- H. Hartwig, Dr. rer. nat., dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1995.
- H. Hartwig and H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1996, **51a**, 923–932.
- I. Merke, A. Lüchow and W. Stahl, *J. Mol. Struct.*, 2006, **780–781**, 295–299.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2016.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1988, **37**, 785–789.
- S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211.
- F. J. Devlin, J. W. Finley, P. J. Stephens and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16883–16902.
- C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 618–622.
- M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 1878.
- K. Schuchardt, B. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorhi, J. Chase, J. Li and T. Windus, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**, 1045–1052.
- M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys.*, 1974, **82**, 89–155.
- B. A. Hess, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1985, **32**, 756–763.
- B. A. Hess, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1986, **33**, 3742–3748.
- G. Jansen and B. A. Hess, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1989, **39**, 6016–6017.
- J.-U. Grabow, W. Stahl and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**, 4072–4084.
- M. K. Jahn, D. A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow and S. C. Mehrotra, *J. Mol. Spectrosc.*, 2012, **280**, 54–60.
- H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **148**, 371–377.
- S. Jacobsen, U. Andresen and H. Mäder, *Struct. Chem.*, 2003, **14**, 217–225.
- K. P. R. Nair and K. Epple, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 146–152.
- E. C. Richard, R. A. Walker and J. C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 4451–4469.
- K. P. R. Nair, *J. Mol. Struct.*, 1999, **477**, 251–254.
- D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez and G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, **220**, 234–241.
- K. P. R. Nair, J. Demaison, G. Wlodarczak and I. Merke, *J. Mol. Spectrosc.*, 2006, **237**, 137–142.
- P. Pyykkö, *Mol. Phys.*, 2001, **99**, 1617–1629.
- M. Meyer, W. Stahl and H. Dreizler, *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **151**, 243–259.
- C. H. Townes and B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 782–796.
- S. E. Novick, *J. Mol. Spectrosc.*, 2011, **267**, 13–18.
- V. Jaccarino, J. G. King, R. A. Satten and H. H. Stroke, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1798–1799.
- W. Gordy, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1470–1471.
- K. P. R. Nair, S. Herbers, A. Lesarri and J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.*, 2019, **361**, 1–7.
- H. S. Fry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 1327–1333.
- Y. Nieves-Quinones and D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 15167–15176.
- M. S. Gordon, Q. A. Smith, P. Xu and L. V. Slipchenko, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2013, **64**, 553–578.
- M. S. Gordon, D. G. Fedorov, S. R. Pruitt and L. V. Slipchenko, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 632–672.
- D. Ghosh, D. Kosenkov, V. Vanovschi, C. F. Williams, J. M. Herbert, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, L. V. Slipchenko and A. I. Krylov, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 12739–12754.
- H. D. Rudolph and A. Trinkaus, *Z. Naturforsch.*, 1968, **23a**, 68–76.
- K. P. R. Nair, *et al.*, unpublished.



## ARTICLE

Rotational Spectra and Molecular Structures of Ethylanilines<sup>†</sup>

Juan Wang<sup>a,b</sup>, Sven Herbers<sup>b</sup>, Philipp Buschmann<sup>b</sup>, Kevin Lengsfeld<sup>b</sup>, Jens-Uwe Grabow<sup>b\*</sup>, Gang Feng<sup>a</sup>, Qian Gou<sup>a\*</sup>

*a. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China*

*b. Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, Callinstr. 3A, 30167 Hannover, Germany*

(Dated: Received on November 28, 2019; Accepted on December 23, 2019)

The molecular structures of three ethylanilines, *ortho*-, *meta*- and *para*-ethylaniline, have been obtained by means of Fourier-transform microwave spectroscopy. Rotational spectra of all three molecules display the nuclear quadrupole hyperfine structures arising from the <sup>14</sup>N nucleus. Comparison of the determined structures allows a direct study of the influence of the position of the ethyl substituent on the structure of the amino group communicated through the phenyl ring.

**Key words:** Rotational spectroscopy, Molecular structure, Supersonic expansion, Quadrupole coupling effect

## I. INTRODUCTION

Since Miller first performed the famous experiment showing that amino acids could be synthesized from primordial molecules (methane, ammonia and water) [1], amines have drawn particular attention because they are believed to be important inventory prebiotic molecules [2]. Despite many efforts for an interstellar detection of glycine [3–5], the simplest and most promising amino acid, is not confirmed yet, its discovery in the comet [6] implied that such biomolecules could be formed under certain cosmic condition. Spectroscopic characterization in laboratory and subsequent search in the interstellar medium (ISM) of amines thus provide a crucial clue for the chemical evolution toward complex matters and even lives.

Rotational spectroscopy is the most suitable technique for determination of precise molecular gas phase structures, since the rotational constants of a molecule depend directly on the coordinates and masses of the atoms it comprises. While many regions of the electromagnetic spectrum are used for different purposes in astrophysics, rotational spectroscopy, *i.e.* radio astronomy from cm to the sub-mm wavelength, is one of the most capable techniques for an unambiguous identification of molecular species in the interstellar medium. To our best knowledge, only a few molecules containing an -NH<sub>2</sub> group have been spectroscopically identified in the ISM, including formamide [7–9], methylamine [10–

12], cyanamide [13–15], acetamide [16], aminoacetonitrile [17–19], urea [20], exclusively due to their rotational spectral features.

As far as the nitrogen bearing any other substituted aromatic molecules are concerned, only benzonitrile has been confidently detected in TMC-1 [21]. The rotational spectroscopic investigation on aniline finds the amino group plane being about 37° out-of-plane with respect to the phenyl ring [22]. The spectrum of 4-methylaniline is rather complicated because of the combination of two large amplitude motions: the inversion of the amino group in the presence of internal rotation of the methyl group [23]. Furthermore, nuclear quadrupole coupling of the <sup>14</sup>N (*I*=1) nucleus gives rise to additional splittings. The elongation of -NH<sub>2</sub> with -CH<sub>2</sub> groups in aniline, as in *e.g.* 2-phenylethylamine [24], leads to the variation of charge distribution in the molecule and, consequently, greatly affects the geometric and electronic structure. It was reported that the observation of four conformers, the two most stable conformers present a *gauche* disposition of the alkyl-amine chain and are stabilized by a weak NH- $\pi$  interaction between the amino group and the aromatic ring. The other two conformers show an *anti*-arrangement of the alkyl-amine chain.

Herein, to better understand how an alkyl chain affects the molecular structure and spectral feature of amines, the rotational spectra of three ethylanilines (EA), namely *ortho*- (2-EA), *meta*- (3-EA) and *para*- (4-EA) ethylaniline have been investigated by using broad- and narrow-band pulsed jet Fourier transform microwave techniques supported by *ab initio* calculations.

<sup>†</sup>Part of the special topic on “The International Workshop on Astrochemistry (2019)”.

\*Authors to whom correspondence should be addressed. E-mail: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de, qian.gou@cqu.edu.cn

## II. METHODS

### A. Experiments

The ethylanilines ( $\sim 98\%$ ) are brownish liquids used without further purification. The melting points are between  $-44\text{ }^\circ\text{C}$  and  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , and their boiling points range from  $212.3\text{ }^\circ\text{C}$  to  $217.5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Neon as the carrier gas was passed through a heatable reservoir nozzle ( $70\text{ }^\circ\text{C}$ , General Valve, Series 9, nozzle diameter  $0.5\text{ mm}$ ), in which the EAs were placed, at a backing pressure of  $0.1\text{ MPa}$ , to generate a pulsed supersonic expansion into the measurement chamber. The rotational spectra from  $8\text{ GHz}$  to  $27\text{ GHz}$  were initially recorded using the I/Q-modulation passage acquired coherence (IMPACT) Fourier-transform microwave (FTMW) broad-band spectrometer in Hannover [25] utilizing a dual-path off-axis parabolic reflector antenna system. The nuclear quadrupole coupling splittings and rotational spectra of minor isotopologues in natural abundance were recorded using a coaxially oriented beam-resonator arrangement (COBRA) FTMW spectrometer [26–29]. Due to the expansion of the supersonic jet coaxially along the resonator axis, red- and blue-shifted Doppler components can be observed for each rotational transition. All transitions frequencies are determined from the Doppler components arithmetic mean values. The estimated accuracy of the frequency measurements is better than  $2\text{ kHz}$  and the resolution is better than  $5\text{ kHz}$ .

### B. Theoretical calculations

Geometry optimizations of EAs were carried out by the Gaussian 16 program [30], using the CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method, Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) [31] method with an aug-cc-pVTZ basis set, combined with Grimme's D3 dispersion corrections [32] and the Becke-Johnson damping function BJ [33–35]. Harmonic frequency calculations were executed to estimate the zero-point vibrational energies of the molecules.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Computational results

Two, three, and two stationary points were found to locate on the potential energy surfaces of 2-EA, 3-EA and 4-EA, respectively. The geometries and relative energies ( $\Delta E$  and  $\Delta E_0$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) of theoretically predicted minima of the EAs are shown in FIG. 1. The global minima (I) of all EAs have similar configurations of the ethyl group tilted out of the phenyl ring plane. Plausible conformers having all heavy atoms within the plane lie much higher in energies. Theoretical spectroscopic parameters, including rotational and quadrupole

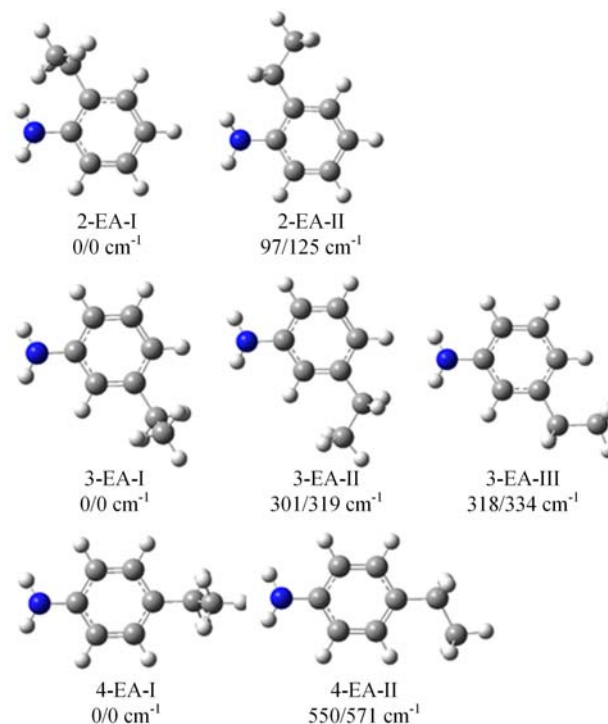


FIG. 1 Optimized geometrical structures and relative energies with or without zero-point corrections of the three EAs.

TABLE I Theoretical spectroscopic parameters (CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ) of the three EAs.

	2-EA		3-EA			4-EA	
	I	II	I	II	III	I	II
$A/\text{MHz}$	2691	2499	2970	2720	3573	4458	4672
$B/\text{MHz}$	1436	1482	1166	1262	1079	956	960
$C/\text{MHz}$	1012	942	899	872	838	846	805
$ \mu_a /\text{D}$	0.8	0.7	0.7	0.4	0.6	1.0	0.6
$ \mu_b /\text{D}$	0.9	1.3	0.8	1.0	0.9	0.0	0.0
$ \mu_c /\text{D}$	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9
$\chi_{aa}/\text{MHz}$	1.44	1.93	2.49	2.26	2.37	2.77	2.46
$(\chi_{bb}-\chi_{cc})/\text{MHz}$	6.48	6.88	6.55	7.00	6.90	7.08	6.80

coupling constants and electric dipole moment components of EAs are reported in Table I.

### B. Experimental results

Spectral searches for the EAs started from broad-band spectra recorded with the IMPACT-FTMW spectrometer. Assignments were carried out by comparing the recorded spectrum with the quantum chemically predicated spectrum. The left part of FIG. 2 shows a panel of the experimental broad-band spectrum, compared to a calculated spectrum from the final fit results of 2-EA with predicted dipole moments. The right



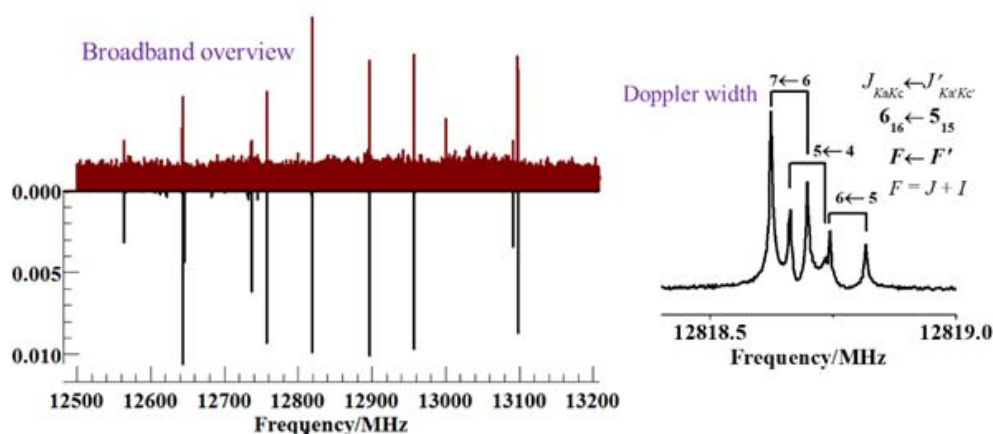


FIG. 2 Left: A section of the broad-band spectrum (red) and simulation (black) by PGOPHER [36]. Right:  $6_{16} \leftarrow 5_{15}$  transition of 2-EA recorded with the narrow-band spectrometer, showing the  $^{14}\text{N}$  quadrupole coupling hyperfine structure.

TABLE II Experimental spectroscopic parameters of 2-EA.

	$A/\text{MHz}$	$B/\text{MHz}$	$C/\text{MHz}$	$D_J/\text{kHz}$	$\sigma^c/\text{kHz}$	$N^d$
Normal <sup>a</sup>	2648.8819(3) <sup>b</sup>	1422.6307(1)	1001.5270(1)	0.085(1)	2.9	449
$^{13}\text{C}1$	2637.453(2)	1422.5693(6)	999.8981(5)	0.054(5)	3.5	51
$^{13}\text{C}2$	2645.648(2)	1421.8062(7)	1000.9963(5)	0.071(5)	3.6	48
$^{13}\text{C}3$	2619.153(2)	1421.3854(6)	996.8001(5)	0.056(5)	3.5	51
$^{13}\text{C}4$	2627.282(5)	1408.5687(8)	991.4919(6)	0.065(6)	3.7	45
$^{13}\text{C}5$	2648.054(2)	1400.6961(8)	990.7325(6)	0.060(6)	2.5	48
$^{13}\text{C}6$	2632.024(5)	1413.9097(8)	994.8414(2)		3.7	48
$^{13}\text{C}7$	2639.160(2)	1408.1592(9)	994.0660(5)	0.059(6)	4.3	48
$^{13}\text{C}8$	2637.362(2)	1392.377(1)	986.9090(6)	0.060(6)	3.0	45
$^{15}\text{N}9$	2594.486(7)	1420.292(1)	992.5485(8)	0.037(8)	2.2	19

<sup>a</sup> Quadrupole coupling constants of the normal species are fitted to be  $\chi_{aa} = -1.306(3)$  MHz,  $\chi_{bb} - \chi_{cc} = 5.9(6)$  MHz, and those of the minor isotopologues are fixed at the same values.

