

Untersuchung molekularer Strukturparameter und interner
Dynamik mittels hochaufgelöster
Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von
Sven Herbers, M.Sc.

[2019]

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

Korreferenten: Prof.in Dr. rer. nat. Melanie Schnell, Prof. Dr. Alberto Lesarri

Tag der Promotion: [04.06.2019]

Abstract

In this thesis the first microwave spectroscopic investigations of methyl methacrylate (MMA) and methacrylic acid (MAA) and their *s-trans* and *s-cis* conformers as well as of the covalently bonded MMA dimer of thermal self-polymerization are described. In addition, all singly substituted heavy atom isotopologues of MMA monomer and MAA, were measured in their natural abundance. Due to the internal rotation of methyl groups, the microwave spectra are extremely complex. The coupling of the internal rotation to the overall rotation was successfully treated with the combined-axis-method (CAM) implemented in the program XIAM. In addition, the very flat potential hypersurface of the MMA dimer leads to a very flexible molecule and the quantum-chemically predicted equilibrium structures vary tremendously between different methods. This makes the dimer experimental data perfect for benchmarking procedures. A novel approach to comparing quantum-chemical methods with a small data set suggests that CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ is an excellent method for the investigated molecules and similar systems. After this initial benchmarking, combinations of microwave data with CAM-B3LYP-D3BJ vibrational corrections were formulated to determine the equilibrium structures of the species with for MMA and MAA unprecedented sub-pm accuracy.

The structures were determined following two approaches. On the one hand Kraitchman's equations were used ($r_{s \rightarrow e, SE}$) and on the other hand a fit of internal structural parameters to experimental rotational constants was performed ($r_{0 \rightarrow e, SE}$). Synthetic data studies have shown that, $r_{0 \rightarrow e, SE}$ is the more accurate equilibrium structure for the investigated molecules. The difference to $r_{s \rightarrow e, SE}$ may be interpreted as an indicator for the quality.

The accuracy of the presented structures is so high, that they should be used in benchmarking procedures of the most sophisticated quantum-chemical methods. This is exemplified for the methods CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ and B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ, both of which show significant deviations from the determined equilibrium structures.

The results of the studies will be useful in future investigations of the trimer of MMA and higher oligomers. These should be well predicted using the CAM-B3LYP-D3BJ method and have similar barriers to internal rotation as the

dimer. If the trimer also shows good agreement with the quantum-chemical predictions, CAM-B3LYP-D3BJ (or a derived force field in molecular mechanics simulations) could be tested for the reproduction of macroscopic properties known from experimental studies in the literature, e.g. density of monomer and dimer or the shear modulus of the polymer. If this is successful and agreement is also found for the macroscopic properties of the condensed phase, other systems might be treated similarly, even if the macroscopic properties are not known experimentally.

Keywords: methyl methacrylate, methacrylic acid, microwave spectroscopy, internal rotation, structure determination

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die ersten mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen von Methylmethacrylat (MMA) und Methacrylsäure (MAA) und deren *s-trans*- und *s-cis*-Konformeren sowie des kovalent gebundenen MMA-Dimers der thermischen Selbstpolymerisation beschrieben. Darüber hinaus wurden alle einfach an den schweren Atomen substituierten Isotopologen von MMA-Monomer und MAA in ihrer natürlichen Häufigkeit gemessen. Aufgrund der internen Rotation von Methylgruppen sind die Mikrowellenspektren sehr komplex. Die Kopplung der internen Rotation an die Gesamtrotation wurde erfolgreich mit der im Programm XIAM implementierten kombinierten-Achsen-Methode (CAM) behandelt. Darüber hinaus führt die sehr flache Potential-Hyperfläche des MMA-Dimers zu einem sehr flexiblen Molekül und die quantenchemisch vorhergesagte Gleichgewichtsstruktur variiert zwischen verschiedenen Methoden enorm. Damit sind die experimentellen Daten des Dimers perfekt für Benchmarking-Prozeduren geeignet. Ein neuartig vorgestellter Ansatz zum Vergleich quantenchemischer Methoden anhand eines kleinen Datensatzes, lässt darauf schließen, dass CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ eine für die untersuchten Moleküle und ähnliche Systeme ausgezeichnet geeignete Methode ist. Nach diesem anfänglichen Benchmarking wurden Kombinationen von Mikrowellendaten mit CAM-B3LYP-D3BJ-Schwingungskorrekturen formuliert, um die Gleichgewichtsstrukturen der Spezies zu bestimmen. Diese weisen eine für MMA und MAA bisher unerreichte sub-pm Genauigkeit auf. Die Strukturen wurden zwei Ansätzen folgend bestimmt. Zum einen wurden Kraitchmans Gleichungen verwendet ($r_{s \rightarrow e, SE}$), zum anderen wurde eine Anpassung von internen Strukturparametern zur Annäherung der experimentellen Rotationskonstanten durchgeführt ($r_{0 \rightarrow e, SE}$). Untersuchungen an synthetischen Daten zeigten, dass die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ als bevorzugte Gleichgewichtsstruktur für die hier betrachteten Moleküle zu empfehlen ist. Die Differenz zur $r_{s \rightarrow e, SE}$ kann als ein Qualitätsindikator interpretiert werden.