<sup>b</sup> Numbers in parentheses are  $1\sigma$  uncertainties in units of the last significant digit.

<sup>c</sup> Standard deviation of the fit.

<sup>d</sup> Number of lines in the fit.

panel of FIG.1 shows the  $^{14}\text{N}$  quadrupole hyperfine pattern ( $I=1$ ). No internal rotation splittings were observed in any of the rotational spectra of the EAs, plausibly due to the relatively high barrier to internal rotation of the methyl rotors. Rotational transitions were fitted using the Pickett's SPFIT program [37] with the Watson's S-reduced Hamiltonian in the  $I^r$  representation [38]. The determined spectroscopic constants of all three EAs are reported in the first line of Tables II–IV, and the detailed information of fitted parameters are presented in supplementary materials. Comparing the experimental rotational constants (Tables II–IV) with theoretical ones (Table I), the conformational assignments are straightforward to the three global minima.

After empirical scaling of rotational constants as observed for the normal species, the spectra of the mono-substituted  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  isotopologues were readily found, measured, and assigned in natural abundance; the determined rotational constants are also reported

in Tables II–IV. All the measured transition lines are available in supplementary materials.

### C. Molecular structures

By employing Kraitchman's equation [39], the  $r_s$  coordinates with their Costain-errors are calculated. The  $r_s$ -structures of the EAs are visualized as foreground spheres in FIG. 3 along with atomic numbering and the inertia principal axes. From the  $r_s$  coordinates, the bond lengths of the backbone and the orientations of the ethyl group (the dihedral angles) were derived using the program KRA [40] and compiled in Table V, where the equilibrium structures ( $r_e$ ) are also given for comparison. In order to obtain the effective structure of EAs, the partial  $r_0$  structures were reproduced by a least-squares fit taking all sets of rotational constants into account using the STRFIT program [41].

The  $r_s$  C–N bond gets longer with the ethyl group

TABLE III Experimental spectroscopic parameters of 3-EA.

	$A/\text{MHz}$	$B/\text{MHz}$	$C/\text{MHz}$	$D_J/\text{kHz}$	$\sigma/\text{kHz}$	$N$
Normal <sup>a</sup>	2929.5249(5)	1155.9306(5)	889.7693(3)	0.187(3)	2.4	198
<sup>13</sup> C1	2925.655(9)	1150.039(1)	885.9379(7)	0.118(5)	4.5	30
<sup>13</sup> C2	2915.883(4)	1155.7056(5)	888.5940(5)	0.096(4)	4.3	39
<sup>13</sup> C3	2927.559(4)	1153.8271(5)	888.7026(5)	0.114(5)	4.4	36
<sup>13</sup> C4	2894.800(4)	1155.1235(5)	886.1266(5)	0.103(5)	5.2	39
<sup>13</sup> C5	2874.431(4)	1154.2732(4)	883.7003(5)	0.103(5)	4.2	54
<sup>13</sup> C6	2916.189(5)	1147.3631(7)	883.6053(6)	0.103(5)	4.9	30
<sup>13</sup> C7	2921.895(5)	1141.7361(7)	881.6705(6)	0.124(5)	3.4	30
<sup>13</sup> C8	2913.578(5)	1131.3284(7)	875.2995(6)	0.108(5)	4.5	30
<sup>15</sup> N9	2895.449(8)	1139.507(1)	876.946(1)	0.115(9)	5.4	11

<sup>a</sup> Quadrupole coupling constants of the normal species are fitted to be  $\chi_{aa}=2.26(1)$  MHz,  $\chi_{bb}-\chi_{cc}=5.84(2)$  MHz, and those of the minor isotopologues are fixed at the same values.

TABLE IV Experimental spectroscopic parameters of 4-EA.

	$A/\text{MHz}$	$B/\text{MHz}$	$C/\text{MHz}$	$D_J/\text{kHz}$	$\sigma/\text{kHz}$	$N$
Normal <sup>a</sup>	4383.6799(8)	947.6681(7)	838.5663(7)	0.043(3)	2.6	145
<sup>13</sup> C1	4383.2835(7)	941.8557(4)	834.0264(4)	0.037(4)	3.9	63
<sup>13</sup> C2	4329.6443(7)	945.4989(4)	834.8748(4)	0.035(4)	3.6	63
<sup>13</sup> C3	4327.8943(7)	947.4767(4)	836.5074(5)	0.032(5)	4.3	63
<sup>13</sup> C4	4379.0176(7)	945.8031(4)	837.2735(4)	0.031(4)	4.6	63
<sup>13</sup> C7	4373.6074(7)	936.4880(4)	830.1529(4)	0.038(4)	4.4	63
<sup>13</sup> C8	4358.0379(8)	928.5107(4)	824.4438(5)	0.050(5)	4.2	57
<sup>15</sup> N9	4380.562(1)	929.8210(4)	824.6747(4)	0.039(2)	4.3	37

<sup>a</sup> Quadrupole coupling constants of the normal species are fitted to be  $\chi_{aa}=2.00(1)$  MHz,  $\chi_{bb}-\chi_{cc}=6.00(2)$  MHz, and those of the minor isotopologues are fixed at the same values.

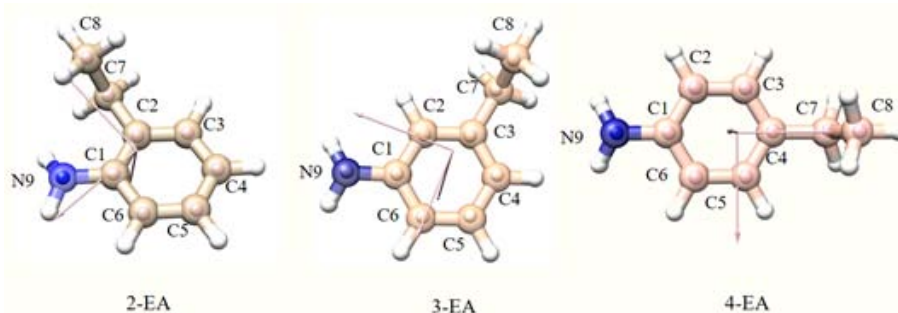


FIG. 3 CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ calculated geometry, atom numbering and the principal axes of inertia of the three EAs. The experimental  $r_s$  position of the isotopically substituted atoms (blue spheres) is included for comparison with the CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ calculated structure (background).

moving from *ortho*- to *meta*- and *para*- position, meanwhile the C7 atom is not completely in the plane of benzene ring with the dihedral angle  $\angle(C7-Plen)$  about  $178^\circ$ , while the ethyl groups dihedral angles  $[\angle(C\beta C\alpha C7C8)]$  is trending to be perpendicular to benzene ring (from  $75.6^\circ$  to  $91.3^\circ$ ). The striking differences of 2-EA, compared to the other EAs, can be explained by intramolecular hydrogen bond interaction between N and C–H, as indicated from the independent gradient

model (IGManalysis [42]) presenting in an no-covalent interaction (NCI) plot, which is graphically reported in FIG. 4. The 3D isosurface between the amino and ethyl fragments in all EAs can be identified and quantified from the absolute net electron density gradient attenuation. Two small and sharp spikes (in red), only presenting in the gradient analytical plot of 2-EA, denote the hydrogen bond intramolecular interaction between the amino and ethyl group.

TABLE V The  $r_s$ ,  $r_0$  and the  $r_e$ -structure (CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ) of the three EAs.

	2-EA			3-EA			4-EA		
	$r_s$	$r_0$	$r_e$	$r_s$	$r_0$	$r_e$	$r_s$	$r_0$	$r_e$
$r(\text{C1C2})/\text{\AA}$	1.378(8)	1.413(4)	1.401	1.478(13)	1.395(12)	1.392	1.408(2)	1.404(4)	1.391
$r(\text{C2C3})/\text{\AA}$	1.390(4)	1.401(5)	1.387	1.300(62)	1.398(12)	1.386	1.365(7)	1.388(3)	1.382
$r(\text{C3C4})/\text{\AA}$	1.408(6)	1.390(5)	1.384	1.470(88)	1.401(10)	1.389	1.394(43)	1.399(5)	1.388
$r(\text{C4C5})/\text{\AA}$	1.373(4)	1.405(6)	1.384	1.402(4)	1.393(8)	1.384	1.444(44)	1.405(5)	1.388
$r(\text{C5C6})/\text{\AA}$	1.429(2)	1.387(6)	1.381	1.402(2)	1.397(9)	1.382	1.365(7)	1.388(5)	1.382
$r(\text{C6C1})/\text{\AA}$	1.438(2)	1.403(3)	1.392	1.391(4)	1.404(9)	1.392	1.408(2)	1.388(3)	1.391
$r(\text{C}\alpha\text{C7})/\text{\AA}$	1.541(4)	1.506(3)	1.503	1.507(22)	1.509(5)	1.504	1.527(2)	1.506(3)	1.503
$r(\text{C7C8})/\text{\AA}$	1.547(3)	1.538(4)	1.528	1.554(3)	1.530(11)	1.527	1.551(3)	1.533(8)	1.527
$r(\text{C1N9})/\text{\AA}$	1.378(12)	1.400(4)	1.394	1.398(3)	1.400(5)	1.391	1.393(2)	1.402(3)	1.394
$\angle(\text{C}\alpha\text{C7C8})^a/(\text{\circ})$	119.1(8)	112.7(6)	113.1	111.4(5)	112.0(1.0)	112.3	112.4(3)	112.5(7)	112.7
$\angle(\text{C7-Ben})^b/(\text{\circ})$	177.6(1.2)	177.8(8)	178.0	177.8(8)	177.8(1.4)	177.7	175.5(4)	177.5(8)	177.8
$\angle(\text{C}\beta\text{C}\alpha\text{C7C8})^c/(\text{\circ})$	75.59(82)	76.5(4)	76.4	87.37(93)	88.9(1.1)	88.9	91.3(1.7)	88.3(9)	89.2

<sup>a</sup>  $\alpha$  is the C connected to the ethyl group.

<sup>b</sup> The dihedral angle of C7 with respect to the phenyl ring.

<sup>c</sup> The dihedral angle of ethyl group with respect to the phenyl ring,  $\beta$  is the C next to the  $\alpha$ .

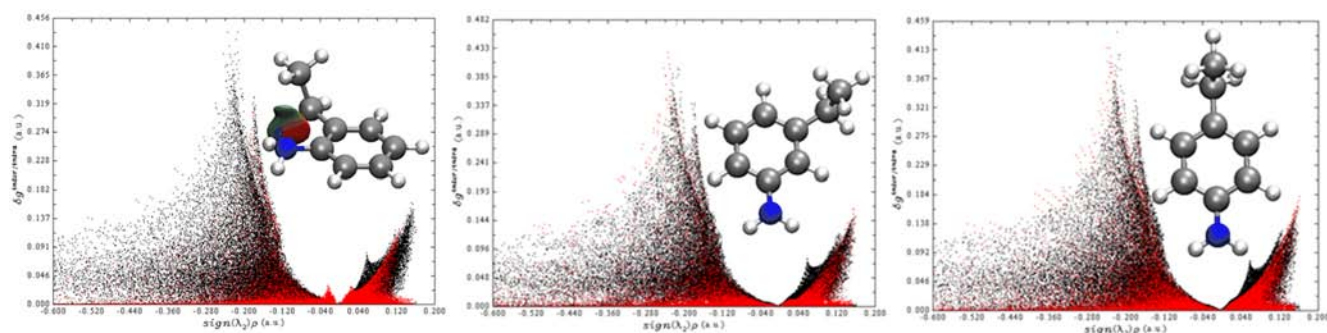


FIG. 4 The independent gradient model (IGM) analysis of 2-EA, showing the weak hydrogen bond interaction between amino group and ethyl group. The IGM function to plot those pictures:  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ ,  $\rho$  represents the electron density and  $\lambda_2$  signifies the second eigenvalue of the electron density Hessian matrix.

#### IV. CONCLUSION

Rotational spectra of the normal species and minor isotopologues species of 2-EA, 3-EA and 4-EA have been investigated, which allow determinations of their accurate molecular structures. The experimental structures evidence that the ethyl group is tilted out of the benzene ring plane of 2-EA, assuming dihedral angles of  $\angle(\text{C7-Ben})=178^\circ$  and  $\angle\text{C}\beta\text{C}\alpha\text{C7C8}=75.6(8)^\circ$ , while its orientation is about  $90^\circ$  in 3-EA and 4-EA, *i.e.* almost perpendicular to the benzene ring plane. The spectra were readily fitted to a Watson  $S$ -reduced Hamiltonian in the  $I^r$  representation with no indication of  $-\text{CH}_3$  internal rotation or the presence of other significantly populated conformers in the supersonic jet.

**Supplementary materials:** All experimental frequency of rotational transitions are listed in the Supplementary materials, including parent species and all

mono-substituted isotopologues of three ethylanilines.

#### V. ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Chongqing University under the Program of the Foundation of 100 Young, the Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.2018CDQYHG0009), the National Natural Science Foundation of China (No.21703021 and No.U1931104), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (No.cstc2017jcyjAX0068 and No.cstc2018jcyjAX0050), and Venture & Innovation Support Program for Chongqing Oversea Returns (No.cx2018064). Juan Wang also thanks the China Scholarship Council (CSC) for the financial support. The Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) and the Land Niedersachsen aided the work in Hannover.

- [1] S. L. Miller, *Science* **117**, 528 (1953).
- [2] D. P. Glavin, J. P. D. Workin, and S. A. Sandford, *Meteoritics Planetary Science* **43**, 399 (2008).
- [3] J. M. Hollis, L. E. Snyder, R. D. Suenram, and F. J. Lovas, *Astrophys. J.* **241**, 1001 (1980).
- [4] F. Combes, N. Q-Rieu, and G. Wlodarczak, *Astrophys. J.* **308**, 618 (1996).
- [5] L. E. Snyder, *Origins Life Evol. B* **27**, 115 (1997).
- [6] L. E. Snyder, F. J. Lovas, J. M. Hollis, D. N. Friedel, P. R. Jewell, A. Remijan, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, and S. F. Dyubko, *Astrophys. J.* **619**, 914 (2005).
- [7] D. R. Johnson, F. J. Lovas, and W. H. Kirchhoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 1011 (1972).
- [8] S. Blanco, J. C. López, A. Lesarri, and J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12111 (2006).
- [9] R. A. Motiyenko, B. Tercero, J. Cernicharo, and L. Margulès, *Astron. Astrophys.* **548**, A71 (2012).
- [10] N. Ohashi, K. Takagi, J. Hougen, W. B. Olson, and W. J. Lafferty, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 443 (1987).
- [11] R. A. Motiyenko, V. V. Ilyushin, B. J. Drouin, S. Yu, and L. Margulès, *Astron. Astrophys.* **563**, A137 (2014).
- [12] D. P. Glavin, J. P. Dworkin, and S. A. Sandford, *Meteoritics Planetary Science* **43**, 399 (2008).
- [13] J. K. Tyler, L. F. Thomas, and J. Sheridan, *Proc. Chem. Soc.* **12**, 250 (1959).
- [14] W. G. Read, E. A. Cohen, and H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **115**, 316 (1986).
- [15] M. Birk, M. Winnemisser, and E. A. Cohen, *J. Mol. Spectrosc.* **159**, 69 (1993).
- [16] J. M. Hollis, F. J. Lovas, A. J. Remijan, P. R. Jewell, V. V. Ilyushin, and I. Kleiner, *Astrophys. J.* **643**, L25 (2006).
- [17] Y. Motoki, Y. Tsunoda, H. Ozeki, and K. Kobayashi, *Astrophys. J. Suppl. S.* **209**, 23 (2013).
- [18] L. Kolesniková, E. R. Alonso, S. Mata, and J. L. Alonso, *Astrophys. J. Suppl. S.* **229**, 26 (2017).
- [19] C. D. Esposti, L. Dore, M. Melosso, K. Kobayashi, C. Fujita, and H. Ozeki, *Astrophys. J. Suppl. S.* **230**, 26 (2017).
- [20] A. J. Remijan, L. E. Snyder, B. A. McGuire, H. L. Kuo, L. W. Looney, D. N. Friedel, G. Y. Golubiatnikov, F. J. Lovas, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, S. F. Dyubko, B. J. McCall, and J. M. Hollis, *Astrophys. J.* **783**, 77 (2014).
- [21] B. A. McGuire, A. M. Burkhardt, S. Kalenskii, C. N. Shingledecker, A. J. Remijan, E. Herbst, and M. C. McCarthy, *Science* **359**, 202 (2018).
- [22] D. G. Lister, J. K. Tyler, J. H. Hog, and N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.* **23**, 253 (1974).
- [23] A. Hellweg, *Chem. Phys.* **344**, 281 (2008).
- [24] J. C. Lopez, V. Cortijo, S. Blanco, and J. L. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 4521 (2007).
- [25] M. K. Jahn, D. A. Dewald, D. Wachsmuth, J. U. Grabow, and S. C. Mehrotra, *J. Mol. Spectrosc.* **280**, 54 (2012).
- [26] J. U. Grabow and W. Stahl, *Z. Naturforsch. A. Phys. Sci.* **45a**, 1043 (1990).
- [27] J. U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrument* **67**, 4072 (1996).
- [28] J. U. Grabow, *Habilitationschrift*, Hannover University, (1994).
- [29] M. Schnell, D. Banser, and J. U. Grabow, *Rev. Sci. Instruments* **75**, 2111 (2004).
- [30] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. B-EArapark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Wallingford CT: Gaussian, Inc., (2016).
- [31] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [32] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [33] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **122**, 154104 (2005).
- [34] E. R. Johnson and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **123**, 024101 (2005).
- [35] E. R. Johnson and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **124**, 174104 (2006).
- [36] C. M. Western, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **186**, 221(2016).
- [37] H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* **148**, 371 (1991).
- [38] J. K. G. Watson, *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6, J. R. Durig Ed., New York/Amsterdam: Elsevier, 1–89 (1977).
- [39] J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17 (1953).
- [40] Z. Kisiel, *Spectroscopy from Space*, J. Demaison, K. Sarka, E. A. Cohen, Edn., Dordrecht: Springer, 91 (2001).
- [41] Z. Kisiel, PROSPE-Programs for Rotational Spectroscopy, <http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
- [42] C. Lefebvre, G. Rubez, H. Khartabil, J. C. Boisson, J. Contreras-García, and E. Hénon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 17928 (2017).

## Literatur

- [1] R. Cornet, G. Winnewisser, „A precise study of the rotational spectrum of formaldehyde  $\text{H}_2^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1980**, *80*, 438–452, DOI 10.1016/0022-2852(80)90154-X.
- [2] D. T. Davies, R. J. Richards, M. C. L. Gerry, „Microwave spectra of the ground vibrational state of formaldehyde substituted with  $^{17}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1980**, *80*, 307–319, DOI 10.1016/0022-2852(80)90143-5.
- [3] H. S. P. Müller, R. Gendriesch, L. Margulès, F. Lewen, G. Winnewisser, R. Bocquet, J. Demaison, U. Wötzel, H. Mäder, „Spectroscopy of the formaldehyde isotopomer  $\text{H}_2^{13}\text{CO}$  in the microwave to terahertz region“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 3401–3404, DOI 10.1039/b002819n.
- [4] O. Zakharenko, R. A. Motiyenko, L. Margulès, T. R. Huet, „Terahertz spectroscopy of deuterated formaldehyde using a frequency multiplication chain“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2015**, *317*, 41–46, DOI 10.1016/j.jms.2015.09.005.
- [5] H. S. Müller, F. Lewen, „Submillimeter spectroscopy of  $\text{H}_2\text{C}^{17}\text{O}$  and a revisit of the rotational spectra of  $\text{H}_2\text{C}^{18}\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{C}^{16}\text{O}$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *331*, 28–33, DOI 10.1016/j.jms.2016.10.004.
- [6] J. Vogt, B. Mez-Starck, N. Vogt, W. Hutter, „mogadoc—a database for gasphase molecular spectroscopy and structure“, *Journal of Molecular Structure* **1999**, *485-486*, 249–254, DOI 10.1016/S0022-2860(99)00046-0.
- [7] E. Penocchio, M. Piccardo, V. Barone, „Semiexperimental Equilibrium Structures for Building Blocks of Organic and Biological Molecules: The B2PLYP Route“, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 4689–4707, DOI 10.1021/acs.jctc.5b00622.
- [8] M. Piccardo, E. Penocchio, C. Puzzarini, M. Biczysko, V. Barone, „Semi-Experimental Equilibrium Structure Determinations by Employing B3LYP/SNSD Anharmonic Force Fields: Validation and Application to Semirigid Organic Molecules“, *Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 2058–2082, DOI 10.1021/jp511432m.

- [9] C. H. Townes, B. P. Dailey, „Determination of Electronic Structure of Molecules from Nuclear Quadrupole Effects“, *Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 782–796, DOI 10.1063/1.1747400.
- [10] A. Tkatchenko, M. Scheffler, „Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data“, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 073005, DOI 10.1103/PhysRevLett.102.073005.
- [11] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, „A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu“, *Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104, DOI 10.1063/1.3382344.
- [12] D. G. A. Smith, L. A. Burns, K. Patkowski, C. D. Sherrill, „Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory“, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2197–2203, DOI 10.1021/acs.jpcllett.6b00780.
- [13] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, „Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory“, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465, DOI 10.1002/jcc.21759.
- [14] N. A. Seifert, I. A. Finneran, C. Perez, D. P. Zaleski, J. L. Neill, A. L. Steber, R. D. Suenram, A. Lesarri, S. T. Shipman, B. H. Pate, „AUTOFIT, an automated fitting tool for broadband rotational spectra, and applications to 1-hexanal“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2015**, *312*, 13–21, DOI 10.1016/j.jms.2015.02.003.
- [15] D. Licari, N. Tasinato, L. Spada, C. Puzzarini, V. Barone, „VMS-ROT: A New Module of the Virtual Multifrequency Spectrometer for Simulation, Interpretation, and Fitting of Rotational Spectra“, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 4382–4396, DOI 10.1021/acs.jctc.7b00533.
- [16] C. M. Western, „PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra“, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2017**, *186*, 221–242, DOI 10.1016/j.jqsrt.2016.04.010.
- [17] P. B. Carroll, K. L. K. Lee, M. C. McCarthy, „A high speed fitting program for rotational spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *379*, 111467, DOI 10.1016/j.jms.2021.111467.
- [18] J. D. Kemp, K. S. Pitzer, „Hindered Rotation of the Methyl Groups in Ethane“, *Journal of Chemical Physics* **1936**, *4*, 749–749, DOI 10.1063/1.1749784.

- [19] J. D. Kemp, K. S. Pitzer, „The Entropy of Ethane and the Third Law of Thermodynamics. Hindered Rotation of Methyl Groups“, *Journal of the American Chemical Society* **1937**, *59*, 276–279, DOI 10.1021/ja01281a014.
- [20] C. E. Cleeton, N. H. Williams, „Electromagnetic Waves of 1.1 cm Wave-Length and the Absorption Spectrum of Ammonia“, *Physical Review* **1934**, *45*, 234–237, DOI 10.1103/PhysRev.45.234.
- [21] B. Bleaney, R. P. Penrose, „Ammonia Spectrum in the 1 cm. Wave-length Region“, *Nature* **1946**, *157*, 339–340, DOI 10.1038/157339c0.
- [22] W. E. Good, „The Inversion Spectrum of Ammonia“, *Physical Review* **1946**, *70*, 213–218, DOI 10.1103/PhysRev.70.213.
- [23] J. T. Massey, D. R. Bianco, „The Microwave Spectrum of Hydrogen Peroxide“, *Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 442–448, DOI 10.1063/1.1740088.
- [24] J. T. Massey, R. W. Hart, „Effect of a High cis-Barrier on the Microwave Spectrum of Hydrogen Peroxide“, *Journal of Chemical Physics* **1955**, *23*, 942–946, DOI 10.1063/1.1742152.
- [25] W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave molecular spectra*, 3rd ed, Wiley, New York, **1984**, 929 S.
- [26] D. G. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen, *Internal rotation and inversion: an introduction to large amplitude motions in molecules*, Academic Press, London ; New York, **1978**, 246 S.
- [27] W. Zeil, „James E. Wollrab: Rotational Spectra and Molecular Structure.“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1968**, *72*, 734–735, DOI <https://doi.org/10.1002/bbpc.19680720620>.
- [28] C. C. Lin, J. D. Swalen, „Internal Rotation and Microwave Spectroscopy“, *Reviews of Modern Physics* **1959**, *31*, 841–892, DOI 10.1103/RevModPhys.31.841.
- [29] I. Kleiner, „Asymmetric-top molecules containing one methyl-like internal rotor: Methods and codes for fitting and predicting spectra“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *260*, 1–18, DOI 10.1016/j.jms.2009.12.011.
- [30] H. V. L. Nguyen, I. Kleiner, „Understanding (coupled) large amplitude motions: the interplay of microwave spectroscopy, spectral modeling, and quantum chemistry“, *Physical Sciences Reviews* **2020**, DOI 10.1515/psr-2020-0037.
- [31] K. S. Pitzer, „Potential energies for rotation about single bonds“, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *10*, 66–73, DOI 10.1039/DF9511000066.

- [32] D. R. Lide, „Internal Barrier in Ethane“, *Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 1426–1427, DOI 10.1063/1.1744745.
- [33] Y. Mo, „A Critical Analysis on the Rotation Barriers in Butane“, *The Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 2733–2736, DOI 10.1021/jo1001164.
- [34] H. D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendung, „Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des Toluols“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1967**, *22*, 940–944, DOI 10.1515/zna-1967-0613.
- [35] E. Tannenbaum, R. D. Johnson, R. J. Myers, W. D. Gwinn, „Microwave Spectrum and Barrier to Internal Rotation of Nitromethane“, *Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 949–949, DOI 10.1063/1.1740230.
- [36] G. Wlodarczak, D. Boucher, R. Bocquet, J. Demaison, „The microwave and sub-millimeter-wave spectrum of methyl chloride“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1986**, *116*, 251–255, DOI [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90266-3](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90266-3).
- [37] D. R. Herschbach, „Calculation of Energy Levels for Internal Torsion and Over-All Rotation. III“, *Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 91–108, DOI 10.1063/1.1730343.
- [38] H. M. Pickett, „The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1991**, *148*, 371–377, DOI 10.1016/0022-2852(91)90393-0.
- [39] W. Majewski, J. Pfanstiel, D. Plusquellic, D. Pratt, *High Resolution Optical Spectroscopy in the UV*, ed. by A.B. Myers and T.R. Rizzo, Wiley & Sons, New York, NY, **1995**.
- [40] D. F. Plusquellic, R. D. Suenram, B. Maté, J. O. Jensen, A. C. Samuels, „The conformational structures and dipole moments of ethyl sulfide in the gas phase“, *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 3057–3067, DOI 10.1063/1.1385527.
- [41] R. J. Lavrich, D. F. Plusquellic, R. D. Suenram, G. T. Fraser, A. R. H. Walker, M. J. Tubergen, „Experimental studies of peptide bonds: Identification of the C7eq conformation of the alanine dipeptide analog N-acetyl-alanine N'-methylamide from torsion-rotation interactions“, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, Publisher: American Institute of Physics, 1253–1265, DOI 10.1063/1.1528898.



- [42] J. T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid, „Selection Rules and Intensity Calculations for a  $C_s$  Asymmetric Top Molecule Containing a Methyl Group Internal Rotor“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1994**, *163*, 559–586, DOI 10.1006/jmsp.1994.1047.
- [43] I. Kleiner, J. T. Hougen, „Rho-axis-method Hamiltonian for molecules having one methyl rotor and  $C_1$  point-group symmetry at equilibrium“, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 5505–5509, DOI 10.1063/1.1599354.
- [44] R. J. Lavrich, A. R. Hight Walker, D. F. Plusquellic, I. Kleiner, R. D. Suenram, J. T. Hougen, G. T. Fraser, „Conformational analysis of the jet-cooled peptide mimetic ethylacetamidoacetate from torsion-rotation spectra“, *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 5497–5504, DOI 10.1063/1.1599353.
- [45] H. M. Pickett, „Theoretical studies of internal rotation for an asymmetric top“, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 6732–6735, DOI 10.1063/1.474916.
- [46] D. T. Petkie, T. M. Goyette, P. Helminger, H. M. Pickett, F. C. De Lucia, „The Energy Levels of the  $\nu_5/2\nu_9$  Dyad of HNO<sub>3</sub> from Millimeter and Submillimeter Rotational Spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2001**, *208*, 121–135, DOI 10.1006/jmsp.2001.8367.
- [47] V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczókowski, H. Mäder, J. T. Hougen, „A new torsion–rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: Application to the microwave spectrum of toluene“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *259*, 26–38, DOI 10.1016/j.jms.2009.10.005.
- [48] V. Ilyushin, „Millimeter wave spectrum of nitromethane“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *345*, 64–69, DOI 10.1016/j.jms.2017.12.005.
- [49] A. Belloche, A. A. Meshcheryakov, R. T. Garrod, V. V. Ilyushin, E. A. Alekseev, R. A. Motiyenko, L. Margulès, H. S. P. Müller, K. M. Menten, „Rotational spectroscopy, tentative interstellar detection, and chemical modeling of N-methylformamide“, *Astronomy and Astrophysics* **2017**, *601*, A49, DOI 10.1051/0004-6361/201629724.
- [50] R. C. Woods, „A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1966**, *21*, 4–24, DOI 10.1016/0022-2852(66)90117-2.
- [51] R. C. Woods, „A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy: Part II. The n-top problem“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1967**, *22*, 49–59, DOI 10.1016/0022-2852(67)90147-6.

- [52] H. Hartwig, H. Dreizler, „The Microwave Spectrum of trans-2,3-Dimethyloxirane in Torsional Excited States“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1996**, *51*, 923–932, DOI 10.1515/zna-1996-0807.
- [53] P. Groner, „Effective rotational Hamiltonian for molecules with two periodic large-amplitude motions“, *Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 4483–4498, DOI 10.1063/1.474810.
- [54] P. Groner, „Effective rotational Hamiltonian for molecules with internal rotors: Principles, theory, applications and experiences“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *278*, 52–67, DOI 10.1016/j.jms.2012.06.006.
- [55] H. Hartwig, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **1995**.
- [56] D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez, G. Włodarczak, „Internal rotation and chlorine nuclear quadrupole coupling of o-chlorotoluene studied by microwave spectroscopy and ab initio calculations“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2003**, *220*, 234–241, DOI 10.1016/S0022-2852(03)00125-5.
- [57] Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, E. Białkowska-Jaworska, S. B. Charnley, „The millimeter wave rotational spectrum of pyruvic acid“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2007**, *241*, 220–229, DOI 10.1016/j.jms.2006.12.011.
- [58] A. Kraśnicki, L. Pszczółkowski, Z. Kisiel, „Analysis of the rotational spectrum of pyruvonitrile up to 324GHz“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *260*, 57–65, DOI 10.1016/j.jms.2009.12.005.
- [59] P. Groner, „Experimental two-dimensional torsional potential function for the methyl internal rotors in acetone“, *Journal of Molecular Structure* **2000**, *550-551*, 473–479, DOI 10.1016/S0022-2860(00)00507-X.
- [60] V. Ilyushin, I. Armieieva, O. Dorovskaya, I. Krapivin, E. Alekseev, M. Tudorie, R. A. Motienko, L. Margulès, O. Pirali, E. S. Bekhtereva, S. Bauerecker, C. Maul, C. Sydow, B. J. Drouin, „The torsional fundamental band and high-J rotational spectra of the ground, first and second excited torsional states of acetone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2019**, *363*, 111169, DOI 10.1016/j.jms.2019.06.008.
- [61] Y. Zhao, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, „Ketone physics – structure, conformations, and dynamics of methyl isobutyl ketone explored by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations“, *Chemical Physics Letters* **2012**, *545*, 9–13, DOI 10.1016/j.cplett.2012.07.009.

- [62] G. S. Grubbs, P. Groner, S. E. Novick, S. A. Cooke, „Methyl group internal rotation and the choice of Hamiltonian for the rotational spectrum of 1,1-difluoroacetone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *280*, 21–26, DOI 10.1016/j.jms.2012.07.004.
- [63] G. S. Grubbs, S. A. Cooke, „Structure and Barrier to Methyl Group Internal Rotation for (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> and Its Isomer *n*-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub> (HFE-7100)“, *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 1086–1091, DOI 10.1021/jp110390y.
- [64] S. Samdal, H. Møllendal, J.-C. Guillemin, „Microwave Spectra and Barriers to Internal Rotation of *Z* - and *E* -1-Propenyl Isocyanide“, *Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 8833–8839, DOI 10.1021/jp304227u.
- [65] V. Ilyushin, E. Alekseev, J. Demaison, I. Kleiner, „The ground and first excited torsional states of methyl carbamate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2006**, *240*, 127–132, DOI 10.1016/j.jms.2006.09.008.
- [66] P. Groner, M. Winnewisser, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, E. Herbst, K. V. L. N. Sastry, „The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of Methyl Carbamate [CH<sub>3</sub>OC(:O)NH<sub>2</sub>]“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **2007**, *169*, 28–36, DOI 10.1086/511133.
- [67] K. G. Lengsfeld, P. Buschmann, F. Dohrmann, J.-U. Grabow, „A prochiral precursor in space? Accurate laboratory characterization of acetylacetylene in the cm-wave region“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *377*, 111441, DOI 10.1016/j.jms.2021.111441.
- [68] A. Maeda, I. R. Medvedev, F. C. De Lucia, E. Herbst, P. Groner, „The Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectrum of <sup>13</sup>C<sub>1</sub>-Methyl Formate (H<sup>13</sup>COOCH<sub>3</sub>) in the Ground State“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **2008**, *175*, 138–146, DOI 10.1086/523303.
- [69] I. Haykal, M. Carvajal, B. Tercero, I. Kleiner, A. López, J. Cernicharo, R. A. Motiyenko, T. R. Huet, J. C. Guillemin, L. Margulès, „THz spectroscopy and first ISM detection of excited torsional states of <sup>13</sup>C-methyl formate“, *Astronomy and Astrophysics* **2014**, *568*, A58, DOI 10.1051/0004-6361/201322937.
- [70] L. B. Favero, L. Evangelisti, B. Velino, W. Caminati, „Morphing the Internal Dynamics of Acetylacetone by CH<sub>3</sub> → CF<sub>3</sub> Substitutions. The Rotational Spectrum of Trifluoroacetylacetone“, *Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118*, 4243–4248, DOI 10.1021/jp5005727.

- [71] P. Groner, C. W. Gillies, J. Z. Gillies, Y. Zhang, E. Block, „Microwave structural studies of organoselenium compounds 1. Microwave spectra, molecular structure, and methyl barrier to internal rotation of dimethyl diselenide“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2004**, *226*, 169–181, DOI 10.1016/j.jms.2004.04.001.
- [72] L. B. Favero, L. Evangelisti, G. Feng, L. Spada, W. Caminati, „Conformation and internal motions of dimethyl sulfate: A microwave spectroscopy study“, *Chemical Physics Letters* **2011**, *517*, 139–143, DOI 10.1016/j.cplett.2011.10.021.
- [73] F. J. Lovas, D. F. Plusquellic, S. L. W. Weaver, B. A. McGuire, G. A. Blake, „Organic Compounds in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> Family: Microwave Spectrum of *cis-cis*-Dimethyl Carbonate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**.
- [74] L. Kolesníková, J. L. Alonso, C. Bermúdez, E. R. Alonso, B. Tercero, J. Cernicharo, J.-C. Guillemin, „The millimeter wave spectrum of methyl cyanate: a laboratory study and astronomical search in space“, *Astronomy and Astrophysics* **2016**, *591*, A75, DOI 10.1051/0004-6361/201628140.
- [75] T. Sakaizumi, M. Namikawa, O. Ohashi, „Microwave spectrum: Barrier to the internal rotation of the methyl group of methyl cyanate and its molecular structure“, *Journal of Molecular Structure* **1995**, *345*, 189–195, DOI 10.1016/0022-2860(94)08407-9.
- [76] I. A. Finneran, S. T. Shipman, S. L. Widicus Weaver, „Rotational spectroscopy of 2-methylfuran from 8.7 to 960GHz“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *280*, 27–33, DOI 10.1016/j.jms.2012.06.005.
- [77] W. Li, A. Vigorito, C. Calabrese, L. Evangelisti, L. B. Favero, A. Maris, S. Melandri, „The microwave spectroscopy study of 1,2-dimethoxyethane“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *337*, 3–8, DOI 10.1016/j.jms.2017.02.015.
- [78] A. Vigorito, L. Paoloni, C. Calabrese, L. Evangelisti, L. B. Favero, S. Melandri, A. Maris, „Structure and dynamics of cyclic amides: The rotational spectrum of 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *342*, 38–44, DOI 10.1016/j.jms.2017.04.014.
- [79] N. C. Craig, P. Groner, A. R. Conrad, R. Gurusinghe, M. J. Tubergen, „Microwave spectra for the three <sup>13</sup>C<sub>1</sub> isotopologues of propene and new rotational constants for propene and its <sup>13</sup>C<sub>1</sub> isotopologues“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2016**, *328*, 1–6, DOI 10.1016/j.jms.2016.07.002.

- [80] G. Wlodarczak, J. Demaison, N. Heineking, A. Csaszar, „The Rotational Spectrum of Propene: Internal Rotation Analysis and ab Initio and Experimental Centrifugal Distortion Constants“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1994**, *167*, 239–247, DOI 10.1006/jmsp.1994.1231.
- [81] H. V. L. Nguyen, H. Mouhib, W. Stahl, I. Kleiner, „The microwave spectrum of allyl acetate“, *Molecular Physics* **2010**, *108*, 763–770, DOI 10.1080/00268971003645354.
- [82] S. Bell, P. Groner, G. A. Guirgis, J. R. Durig, „Far-Infrared Spectrum, ab Initio, and DFT Calculations and Two-Dimensional Torsional Potential Function of Dimethylallene (3-Methyl-1,2-butadiene)“, *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 514–520, DOI 10.1021/jp993376b.
- [83] O. Zingsheim, H. S. Müller, F. Lewen, J. K. Jørgensen, S. Schlemmer, „Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of propanal“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *342*, 125–131, DOI 10.1016/j.jms.2017.07.008.
- [84] J. Randeil, A. P. Cox, H. Dreizier, „Gauche Propanal: Microwave Spectrum and Methyl Barrier“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1987**, *42*, 957–962, DOI 10.1515/zna-1987-0908.
- [85] U. Fuchs, G. Winnewisser, P. Groner, F. C. De Lucia, E. Herbst, „*trans*-Ethyl Methyl Ether: Assignments and Predictions up to 400 GHz for the Vibrational–Torsional Ground State“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **2003**, *144*, 277–286, DOI 10.1086/345100.
- [86] K. Kobayashi, Y. Sakai, S. Tsunekawa, T. Miyamoto, M. Fujitake, N. Ohashi, „Reanalysis of the ground and three torsional excited states of *trans*-ethyl methyl ether by using an IAM-like tunneling matrix formalism“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2016**, *321*, 63–77, DOI 10.1016/j.jms.2016.02.002.
- [87] L. Kolesníková, B. Tercero, E. R. Alonso, J.-C. Guillemin, J. Cernicharo, J. L. Alonso, „Rotational spectrum of methoxyamine up to 480 GHz: a laboratory study and astronomical search“, *Astronomy and Astrophysics* **2018**, *609*, A24, DOI 10.1051/0004-6361/201730744.
- [88] C. Richard, L. Margulès, E. Caux, C. Kahane, C. Ceccarelli, J.-C. Guillemin, R. A. Motiyenko, C. Vastel, P. Groner, „Mono-deuterated dimethyl ether: laboratory spectrum up to 1 THz: Torsion-rotational spectrum within the vibrational ground-state for the symmetric and asymmetric conformers and first detecti-

- on in IRAS 16293-2422\*“, *Astronomy and Astrophysics* **2013**, *552*, A117, DOI 10.1051/0004-6361/201220826.
- [89] C. P. Endres, B. J. Drouin, J. C. Pearson, H. S. P. Müller, F. Lewen, S. Schlemmer, T. F. Giesen, „Dimethyl ether: laboratory spectra up to 2.1 THz: Torsion-rotational spectra within the vibrational ground state“, *Astronomy and Astrophysics* **2009**, *504*, 635–640, DOI 10.1051/0004-6361/200912409.
- [90] Y. Niide, M. Hayashi, „Reinvestigation of microwave spectrum of dimethyl ether and  $r_s$  structures of analogous molecules“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2003**, *220*, 65–79, DOI 10.1016/S0022-2852(03)00076-6.
- [91] B. J. Drouin, J. C. Pearson, A. Walters, V. Lattanzi, „THz measurements of propane“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2006**, *240*, 227–237, DOI 10.1016/j.jms.2006.10.007.
- [92] G. Bestmann, W. Lalowski, H. Dreizler, „Determination of a High Barrier Hindering Internal Rotation from the Ground State Spectrum. The Methylbarrier of Propane“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1985**, *40*, 271–273, DOI 10.1515/zna-1985-0311.
- [93] J. P. Lowe in *Progress in Physical Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, **1968**, S. 1–80, DOI 10.1002/9780470171851.ch1.
- [94] K. S. Pitzer, W. D. Gwinn, „Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation I. Rigid Frame with Attached Tops“, *Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 428–440, DOI 10.1063/1.1723744.
- [95] K. S. Pitzer, „Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation: II. Unsymmetrical Tops Attached to a Rigid Frame“, *Journal of Chemical Physics* **1946**, *14*, 239–243, DOI 10.1063/1.1932193.
- [96] J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, „Energy Levels and Thermodynamic Functions for Molecules with Internal Rotation. III. Compound Rotation“, *Journal of Chemical Physics* **1949**, *17*, 1064–1075, DOI 10.1063/1.1747114.
- [97] K. S. Pitzer, „Thermodynamic Functions for Molecules Having Restricted Internal Rotations“, *Journal of Chemical Physics* **1937**, *5*, 469–472, DOI 10.1063/1.1750058.
- [98] K. G. Lengsfeld, Masterarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [99] J. Kraitchman, „Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data“, *American Journal of Physics* **1953**, *21*, 17–24, DOI 10.1119/1.1933338.

- [100] Z. Kisiel, „Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2003**, *218*, 58–67, DOI 10.1016/S0022-2852(02)00036-X.
- [101] G. Schaftenaar, J. Noordik, „Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures\*“, *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2000**, *14*, 123–134, DOI 10.1023/A:1008193805436.
- [102] R. Dennington, T. A. Keith, J. M. Millam, GaussView Version 6, Semichem Inc. Shawnee Mission KS, **2019**.
- [103] C. C. Costain, „Determination of Molecular Structures from Ground State Rotational Constants“, *Journal of Chemical Physics* **1958**, *29*, 864–874, DOI 10.1063/1.1744602.
- [104] A. D. Becke, „Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior“, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100, DOI 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [105] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, „Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis“, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211, DOI 10.1139/p80-159.
- [106] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, „Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density“, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789, DOI 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [107] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, „Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields“, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627, DOI 10.1021/j100096a001.
- [108] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, „A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)“, *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51–57, DOI 10.1016/j.cplett.2004.06.011.
- [109] K. G. Lengsfeld, P. Buschmann, P. Kats, D. Siekmann, S. Herbers, D. A. Obenchain, S. Genuit, C. M. Höhne, J.-U. Grabow, „Barrier to internal rotation, symmetry and carbonyl reactivity in methyl 3,3,3-trifluoropyruvate“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234*, 1383–1393, DOI 10.1515/zpch-2020-0008.

- [110] P. Buschmann, K. G. Lengsfeld, K. Aydt, M. K. Jahn, S. Herbers, M. J. Travers, H. V. L. Nguyen, J.-U. Grabow, „Proton inversion tunneling in the rotational spectrum of acetone cyanohydrin“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2020**, *373*, 111372, DOI 10.1016/j.jms.2020.111372.
- [111] X. Li, K. G. Lengsfeld, P. Buschmann, J. Wang, J.-U. Grabow, Q. Gou, G. Feng, „The 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane $\cdots$ NH<sub>3</sub> complex: A rotational study reveals a N $\cdots$  $\sigma$ -hole interaction“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *376*, 111409, DOI 10.1016/j.jms.2020.111409.
- [112] J. Wang, M. Sánchez-Roselló, J. L. Aceña, C. del Pozo, A. E. Sorochinsky, S. Fustero, V. A. Soloshonok, H. Liu, „Fluorine in Pharmaceutical Industry: Fluorine-Containing Drugs Introduced to the Market in the Last Decade (2001–2011)“, *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 2432–2506, DOI 10.1021/cr4002879.
- [113] Y. Dong, G. Goubert, M. N. Groves, J.-C. Lemay, B. Hammer, P. H. McBreen, „Structure and Dynamics of Individual Diastereomeric Complexes on Platinum: Surface Studies Related to Heterogeneous Enantioselective Catalysis“, *Accounts of Chemical Research* **2017**, *50*, 1163–1170, DOI 10.1021/acs.accounts.6b00516.
- [114] P. Kats, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [115] D. Siekmann, Bachelorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- [116] R. K. Bohn, J. A. Montgomery, H. H. Michels, J. A. Fournier, „Second moments and rotational spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2016**, *325*, 42–49, DOI 10.1016/j.jms.2016.06.001.
- [117] S. Zeng, D. Quénard, I. Jiménez-Serra, J. Martín-Pintado, V. M. Rivilla, L. Tesi, R. Martín-Doménech, „First detection of the pre-biotic molecule glycolonitrile (HOCH<sub>2</sub>CN) in the interstellar medium“, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters* **2019**, *484*, L43–L48, DOI 10.1093/mnrasl/slz002.
- [118] F. Combes, M. Gerin, A. Wootten, G. Wlodarczak, F. Clausset, P. J. Encrenaz, „Acetone in interstellar space“, *Astronomy and Astrophysics* **1987**, *180*, L13–L16.
- [119] L. E. Snyder, F. J. Lovas, D. M. Mehringer, N. Y. Miao, Y. Kuan, J. M. Hollis, P. R. Jewell, „Confirmation of Interstellar Acetone“, *The Astrophysical Journal* **2002**, *578*, 245–255, DOI 10.1086/342273.



- [120] D. N. Friedel, L. E. Snyder, A. J. Remijan, B. E. Turner, „Detection of Interstellar Acetone toward the Orion-KL Hot Core“, *The Astrophysical Journal* **2005**, *632*, L95–L98, DOI 10.1086/497986.
- [121] J. M. Lykke, A. Coutens, J. K. Jørgensen, M. H. D. van der Wiel, R. T. Garrod, H. S. P. Müller, P. Bjerkeli, T. L. Bourke, H. Calcutt, M. N. Drozdovskaya, C. Favre, E. C. Fayolle, S. K. Jacobsen, K. I. Öberg, M. V. Persson, E. F. van Dishoeck, S. F. Wampfler, „The ALMA-PILS survey: First detections of ethylene oxide, acetone and propanal toward the low-mass protostar IRAS 16293-2422“, *Astronomy and Astrophysics* **2017**, *597*, A53, DOI 10.1051/0004-6361/201629180.
- [122] A. Belloche, H. S. P. Müller, K. M. Menten, P. Schilke, C. Comito, „Complex organic molecules in the interstellar medium: IRAM 30 m line survey of Sagittarius B2(N) and (M)“, *Astronomy and Astrophysics* **2013**, *559*, A47, DOI 10.1051/0004-6361/201321096.
- [123] C. I. C. Jr, M. S. DeCourcy, J. J. J. Juliette (Rohm, H. Co), *US-Pat.*, 7253307B1, **2007**.
- [124] D. Lister, S. Lowe, „The conformation of acetone cyanohydrin by microwave spectroscopy“, *Journal of Molecular Structure* **1977**, *41*, 318–320, DOI 10.1016/0022-2860(77)80074-4.
- [125] J. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, „A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer“, *Review of Scientific Instruments* **1996**, *67*, 4072–4084, DOI 10.1063/1.1147553.
- [126] R. K. Kakar, C. R. Quade, „Microwave rotational spectrum and internal rotation in *gauche* ethyl alcohol“, *Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 4300–4307, DOI 10.1063/1.439723.
- [127] Z. Kisiel, O. Dorosh, A. Maeda, I. R. Medvedev, F. C. D. Lucia, E. Herbst, B. J. Drouin, J. C. Pearson, S. T. Shipman, „Determination of precise relative energies of conformers of n-propanol by rotational spectroscopy“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 8329–8339, DOI 10.1039/C002156C.
- [128] J. C. Pearson, B. J. Drouin, „The ground state torsion–rotation spectrum of propargyl alcohol (HCCCH<sub>2</sub>OH)“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2005**, *234*, 149–156, DOI 10.1016/j.jms.2005.08.013.

- [129] K. A. Utzat, R. K. Bohn, J. A. Montgomery, H. H. Michels, W. Caminati, „Rotational Spectrum, Tunneling Motions, and Potential Barriers of Benzyl Alcohol“, *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, *114*, 6913–6916, DOI 10.1021/jp102903p.
- [130] R. A. Motiyenko, L. Margulès, D. Despois, J.-C. Guillemin, „Laboratory spectroscopy of methoxymethanol in the millimeter-wave range“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*, 5509–5516, DOI 10.1039/C7CP05932A.
- [131] S. Melandri, P. G. Favero, W. Caminati, „Detection of the syn conformer of allyl alcohol by free jet microwave spectroscopy“, *Chemical Physics Letters* **1994**, *223*, 541–545, DOI 10.1016/0009-2614(94)00478-1.
- [132] W. Li, L. Spada, L. Evangelisti, W. Caminati, „Conformational Equilibrium and Potential Energy Functions of the O–H Internal Rotation in the Axial and Equatorial Species of 1-Methylcyclohexanol“, *Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 4338–4342, DOI 10.1021/acs.jpca.6b03854.
- [133] L. Evangelisti, Q. Gou, G. Feng, W. Caminati, „Effects of ring fluorination on the transient atropisomerism of benzyl alcohol: the rotational spectrum of 3,4-difluorobenzyl alcohol“, *Molecular Physics* **2013**, *111*, 1994–1998, DOI 10.1080/00268976.2013.776713.
- [134] R. D. Suenram, F. J. Lovas, H. M. Pickett, „Fluoromethanol: Synthesis, microwave spectrum, and dipole moment“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1986**, *119*, 446–455, DOI 10.1016/0022-2852(86)90039-1.
- [135] M. Juanes, W. Li, L. Spada, L. Evangelisti, A. Lesarri, W. Caminati, „Internal dynamics of cyclohexanol and the cyclohexanol–water adduct“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 3676–3682, DOI 10.1039/C8CP04455D.
- [136] R. A. Motiyenko, L. Margulès, M. L. Senent, J.-C. Guillemin, „Internal Rotation of OH Group in 4-Hydroxy-2-butyne nitrile Studied by Millimeter-Wave Spectroscopy“, *Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 3163–3169, DOI 10.1021/acs.jpca.7b12051.
- [137] L. Evangelisti, W. Caminati, „Modeling the internal rotation tunnelling in benzyl alcohol by ring fluorination: The rotational spectrum of 3,5-difluorobenzyl alcohol“, *Chemical Physics Letters: X* **2019**, *1*, 100004, DOI 10.1016/j.cpletx.2018.100004.

- [138] L. Xu, G. T. Fraser, F. J. Lovas, R. D. Suenram, C. W. Gillies, H. E. Warner, J. Z. Gillies, „The microwave spectrum and OH internal rotation dynamics of *gauche* -2,2,2-trifluoroethanol“, *Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 9541–9548, DOI 10.1063/1.469968.
- [139] E. Hirota, „Internal rotation in propargyl alcohol from microwave spectrum“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1968**, *26*, 335–350, DOI 10.1016/0022-2852(68)90069-6.
- [140] M. Tyblewski, T. Ha, R. Meyer, A. Bauder, C. E. Blom, „Microwave and millimeter-wave spectra, electric dipole moment, and internal rotation effects of methyl hydroperoxide“, *Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 6168–6180, DOI 10.1063/1.463725.
- [141] W. Caminati, R. Meyer, M. Oldani, F. Scappini, „Microwave investigation of lactonitrile. Potential functions to the hydroxyl and methyl group torsions“, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 3729–3737, DOI 10.1063/1.449134.
- [142] S. N. Khong, O. Kwon, „Chiral aminophosphines as catalysts for enantioselective double-Michael indoline syntheses“, *Molecules* **2012**, *17*, 5626–5650, DOI 10.3390/molecules17055626.
- [143] F. Hughes, R. B. Grossman, „A heterocycle-forming double Michael reaction. [5 + 1] annulation route to highly substituted and functionalized piperidines“, *Org Lett* **2001**, *3*, 2911–2914, DOI 10.1021/01016395o.
- [144] B. E. Turner, R. Terzieva, E. Herbst, „The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. XII. More Complex Species Explainable by Gas-Phase Processes“, *The Astrophysical Journal* **1999**, *518*, 699–732, DOI 10.1086/307300.
- [145] P. Schilke, T. D. Groesbeck, G. A. Blake, T. G. Phillips, „A Line Survey of Orion KL from 325 to 360 GHz“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **1997**, *108*, 301–337, DOI 10.1086/312948.
- [146] P. Schilke, D. J. Benford, T. R. Hunter, D. C. Lis, T. G. Phillips, „A Line Survey of Orion-KL from 607 to 725 GHz“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **2001**, *132*, 281–364, DOI 10.1086/318951.
- [147] A. Nummelin, P. Bergman, A. Hjalmarsen, P. Friberg, W. M. Irvine, T. J. Millar, M. Ohishi, S. Saito, „A Three-Position Spectral Line Survey of Sagittarius B2 between 218 and 263 GHz. I. The Observational Data“, *Astrophysical Journal Supplement Series* **1998**, *117*, 427–529, DOI 10.1086/313126.

- [148] E. Caux, C. Kahane, A. Castets, A. Coutens, C. Ceccarelli, A. Bacmann, S. Bischof, S. Bottinelli, C. Comito, F. P. Helmich, B. Lefloch, B. Parise, P. Schilke, A. G. G. M. Tielens, E. van Dishoeck, C. Vastel, V. Wakelam, A. Walters, „TI-MASSS: the IRAS 16293-2422 millimeter and submillimeter spectral survey: I. Observations, calibration, and analysis of the line kinematics“, *Astronomy and Astrophysics* **2011**, 532, A23, DOI 10.1051/0004-6361/201015399.
- [149] S. Muller, A. Beelen, M. Guélin, S. Aalto, J. H. Black, F. Combes, S. J. Curran, P. Theule, S. N. Longmore, „Molecules at  $z = 0.89$ : A 4-mm-rest-frame absorption-line survey toward PKS 1830-211\*\*\*“, *Astronomy and Astrophysics* **2011**, 535, A103, DOI 10.1051/0004-6361/201117096.
- [150] O. L. Stiefvater, Ph. D. thesis, **1963**.
- [151] O. L. Stiefvater, J. J. Sheridan, „Microwave spectrum and barrier to internal rotation In acetyl acetylene“, *Proceedings of the Chemical Society* **1963**, 368.
- [152] J. R. Durig, J. Lin, G. A. Guirgist, S. Bell, „Far-infrared spectrum, barrier to internal rotation,  $r_0$  structure, and ab initio calculations for acetylacetylene“, *Structural Chemistry* **1990**, 1, 547–559, DOI 10.1007/BF00674131.
- [153] *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4. Aufl., (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**, DOI 10.1351/goldbook.
- [154] X. Li, T. Lu, D. A. Obenchain, J. Zhang, S. Herbers, J.-U. Grabow, G. Feng, „The Characteristics of Disulfide-Centered Hydrogen Bonds“, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 5838–5842, DOI <https://doi.org/10.1002/anie.202014364>.
- [155] X. Li, K. G. Lengsfeld, P. Buschmann, J.-U. Grabow, G. Feng, Q. Gou, Manuskript in Bearbeitung.
- [156] X. Li, Dissertation, School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University.
- [157] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, „Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, 22, 7169–7192, DOI 10.1039/C9CP06869D.
- [158] S. Grimme, „Exploration of Chemical Compound, Conformer, and Reaction Space with Meta-Dynamics Simulations Based on Tight-Binding Quantum Chemical Calculations“, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, 15, 2847–2862, DOI 10.1021/acs.jctc.9b00143.

- [159] P. Pracht, S. Grimme, „Calculation of absolute molecular entropies and heat capacities made simple“, *Chemical Science* **2021**, *12*, 6551–6568, DOI 10.1039/D1SC00621E.
- [160] P. Politzer, J. S. Murray, T. Clark, G. Resnati, „The  $\sigma$ -hole revisited“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 32166–32178, DOI 10.1039/C7CP06793C.
- [161] C. B. Aakeroy, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, A. C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangolo, G. Resnati, „Definition of the chalcogen bond (IUPAC Recommendations 2019)“, *Pure and Applied Chemistry* **2019**, *91*, 1889–1892, DOI 10.1515/pac-2018-0713.
- [162] Y. Geboes, F. De Vleeschouwer, F. De Proft, W. A. Herrebout, „Exploiting the  $\sigma$ -Hole Concept: An Infrared and Raman-Based Characterization of the S $\cdots$ O Chalcogen Bond between 2,2,4,4-Tetrafluoro-1,3-dithietane and Dimethyl Ether“, *Chemistry – A European Journal* **2017**, *23*, 17384–17392, DOI 10.1002/chem.201704406.
- [163] Y. Jin, X. Li, Q. Gou, G. Feng, J.-U. Grabow, W. Caminati, „Chalcogen bond and internal dynamics of the 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane $\cdots$ water complex“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 15656–15661, DOI 10.1039/C9CP03301G.
- [164] T. Lu, Y. Zheng, Q. Gou, G.-L. Hou, G. Feng, „Rotational characterization of S $\cdots$ F chalcogen bonds in the complex of 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane and difluoromethane“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 24659–24665, DOI 10.1039/C9CP04628C.
- [165] B. M. Giuliano, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, „Pure Rotational Spectrum and Model Calculations of Anisole-Ammonia“, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14277–14280, DOI 10.1021/jp9026964.
- [166] Q. Gou, L. Spada, Y. Geboes, W. A. Herrebout, S. Melandri, W. Caminati, „N lone-pair $\cdots\pi$  interaction: a rotational study of chlorotrifluoroethylene $\cdots$ ammonia“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 7694–7698, DOI 10.1039/C4CP05167J.
- [167] I. I. Suni, S. Lee, W. Klemperer, „Preliminary structural characterization of complexes of cyanogen: NH<sub>3</sub>-NCCN and (NCCN)<sub>2</sub>“, *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95*, 2859–2864, DOI 10.1021/j100160a041.

- [168] M. Canagaratna, J. A. Phillips, H. Goodfriend, K. R. Leopold, „Structure and Bonding of the Sulfamic Acid Zwitterion: Microwave Spectrum of  $^+H_3N-SO_3^-$ “, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5290–5295, DOI 10.1021/ja953983m.
- [169] B. M. Giuliano, L. B. Favero, A. Maris, W. Caminati, „Shapes and Internal Dynamics of the 1:1 Adducts of Ammonia with *trans* and *gauche* Ethanol: A Rotational Study“, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 12759–12763, DOI 10.1002/chem.201201664.
- [170] D. A. Rodham, S. Suzuki, R. D. Suenram, F. J. Lovas, S. Dasgupta, W. A. Goddard, G. A. Blake, „Hydrogen bonding in the benzene–ammonia dimer“, *Nature* **1993**, *362*, 735–737, DOI 10.1038/362735a0.
- [171] B. M. Giuliano, L. Evangelisti, A. Maris, W. Caminati, „Weak hydrogen bonds in  $\sigma$ -1,4-difluorobenzene–ammonia: A rotational study“, *Chemical Physics Letters* **2010**, *485*, 36–39, DOI 10.1016/j.cpllett.2009.12.025.
- [172] G. Fraser, R. Suenram, F. Lovas, W. Stevens, „Microwave spectrum of the  $CH_3OH-NH_3$  complex“, *Chemical Physics* **1988**, *125*, 31–43, DOI 10.1016/0301-0104(88)85004-3.
- [173] M. E. Ott, K. R. Leopold, „A Microwave Study of the Ammonia–Nitric Acid Complex“, *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 1322–1328, DOI 10.1021/jp9841891.
- [174] B. M. Giuliano, M. C. Castrovilli, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, E. A. Cohen, „A rotational study of the molecular complex *tert*-butanol $\cdots NH_3$ “, *Chemical Physics Letters* **2008**, *463*, 330–333, DOI 10.1016/j.cpllett.2008.08.071.
- [175] C. Rensing, H. Mäder, F. Temps, „Rotational spectrum, structure and internal dynamics of the pyrrole $\cdots$  ammonia complex“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2008**, *251*, 224–228, DOI 10.1016/j.jms.2008.02.024.
- [176] A. Bondi, „van der Waals Volumes and Radii“, *Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441–451, DOI 10.1021/j100785a001.
- [177] E. Gougoula, C. Medcraft, I. Alkorta, N. R. Walker, A. C. Legon, „A chalcogen-bonded complex  $H_3N\cdots S=C=S$  formed by ammonia and carbon disulfide characterised by chirped-pulse, broadband microwave spectroscopy“, *Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 084307, DOI 10.1063/1.5085281.

- [178] T. R. Rubin, B. H. Levedahl, D. M. Yost, „The Heat Capacity, Heat of Transition, Vaporization, Vapor Pressure and Entropy of 1,1,1-Trichloroethane“, *Journal of the American Chemical Society* **1944**, *66*, 279–282, DOI 10.1021/ja01230a036.
- [179] M. Z. El-Sabban, A. G. Meister, F. F. Cleveland, „Substituted Ethanes. III. Raman and Infrared Spectra, Assignments, Force Constants, and Calculated Thermodynamic Properties for 1,1,1-Trichloroethane“, *Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 855–864, DOI 10.1063/1.1748397.
- [180] K. S. Pitzer, J. L. Hollenberg, „Methylchloroform: The Infrared Spectrum from 130-430  $\text{cm}^{-1}$ , the Energy Levels and Potential for Internal Rotation and the Thermodynamic Properties1“, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 2219–2221, DOI 10.1021/ja01105a058.
- [181] S. G. Frankiss, D. J. Harrison, „Thermodynamic properties of aliphatic halogen compounds—III vibrational spectra and thermodynamic functions of 1,1,1-trichloroethane“, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1975**, *31*, 29–39, DOI 10.1016/0584-8539(75)80005-5.
- [182] J. R. Durig, M. M. Chen, Y. S. Li, „Microwave spectrum and barrier to internal rotation of methylchloroform-d<sub>3</sub>“, *Journal of Molecular Structure* **1973**, *15*, 37–44, DOI 10.1016/0022-2860(73)87005-X.
- [183] R. Holm, M. Mitzlaff, H. Hartmann, „Mikrowellenspektrum, interne Rotation, Struktur und Dipolmoment von Methylchloroform“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1968**, *23*, 307–311, DOI 10.1515/zna-1968-0220.
- [184] J. J. Rush, „Cold-Neutron Study of Hindered Rotations in Solid and Liquid Methylchloroform, Neopentane, and Ethane“, *Journal of Chemical Physics* **1967**, *46*, 2285–2291, DOI 10.1063/1.1841033.
- [185] P. N. Brier, J. S. Higgins, R. H. Bradley, „A neutron inelastic scattering study of the chloroethanes“, *Molecular Physics* **1971**, *21*, 721–744, DOI 10.1080/00268977100101871.
- [186] J. R. Durig, S. M. Craven, K. K. Lau, J. Bragin, „Low-Frequency Vibrations of Molecular Solids. X.  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{H}$ , and  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ “, *Journal of Chemical Physics* **1971**, *54*, 479–487, DOI 10.1063/1.1674866.
- [187] E. O. Stejskal, D. E. Woessner, T. C. Farrar, H. S. Gutowsky, „Proton Magnetic Resonance of the  $\text{CH}_3$  Group. V. Temperature Dependence of T<sub>1</sub> in Several Molecular Crystals“, *Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 55–65, DOI 10.1063/1.1730337.

- [188] D. H. Pereira, L. C. Ducati, R. Rittner, R. Custodio, „A study of the rotational barriers for some organic compounds using the G3 and G3CEP theories“, *Journal of Molecular Modeling* **2014**, *20*, 2199, DOI 10.1007/s00894-014-2199-3.
- [189] L. C. Ducati, R. Custodio, R. Rittner, „Exploring the G3 method in the study of rotational barrier of some simple molecules“, *International Journal of Quantum Chemistry* **2010**, NA–NA, DOI 10.1002/qua.22585.
- [190] D. R. Lima, S. Q. de Aguiar Filho, L. B. C. do Oh, A. K. dos Santos Pereira, D. H. Pereira, „Theoretical study of internal rotational barriers of electrons donating and electrons withdrawing groups in aromatic compounds“, *Heliyon* **2020**, *6*, e04957, DOI 10.1016/j.heliyon.2020.e04957.
- [191] J. Nascimento, M. Pelegrini, L. F. A. Ferrão, O. Roberto-Neto, F. B. C. Machado, „A theoretical study of the inversion and rotation barriers in Methyl-substituted Amines“, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2011**, *22*, 968–975, DOI 10.1590/S0103-50532011000500022.
- [192] S. Q. de Aguiar Filho, A. M. F. Costa, I. H. S. Ribeiro, R. Custodio, D. H. Pereira, „Theoretical study of the internal rotational barriers of fluorine, chlorine, bromine, and iodine-substituted ethanes“, *Computational and Theoretical Chemistry* **2019**, *1166*, 112589, DOI 10.1016/j.comptc.2019.112589.
- [193] S. Liu, N. Govind, L. G. Pedersen, „Exploring the origin of the internal rotational barrier for molecules with one rotatable dihedral angle“, *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*, 094104, DOI 10.1063/1.2976767.
- [194] A. E. Reed, F. Weinhold, „Natural bond orbital analysis of near-Hartree–Fock water dimer“, *Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 4066–4073, DOI 10.1063/1.445134.
- [195] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, „Natural population analysis“, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735–746, DOI 10.1063/1.449486.
- [196] A. E. Reed, F. Weinhold, „Natural localized molecular orbitals“, *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 1736–1740, DOI 10.1063/1.449360.
- [197] J. Carpenter, F. Weinhold, „Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure“, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1988**, *169*, 41–62, DOI 10.1016/0166-1280(88)80248-3.
- [198] *The Structure of Small Molecules and Ions*, (Hrsg.: R. Naaman, Z. Vager), Springer US, Boston, MA, **1988**, DOI 10.1007/978-1-4684-7424-4.



- [199] J. E. Carpenter, Extension of Lewis structure concepts to open-shell and excited-state molecular species (Ph.D. thesis).
- [200] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, Ö. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian~16 Revision B.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, **2016**.
- [201] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, „Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions“, *Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6796–6806, DOI 10.1063/1.462569.
- [202] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibbs, T. L. Windus, „A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community“, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, *59*, 4814–4820, DOI 10.1021/acs.jcim.9b00725.
- [203] D. Feller, „The role of databases in support of computational chemistry calculations“, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 1571–1586, DOI 10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13<1571::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.
- [204] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, „Basis Set Exchange: A Community Database for Computational Sciences“, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**, *47*, 1045–1052, DOI 10.1021/ci600510j.
- [205] M. N. Glukhovtsev, A. Pross, M. P. McGrath, L. Radom, „Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials“, *Journal of Chemical Physics* **1995**, *103*, 1878–1885, DOI 10.1063/1.469712.

- [206] A. M. Daly, B. J. Drouin, P. Groner, S. Yu, J. C. Pearson, „Analysis of the rotational spectrum of the ground and first torsional excited states of monodeuterated ethane,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2015**, *307*, 27–32, DOI 10.1016/j.jms.2014.11.002.
- [207] E. Fliege, H. Dreizler, J. Demaison, D. Boucher, J. Burie, A. Dubrulle, „Centrifugal distortion and internal rotation analysis of the microwave spectrum of ethyl fluoride“, *Journal of Chemical Physics* **1983**, *78*, 3541–3544, DOI 10.1063/1.445177.
- [208] R. M. Villamanan, W. D. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, A. G. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, „Rotational Spectrum of 1,1-Difluoroethane: Internal Rotation Analysis and Structure“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1995**, *171*, 223–247, DOI 10.1006/jmsp.1995.1114.
- [209] I. Ozier, J. Schroderus, S. X. Wang, G. A. McRae, M. C. L. Gerry, B. Vogel-sanger, A. Bauder, „The Forbidden Rotational Q-Branch of  $\text{CH}_3\text{CF}_3$ : Torsional Properties and (A1-A2) Splittings“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1998**, *190*, 324–340, DOI 10.1006/jmsp.1998.7566.
- [210] W. Stahl, H. Dreizler, M. Hayashi, „Determination of a High Potential Barrier Hindering Internal Rotation from the Ground State Spectrum“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1983**, *38*, 1010–1014, DOI 10.1515/zna-1983-0909.
- [211] A. de Luis, J. C. López, J. L. Alonso, „The Cl-nuclear quadrupole coupling tensors and the internal rotation barrier of 1,1-dichloroethane by Fourier transform microwave spectroscopy“, *Chemical Physics* **1999**, *248*, 247–261, DOI 10.1016/S0301-0104(99)00242-6.
- [212] L. Margulès, M. Carvajal, J. Demaison, „Rotational spectrum, structure and internal rotation in  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ “, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2008**, *247*, 160–166, DOI 10.1016/j.jms.2007.11.005.
- [213] J. Gripp, H. Dreizler, R. Schwarz, „Determination of a High Potential Barrier Hindering Internal Rotation from the Ground State Spectrum. The Methylbarrier of Ethylbromide“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1985**, *40*, 575–587, DOI 10.1515/zna-1985-0608.
- [214] D. Boucher, A. Dubrulle, J. Demaison, „Microwave Spectrum of Ethyl Iodid: Internal Rotation Analysis“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1980**, *35*, 442–446, DOI 10.1515/zna-1980-0416.

- [215] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, „The Case for Steric Repulsion Causing the Staggered Conformation of Ethane“, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 4183–4188, DOI 10.1002/anie.200350947.
- [216] R. S. Mulliken, „Intensities of Electronic Transitions in Molecular Spectra IV. Cyclic Dienes and Hyperconjugation“, *Journal of Chemical Physics* **1939**, *7*, 339–352, DOI 10.1063/1.1750446.
- [217] V. Pophristic, L. Goodman, „Hyperconjugation not steric repulsion leads to the staggered structure of ethane“, *Nature* **2001**, *411*, 565–568, DOI 10.1038/35079036.
- [218] I. V. Alabugin, T. A. Zeidan, „Stereo-electronic Effects and General Trends in Hyperconjugative Acceptor Ability of  $\sigma$  Bonds“, *Journal of American Chemistry Society* **2002**, *124*, 3175–3185, DOI 10.1021/ja012633z.
- [219] J. A. Cugley, W. Bossert, A. Bauder, H. H. Günthard, „Microwave spectrum, dipole moment and barrier to internal rotation of peroxyacetic acid“, *Chemical Physics* **1976**, *16*, 229–235, DOI 10.1016/0301-0104(76)80058-4.
- [220] C. J. Smith, A. K. Huff, H. Zhang, Y. Mo, K. R. Leopold, „A strong dependence of the CH<sub>3</sub> internal rotation barrier on conformation in thioacetic acid: Microwave measurements and an energy decomposition analysis“, *Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 134302, DOI 10.1063/1.5087718.
- [221] B. Ouyang, B. J. Howard, „The monohydrate and dihydrate of acetic acid : A high-resolution microwave spectroscopic study“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 366–373, DOI 10.1039/B814562H.
- [222] V. V. Ilyushin, C. P. Endres, F. Lewen, S. Schlemmer, B. J. Drouin, „Submillimeter wave spectrum of acetic acid“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2013**, *290*, 31–41, DOI 10.1016/j.jms.2013.06.005.
- [223] Y. Zhao, J. Jin, W. Stahl, I. Kleiner, „The microwave spectrum of methyl neopentyl ketone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2012**, *281*, 4–8, DOI 10.1016/j.jms.2012.09.002.
- [224] H. Mouhib, W. Stahl, „From Cats and Blackcurrants: Structure and Dynamics of the Sulfur-Containing Cassis Odorant Cat Ketone“, *Chemistry & Biodiversity* **2014**, *11*, 1554–1566, DOI 10.1002/cbdv.201400027.
- [225] M. Andresen, I. Kleiner, M. Schwell, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, „Sensing the Molecular Structures of Hexan-2-one by Internal Rotation and Microwave Spectroscopy“, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2063–2073, DOI 10.1002/cphc.201900400.

- [226] H. V. L. Nguyen, V. Van, W. Stahl, I. Kleiner, „The effects of two internal rotations in the microwave spectrum of ethyl methyl ketone“, *Journal of Chemical Physics* **2014**, *140*, 214303, DOI 10.1063/1.4878412.
- [227] M. Andresen, D. Schöngen, I. Kleiner, M. Schwell, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, „Internal Rotation of the Acetyl Methyl Group in Methyl Alkyl Ketones: The Microwave Spectrum of Octan-2-one“, *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 2206–2216, DOI <https://doi.org/10.1002/cphc.202000522>.
- [228] M. Andresen, I. Kleiner, M. Schwell, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, „Microwave Spectrum and Internal Rotations of Heptan-2-one: A Pheromone in the Gas Phase“, *Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 1353–1361, DOI 10.1021/acs.jpca.9b11577.
- [229] M. Andresen, I. Kleiner, M. Schwell, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, „Acetyl Methyl Torsion in Pentan-2-one As Observed by Microwave Spectroscopy“, *Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 7071–7078, DOI 10.1021/acs.jpca.8b06183.
- [230] V. Van, Dissertation, RWTH Aachen University, 2017, **2017**.
- [231] C. J. Smith, A. K. Huff, R. B. Mackenzie, K. R. Leopold, „Hydration of an Acid Anhydride: The Water Complex of Acetic Sulfuric Anhydride“, *Journal of Physical Chemistry A* **2018**, *122*, 4549–4554, DOI 10.1021/acs.jpca.8b02432.
- [232] L. Tulimat, H. Mouhib, I. Kleiner, W. Stahl, „The microwave spectrum of allyl acetone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2015**, *312*, 46–50, DOI 10.1016/j.jms.2015.03.006.
- [233] M. J. Tubergen, R. J. Lavrich, D. F. Plusquellic, R. D. Suenram, „Rotational Spectra and Conformational Structures of 1-Phenyl-2-propanol, Methamphetamine, and 1-Phenyl-2-propanone“, *Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110*, 13188–13194, DOI 10.1021/jp064810u.
- [234] C. Dindić, A. Lüchow, N. Vogt, J. Demaison, H. V. L. Nguyen, „Equilibrium Structure in the Presence of Methyl Internal Rotation: Microwave Spectroscopy and Quantum Chemistry Study of the Two Conformers of 2-Acetylfuran“, *Journal of Physical Chemistry A* **2021**, *125*, 4986–4997, DOI 10.1021/acs.jpca.1c01733.
- [235] A. K. Huff, R. B. Mackenzie, C. Smith, K. R. Leopold, „Facile Formation of Acetic Sulfuric Anhydride: Microwave Spectrum, Internal Rotation, and Theoretical Calculations“, *Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121*, 5659–5664, DOI 10.1021/acs.jpca.7b05105.

- [236] A. Bauder, „Microwave spectrum of formic acetic anhydride“, *Molecular Physics* **2013**, *111*, 1999–2002, DOI 10.1080/00268976.2013.777813.
- [237] J. Gao, N. A. Seifert, J. Thomas, Y. Xu, W. Jäger, „Structure and internal rotation dynamics of the acetone-neon complex studied by microwave spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2016**, *330*, 228–235, DOI 10.1016/j.jms.2016.09.006.
- [238] L. Evangelisti, L. B. Favero, A. Maris, S. Melandri, A. Vega-Toribio, A. Lesarri, W. Caminati, „Rotational spectrum of trifluoroacetone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *259*, 65–69, DOI 10.1016/j.jms.2009.11.004.
- [239] L. Kang, A. R. Keimowitz, M. R. Munrow, S. E. Novick, „Rotational Spectra of Argon Acetone: A Two-Top Internally Rotating Complex“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2002**, *213*, 122–129, DOI 10.1006/jmsp.2002.8551.
- [240] S. Bteich, M. Goubet, R. A. Motiyenko, L. Margulès, T. R. Huet, „Vibrational dynamic and spectroscopic molecular parameters of trans-Methylglyoxal, a gaseous precursor of secondary organic aerosols“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *348*, 124–129, DOI 10.1016/j.jms.2017.12.007.
- [241] L. B. Favero, W. Caminati, „Hydrated Complexes of Atmospheric Interest: Rotational Spectrum of Diacetyl-Water“, *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113*, 14308–14311, DOI 10.1021/jp903022x.
- [242] I. Uriarte, A. Insausti, E. J. Cocinero, A. Jabri, I. Kleiner, H. Mouhib, I. Alkorta, „Competing Dispersive Interactions: From Small Energy Differences to Large Structural Effects in Methyl Jasmonate and Zingerone“, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 5906–5914, DOI 10.1021/acs.jpcllett.8b02339.
- [243] I. Uriarte, S. Melandri, A. Maris, C. Calabrese, E. J. Cocinero, „Shapes, Dynamics, and Stability of  $\beta$ -Ionone and Its Two Mutants Evidenced by High-Resolution Spectroscopy in the Gas Phase“, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 1497–1502, DOI 10.1021/acs.jpcllett.8b00256.
- [244] P. Buschmann, A. Sander, K. G. Lengsfeld, J.-U. Grabow, Manuskript in Bearbeitung.
- [245] S. L. Stephens, „2-Methyl-1-hexen-3-yne and 3-Hexyn-2-one Adventures in methyl group internal rotation“, **2018**, DOI 10.15278/isms.2018.FD06.
- [246] B. M. Landsberg, K. Iqbal, „Microwave spectrum of acetyl isocyanate“, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1980**, *76*, 1208–1213, DOI 10.1039/F29807601208.

- [247] E. G. Schnitzler, M. R. Poopari, Y. Xu, W. Jäger, „Rotational spectroscopy of methyl benzoylformate and methyl mandelate: structure and internal dynamics of a model reactant and product of enantioselective reduction“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 21942–21949, DOI 10.1039/C5CP03114A.
- [248] R. Lindenmaier, S. D. Williams, R. L. Sams, T. J. Johnson, „Quantitative Infrared Absorption Spectra and Vibrational Assignments of Crotonaldehyde and Methyl Vinyl Ketone Using Gas-Phase Mid-Infrared, Far-Infrared, and Liquid Raman Spectra: s-cis vs s-trans Composition Confirmed via Temperature Studies and ab Initio Methods“, *Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121*, 1195–1212, DOI 10.1021/acs.jpca.6b10872.
- [249] B. Velino, L. B. Favero, P. Ottaviani, A. Maris, W. Caminati, „Rotational Spectrum and Internal Dynamics of Methylpyruvate“, *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 590–593, DOI 10.1021/jp310074z.
- [250] I. A. Smirnov, E. A. Alekseev, V. V. Ilyushin, L. Margulés, R. A. Motiyenko, B. J. Drouin, „Spectroscopy of the ground, first and second excited torsional states of acetaldehyde from 0.05 to 1.6THz“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, *295*, 44–50, DOI 10.1016/j.jms.2013.11.006.
- [251] P. L. Lee, R. H. Schwendeman, „The microwave spectrum, barrier to internal rotation, and dipole moment of cyclopropyl methyl ketone“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1972**, *41*, 84–94, DOI 10.1016/0022-2852(72)90124-5.
- [252] E. J. Cocinero, F. J. Basterretxea, P. Écija, A. Lesarri, J. A. Fernández, F. Castaño, „Conformational behaviour, hydrogen bond competition and intramolecular dynamics in vanillin derivatives: acetovanillone and 6-hydroxy-3-methoxyacetophenone“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13310–13318, DOI 10.1039/C0CP02418J.
- [253] J. Lei, J. Zhang, G. Feng, J.-U. Grabow, Q. Gou, „Conformational preference determined by inequivalent n-pairs: rotational studies on acetophenone and its monohydrate“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 22888–22894, DOI 10.1039/C9CP03904J.
- [254] S. Herbers, S. M. Fritz, P. Mishra, H. V. L. Nguyen, T. S. Zwier, „Local and global approaches to treat the torsional barriers of 4-methylacetophenone using microwave spectroscopy“, *Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 074301, DOI 10.1063/1.5142401.

- [255] T. Attig, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, „The microwave spectrum of n-hexyl acetate and structural aspects of n-alkyl acetates“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, *298*, 47–53, DOI 10.1016/j.jms.2014.02.008.
- [256] T. Attig, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, „Conformational analysis of n-pentyl acetate using microwave spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2013**, *290*, 24–30, DOI 10.1016/j.jms.2013.07.001.
- [257] L. W. Sutikdja, D. Jelisavac, W. Stahl, I. Kleiner, „Structural studies on banana oil, isoamyl acetate, by means of microwave spectroscopy and quantum chemical calculations“, *Molecular Physics* **2012**, *110*, 2883–2893, DOI 10.1080/00268976.2012.679630.
- [258] T. Attig, L. W. Sutikdja, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, „The microwave spectrum of n-butyl acetate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2013**, *284-285*, 8–15, DOI 10.1016/j.jms.2013.02.003.
- [259] L. W. Sutikdja, W. Stahl, V. Sironneau, H. V. L. Nguyen, I. Kleiner, „Structure and internal dynamics of n-propyl acetate studied by microwave spectroscopy and quantum chemistry“, *Chemical Physics Letters* **2016**, *663*, 145–149, DOI 10.1016/j.cplett.2016.09.062.
- [260] D. Jelisavac, D. C. Cortés Gómez, H. V. L. Nguyen, L. W. Sutikdja, W. Stahl, I. Kleiner, „The microwave spectrum of the trans conformer of ethyl acetate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2009**, *257*, 111–115, DOI 10.1016/j.jms.2009.07.002.
- [261] H. V. L. Nguyen, I. Kleiner, S. T. Shipman, Y. Mae, K. Hirose, S. Hatanaka, K. Kobayashi, „Extension of the measurement, assignment, and fit of the rotational spectrum of the two-top molecule methyl acetate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2014**, *299*, 17–21, DOI 10.1016/j.jms.2014.03.012.
- [262] Y. Zhao, H. Mouhib, G. Li, I. Kleiner, W. Stahl, „Conformational analysis of tert-butyl acetate using a combination of microwave spectroscopy and quantum chemical calculations“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2016**, *322*, 38–42, DOI 10.1016/j.jms.2016.03.009.
- [263] H. V. L. Nguyen, W. Stahl, „The microwave spectrum of isopropenyl acetate – An asymmetric molecule with two internal rotors“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *264*, 120–124, DOI 10.1016/j.jms.2010.10.002.
- [264] L. Ferres, Dissertation, RWTH Aachen University, 2019, **2019**.

- [265] A. Jabri, V. Van, H. V. L. Nguyen, W. Stahl, I. Kleiner, „Probing the Methyl Torsional Barriers of the E and Z Isomers of Butadienyl Acetate by Microwave Spectroscopy“, *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2660–2665, DOI 10.1002/cphc.201600265.
- [266] L. Kolesniková, I. Peña, J. L. Alonso, J. Cernicharo, B. Tercero, I. Kleiner, „Laboratory millimeter wave spectrum and astronomical search for vinyl acetate“, *Astronomy and Astrophysics* **2015**, *577*, A91, DOI 10.1051/0004-6361/201525790.
- [267] C. Cabezas, J. L. Alonso, J. C. López, S. Mata, „Unveiling the Shape of Aspirin in the Gas Phase“, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1375–1378, DOI <https://doi.org/10.1002/anie.201106621>.
- [268] E. Hirota, Y. Kawashima, T. Usami, K. Seto, „The effect of deuterium substitution in the amino group on the internal-rotation barrier of acetamide“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2010**, *260*, 30–35, DOI 10.1016/j.jms.2009.12.008.
- [269] L. Evangelisti, L. Spada, W. Li, I. Federici, W. Caminati, „The rotational spectrum of methyl trifluoroacetate“, *Molecular Physics* **2018**, *116*, 3503–3506, DOI 10.1080/00268976.2018.1451001.
- [270] B. E. Long, R. A. Powoski, G. S. Grubbs, W. C. Bailey, S. A. Cooke, „The microwave spectrum of methyl chlorodifluoroacetate: Methyl internal rotation and chlorine nuclear electric quadrupole coupling“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2011**, *266*, 21–26, DOI 10.1016/j.jms.2011.01.001.
- [271] P. Groner, C. L. Tolley, J. R. Durig, „The structure of methyl fluoroformate from microwave spectroscopy and ab initio calculations“, *Journal of Molecular Structure* **1990**, *223*, 471–480, DOI 10.1016/0022-2860(90)80487-5.
- [272] V. Ilyushin, A. Kryvda, E. Alekseev, „A new joint analysis of the ground and first excited torsional states of methylformate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2009**, *255*, 32–38, DOI 10.1016/j.jms.2009.01.016.
- [273] M. Fujitake, T. Tanaka, N. Ohashi, „Fourier transformation microwave spectroscopy of the methyl glycolate–H<sub>2</sub>O complex“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *343*, 3–17, DOI 10.1016/j.jms.2017.09.011.
- [274] P. Ottaviani, B. Velino, W. Caminati, „Jet cooled rotational spectrum of methyl lactate“, *Chemical Physics Letters* **2006**, *428*, 236–240, DOI 10.1016/j.cpllett.2006.07.026.



- [275] J. T. A. Gall, J. Thomas, F. Xie, Z. Wang, W. Jäger, Y. Xu, „Rotational spectroscopy of the methyl glycidate–water complex: conformation and water and methyl rotor tunnelling motions“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, *19*, 29508–29515, DOI 10.1039/C7CP05464E.
- [276] J. Thomas, J. Yiu, J. Rebling, W. Jäger, Y. Xu, „Chirped-Pulse and Cavity-Based Fourier Transform Microwave Spectroscopy of a Chiral Epoxy Ester: Methyl Glycidate“, *Journal of Physical Chemistry A* **2013**, *117*, 13249–13254, DOI 10.1021/jp402552t.
- [277] J. R. Durig, P. Groner, J. Lin, B. J. van der Veken, „Structure of methyl cyanoformate from microwave spectroscopy and ab initio calculations“, *Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 8062–8071, DOI 10.1063/1.462358.
- [278] S. Herbers, D. A. Obenchain, K. G. Lengsfeld, H. Kuper, J. A. Becker, J.-U. Grabow, „Thermal self polymerization investigated by microwave molecular spectroscopy – Rotational characterization of the methyl methacrylate dimer“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *351*, 49–54, DOI 10.1016/j.jms.2018.07.007.
- [279] A. C. Fantoni, W. Caminati, P. G. Favero, „The SH Torsion Double Minimum Potential in Methylthioglycolate as Studied by Millimeterwave Free Jet Absorption Spectroscopy and ab Initio Investigations“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1996**, *176*, 364–368, DOI 10.1006/jmsp.1996.0097.
- [280] H. V. L. Nguyen, M. Andresen, W. Stahl, „Conformational sampling and large amplitude motion of methyl valerate“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2021**, *23*, 2930–2937, DOI 10.1039/D0CP06057G.
- [281] A. O. Hernandez-Castillo, C. Abeysekera, B. M. Hays, I. Kleiner, H. V. L. Nguyen, T. S. Zwier, „Conformational preferences and internal rotation of methyl butyrate by microwave spectroscopy“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2017**, *337*, 51–58, DOI 10.1016/j.jms.2017.03.016.
- [282] W. G. D. P. Silva, L. Evangelisti, J. van Wijngaarden, „Internal Motions and Sulfur Hydrogen Bonding in Methyl 3-Mercaptopropionate“, *Journal of Physical Chemistry A* **2019**, *123*, 9840–9849, DOI 10.1021/acs.jpca.9b08681.
- [283] G. Williams, N. L. Owen, J. Sheridan, „Spectroscopic studies of some substituted methyl formates. Part 1.—Microwave spectra and internal rotation barriers of methyl-fluoroformate, -propionate, -cyanoformate, -acrylate and -acetate“, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions* **1971**, *67*, 922–949, DOI 10.1039/TF9716700922.

- [284] P. Groner, C. L. Tolley, J. R. Durig, „A microwave and ab initio structure determination of methyl chloroformate“, *Chemical Physics* **1990**, *142*, 381–394, DOI 10.1016/0301-0104(90)80033-T.
- [285] J. Thomas, O. Sukhorukov, W. Jäger, Y. Xu, „Direct Spectroscopic detection of the orientation of free OH groups in methyl lactate-(water)<sub>(1,2)</sub> clusters: hydration of a chiral hydroxy ester“, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 1156–1159, DOI 10.1002/anie.201308466.
- [286] H. V. L. Nguyen, W. Stahl, I. Kleiner, „Structure and rotational dynamics of methyl propionate studied by microwave spectroscopy“, *Molecular Physics* **2012**, *110*, 2035–2042, DOI 10.1080/00268976.2012.683884.
- [287] S. Herbers, D. Wachsmuth, D. A. Obenchain, J.-U. Grabow, „Rotational characterization of methyl methacrylate: Internal dynamics and structure determination“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *343*, 96–101, DOI 10.1016/j.jms.2017.10.006.
- [288] S. Melandri, B. M. Giuliano, A. Maris, L. B. Favero, P. Ottaviani, B. Velino, W. Caminati, „Methylsalicylate: A Rotational Spectroscopy Study“, *Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 9076–9079, DOI 10.1021/jp0723970.
- [289] K. Eibl, Dissertation, RWTH Aachen University, 2019, **2019**, DOI 10.18154/RWTH-2019-04976.
- [290] A. Jabri, B. Tercero, L. Margulès, R. A. Motiyenko, E. A. Alekseev, I. Kleiner, J. Cernicharo, J.-C. Guillemin, „Rotational spectroscopic study of S-methyl thioformate - A global laboratory analysis of ground and excited torsional states up to 660 GHz“, *Astronomy and Astrophysics* **2020**, *644*, A102, DOI 10.1051/0004-6361/202038200.
- [291] W. Caminati, R. Meyer, „Methyl and skeletal torsion interaction in methyl thiofluoroformate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1981**, *90*, 303–314, DOI 10.1016/0022-2852(81)90128-4.
- [292] W. Caminati, „Methyl barrier to internal rotation and evidence of torsion-torsion interaction in methyl thiolecyanoformate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1981**, *90*, 315–320, DOI 10.1016/0022-2852(81)90129-6.
- [293] W. Caminati, R. K. Bohn, N. S. True, „Methyl barrier to internal rotation and quadrupole coupling constants in S-methylchlorothioformate“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1980**, *84*, 355–361, DOI 10.1016/0022-2852(80)90027-2.

- [294] J. Nakagawa, Y. Shiki, M. Hayashi, „Microwave spectrum, structure, dipole moment, and internal rotation of methylsilylsulfide“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1987**, *122*, 1–8, DOI 10.1016/0022-2852(87)90213-X.
- [295] O. Zakharenko, V. V. Ilyushin, F. Lewen, H. S. P. Müller, S. Schlemmer, E. A. Alekseev, M. L. Pogrebnyak, I. A. Armieieva, O. Dorovskaya, L.-H. Xu, R. M. Lees, „Rotational spectroscopy of methyl mercaptan CH<sub>3</sub><sup>32</sup>S<sup>32</sup>H at millimeter and submillimeter wavelengths“, *Astronomy and Astrophysics* **2019**, *629*, A73, DOI 10.1051/0004-6361/201935759.
- [296] H. Hartwig, U. Kretschmer, H. Dreizler, „The <sup>33</sup>S Nuclear Quadrupole Hyperfine Structure in the Rotational Spectrum of <sup>32</sup>S, <sup>33</sup>S Dimethyl Disulfide“, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1995**, *50*, 131–136, DOI 10.1515/zna-1995-2-303.
- [297] N. Hansen, H. Hartwig, U. Kretschmer, H. Mäder, „<sup>33</sup>S nuclear quadrupole coupling in the microwave spectrum of methylthiocyanate“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1996**, *100*, 1182–1190, DOI 10.1002/bbpc.19961000714.
- [298] E. Hirota, K. Sakieda, Y. Kawashima, „Chirality of and gear motion in isopropyl methyl sulfide : A Fourier transform microwave study“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 8398–8404, DOI 10.1039/C002314K.
- [299] L. Tulimat, H. Mouhib, H. V. L. Nguyen, W. Stahl, „Laboratory rotational spectroscopy of methyl n-propyl sulfide: Conformational analysis and methyl internal rotation“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2020**, *373*, 111356, DOI 10.1016/j.jms.2020.111356.
- [300] J. Demaison, H. Maes, B. P. Van Eijck, G. Wlodarczak, M. C. Lasne, „Determination of the moment of inertia of methyl groups: Analysis of the millimeterwave spectra of cis-propanal and methylthioethyne“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1987**, *125*, 214–224, DOI 10.1016/0022-2852(87)90208-6.
- [301] C. Cabezas, C. Bermúdez, B. Tercero, J. Cernicharo, „The millimeter-wave spectrum and astronomical search for ethyl methyl sulfide“, *Astronomy and Astrophysics* **2020**, *639*, A129, DOI 10.1051/0004-6361/202038177.
- [302] M. Tyblewski, T. .-K. Ha, A. Bauder, „Microwave spectrum, electric dipole moment, internal rotation barrier, and molecular structure of methyl hydrodisulfide“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1986**, *115*, 353–365, DOI 10.1016/0022-2852(86)90052-4.

- [303] A. C. Fantoni, „Microwave spectrum, conformation and internal rotation in allyl methyl sulphide“, *Journal of Molecular Structure* **1991**, *243*, 131–139, DOI 10.1016/0022-2860(91)87031-C.
- [304] R. E. Penn, R. W. Grossmann, „Microwave spectrum of cyclopropyl methyl sulfide“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **1975**, *58*, 333–338, DOI 10.1016/0022-2852(75)90214-3.
- [305] Y. Niide, M. Hayashi, „Microwave spectrum of two top molecules in the excited states dimethyl ether, dimethyl sulfide, and dimethyl silane“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2004**, *223*, 152–165, DOI 10.1016/j.jms.2003.08.008.
- [306] K. M. Marstokk, H. Møllendal, S. Samdal, D. Steinborn, „Microwave spectrum, molecular structure, conformational equilibrium, vibrational frequencies and quantum chemical calculations for methyl vinyl sulfide“, *Journal of Molecular Structure* **2001**, *567-568*, 41–57, DOI 10.1016/S0022-2860(01)00532-4.
- [307] A. Melli, S. Potenti, M. Melosso, S. Herbers, L. Spada, A. Gualandi, K. G. Lengsfeld, L. Dore, P. Buschmann, P. G. Cozzi, J.-U. Grabow, V. Barone, C. Puzzarini, „A Journey from Thermally Tunable Synthesis to Spectroscopy of Phenylmethanimine in Gas Phase and Solution“, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 15016–15022, DOI 10.1002/chem.202003270.
- [308] P. Buschmann, K. G. Lengsfeld, S. Herbers, S. Genuit, C. M. Höhne, J.-U. Grabow, „Probing resonance effects in aromatic systems by nuclear quadrupole Coupling: Investigations of 3- and 4-chlorophenol by rotational spectroscopy“, *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1217*, 128224, DOI 10.1016/j.molstruc.2020.128224.
- [309] S. Herbers, P. Buschmann, J. Wang, K. G. Lengsfeld, K. P. R. Nair, J.-U. Grabow, „Reactivity and rotational spectra: the old concept of substitution effects“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 11490–11497, DOI 10.1039/D0CP01145B.
- [310] J. Wang, S. Herbers, P. Buschmann, K. Lengsfeld, J.-U. Grabow, G. Feng, Q. Gou, „Rotational spectra and molecular structures of ethylanilines“, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2020**, *33*, 119–124, DOI 10.1063/1674-0068/cjcp1912215.

- [311] J. Wang, S. Herbers, P. Buschmann, K. Lengsfeld, J.-U. Grabow, G. Feng, Q. Gou, „Rotational spectra and molecular structures of ethylanilines“, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2020**, *33*, 119–124, DOI 10.1063/1674-0068/cjcp1912215.



# Danksagung

Ich möchte mich recht herzlich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein großer Dank geht vor allem an meinen Betreuer Herrn Jens-Uwe Grabow. Ich danke Herrn Grabow für die Möglichkeit in seiner Gruppe verschiedene Projekte frei bearbeiten zu können, sowie für die hilfreichen Diskussionen und Seminare. Hervorzuheben sind auch die wissenschaftlichen Kooperationen mit anderen Gruppen aus der ganzen Welt. Darüber hinaus möchte ich hier auch die Tagungen erwähnen, die ich besuchen konnte, die mir in sehr guter Erinnerung bleiben werden.

Weiterhin möchte ich mich bei Philipp Buschmann für die ausführlichen Diskussionen und seine unermüdliche Ausdauer dabei, für seinen Ideenreichtum, für die langen Publikationsabende und interessanten Gespräche während und neben der Arbeit bedanken. Zuletzt natürlich auch für das Lektorat und die Entfernung der 24 Uhr Sätze.

Ebenfalls möchte ich Prof. Franz Renz für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Großen Dank möchte ich auch Daniel Obenchain und Halima Mouhib aussprechen, die sich bereit erklärten die Rolle als KoreferentIn zu übernehmen. Dann möchte ich mich auch bei Sven Herbers bedanken, der mir den Umgang mit den Spektrometern und Programmen erklärte, sowie bei einzelnen Fragestellungen ein offenes Ohr hatte.

Nicht zu vergessen sind die BachelorantInnen und ForschungspraktikantInnen, die ich unter anderem mitbetreut habe. Ich möchte mich bei euch bedanken für die schöne Zeit im Labor, den Nachfragen und allgemein der Zusammenarbeit mit euch.

Weiterhin möchte ich mich bei Kerstin und Yvonne bedanken für die Organisation im Rahmen der Doktorarbeit und der Arbeit am Institut.

Ein weiterer großer Dank geht an die Mitarbeiter des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie allen voran Herrn Prof. Becker und seiner Arbeitsgruppe. Mit ihrer tatkräftigen Unterstützung durch Diskussionen, Fehlerfindung und der moralischen Unterstützung bei der Arbeit allgemein.

Ich möchte mich ebenfalls beim LUIS bedanken, da die große Anzahl der Rechnungen innerhalb dieser Arbeit teilweise mit dem Rechen-Cluster durchgeführt wurden, welcher

von der Leibniz Universität Hannover, vom Niedersächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kultur (MWK) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) getragen wird.

Ich möchte mich auch dieser Stelle noch beim Verband der chemischen Industrie e.V. für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Kekulé-Stipendiums bedanken.

Ein besonderer Dank geht an meine Familie und meine Freunde, die mich bei meinem gesamten Studium begleitet und unterstützt haben und dabei immer eine Engelsgeduld besaßen, auch wenn ich manchmal nicht einfach war. Aber besonders hervorheben möchte ich in diesem Rahmen meine Frau Franziska und meine beiden Töchter Nila und Maya. Ihr habt mich immer zum Lachen gebracht, mich bei allen Dingen privat wie auch im Studium unterstützt. Ohne euch wäre ich nicht an diesen Punkt gelangt. Danke!



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Kevin Gregor Lengsfeld  
Geburtsdatum: 31.03.1993  
Geburtsort: Salzgitter  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

## Ausbildung

07.2019 - 06.2021 Promotionsstudium und Bearbeitung der Dissertation am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz-Universität Hannover bei Prof. Dr. Jens-Uwe Grabow

10.2017 - 06.2019 Masterstudium an der Leibniz Universität Hannover im Fach M. Sc. Chemie; Abschlussarbeit zum Thema „Rotationsspektroskopische Untersuchungen an polymersierbaren Molekülen“; Abschluss M. Sc. Chemie mit dem Schwerpunkt Material- und Nanochemie

10.2014 - 09.2017 Bachelorstudium an der Leibniz Universität Hannover im Fach B. Sc. Chemie; Abschlussarbeit zum Thema „Quantenchemische Untersuchungen an Silanmolekülen“; Abschluss B. Sc. Chemie

09.2011 - 07.2014 Ausbildung zum Chemielaboranten in der Sweet Tec GmbH Boizenburg

09.2003 - 07.2011 Goethe-Gymnasium-Ludwigslust  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

03.2003 - 07.2003 Grundschule Kummer

08.1999 - 03.2003 Grundschule Altstadtchule



## Wissenschaftliche Publikationen

- K. G. Lengsfeld u. a., „A prochiral precursor in space? Accurate laboratory characterization of acetylacetylene in the cm-wave region“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *377*, 111441, DOI 10.1016/j.jms.2021.111441
- X. Li u. a., „The 2,2,4,4-tetrafluoro-1,3-dithietane $\cdots$ NH<sub>3</sub> complex: A rotational study reveals a N $\cdots$  $\sigma$ -hole interaction“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2021**, *376*, 111409, DOI 10.1016/j.jms.2020.111409
- A. Melli u. a., „A Journey from Thermally Tunable Synthesis to Spectroscopy of Phenylmethanimine in Gas Phase and Solution“, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 15016–15022, DOI 10.1002/chem.202003270
- P. Buschmann u. a., „Probing resonance effects in aromatic systems by nuclear quadrupole Coupling: Investigations of 3- and 4-chlorophenol by rotational spectroscopy“, *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1217*, 128224, DOI 10.1016/j.molstruc.2020.128224
- P. Buschmann u. a., „Proton inversion tunneling in the rotational spectrum of acetone cyanohydrin“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2020**, *373*, 111372, DOI 10.1016/j.jms.2020.111372
- K. G. Lengsfeld u. a., „Barrier to internal rotation, symmetry and carbonyl reactivity in methyl 3,3,3-trifluoropyruvate“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2020**, *234*, 1383–1393, DOI 10.1515/zpch-2020-0008
- S. Herbers u. a., „Reactivity and rotational spectra: the old concept of substitution effects“, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 11490–11497, DOI 10.1039/DOCP01145B
- J. Wang u. a., „Rotational spectra and molecular structures of ethylanilines“, *Chinese Journal of Chemical Physics* **2020**, *33*, 119–124, DOI 10.1063/1674-0068/cjcp1912215

- S. Herbers u. a., „Thermal self polymerization investigated by microwave molecular spectroscopy – Rotational characterization of the methyl methacrylate dimer“, *Journal of Molecular Spectroscopy* **2018**, *351*, 49–54, DOI 10.1016/j.jms.2018.07.007