Die Genauigkeit der präsentierten Strukturen ist so hoch, dass sie in Benchmarking-Prozeduren der genauesten quantenchemischen Rechenmethoden genutzt werden sollten. Dies ist beispielhaft für die Methoden CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ und B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ gezeigt, die beide

signifikante Abweichungen von den ermittelten Gleichgewichtsstrukturen zeigen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen werden insbesondere bei zukünftigen Untersuchungen des Trimers von MMA und höheren Oligomeren von Nutzen sein. Diese sollten mit der CAM-B3LYP-D3BJ-Methode gut vorhergesagt werden können und ähnliche Barrieren für die interne Rotation wie das Dimer aufweisen. Wenn das Trimer ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der quantenchemischen Vorhersage zeigt, könnte CAM-B3LYP-D3BJ (oder ein abgeleitetes Kraftfeld in molekular mechanischen Simulationen) auf die Reproduktion makroskopischer Eigenschaften getestet werden, die aus experimentellen Untersuchungen in der Literatur bekannt sind, z. B. Dichte von Monomer und Dimer oder das Schermodul des Polymers. Wenn dies gelingt und gute Übereinstimmung auch für die makroskopischen Eigenschaften der kondensierten Phasen erzielt wird, liegt es nahe, dass andere Systeme auf ähnliche Weise behandelt werden können, selbst wenn die makroskopischen Eigenschaften nicht experimentell bekannt sind.

Schlagwörter: Methylmethacrylat, Methacrylsäure, Mikrowellenspektroskopie, interne Rotation, Strukturbestimmung

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Interne Rotation - Der Methylrotor	5
2.1	Tunnelaufspaltung	5
2.2	Spinstatistik	7
2.3	Gruppentheorie	9
2.4	Gruppentheorie für zwei Methylrotoren	11
2.5	Kopplung von interner Rotation mit Gesamtrotation	14
2.5.1	Hamiltonoperator	14
2.5.2	Hauptträgheitsachsenmethode (PAM)	16
2.5.3	Interne-Achsen-Methode (IAM)	17
2.5.4	ρ -Achsen-Methode (RAM)	17
2.5.5	Kombinierte-Achsen-Methode (CAM)	18
2.6	Grenzfälle interner Rotation	18
2.7	Programme zur internen Rotation: XIAM und IAMCALC/SPFIT	21
2.8	IAMCALC/SPFIT	21
2.9	XIAM	25
2.9.1	Konfiguration des Quellcodes	26
2.9.2	Anwendung am Beispiel 2,4,5-Trifluortoluol	27
3	Strukturbestimmung	31
3.1	Kraitchman Substitutionsstruktur	31
3.2	r_0 -Struktur	35
3.3	Strukturbestimmung am Beispiel 2,3-Difluortoluols	37
3.3.1	Semi-experimentelle $r_{s \rightarrow e, SE}$ -Struktur	37
3.3.2	Semi-experimentelle $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Struktur	45

4	Experimente am Methylmethacrylat-System	55
4.1	Methylmethacrylat-Monomer	56
4.1.1	Experimentelles	56
4.1.2	Ergebnisse	57
4.2	Methylmethacrylat-Dimer	60
4.2.1	Experimentelles	60
4.2.2	Ergebnisse	62
4.3	Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen	66
4.4	Methacrylsäure	68
4.4.1	Experimentelles	70
4.4.2	Ergebnisse	70
4.5	Gleichgewichtsstrukturen von Methylmethacrylat und Methacrylsäure	73
4.5.1	Strukturen	74
4.5.2	Abschätzung des Fehlers	79
5	Fazit	81
5.1	Synopse	81
5.2	Ausblick	82
	Anhang A	85
A.1	Schwingungskorrigierte Rotationskonstanten von MMA und MAA	86
A.2	Kraitchman Strukturen - Kartesische Koordinaten für MMA und MAA	91
A.3	XIAM Eingabe- und Ausgabedatei von 2,4,5-Trifluortoluol . . .	93
	Anhang B	113
B.1	Liste bereits erschienener Publikationen	113
B.2	Abdrucke bereits erschienener Publikationen	115
	Literatur	168

Kapitel 1

Einleitung

Die Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie (FTMW-Spektroskopie) gewährt mit ihrer unübertroffenen Präzision einzigartige Einblicke in die Struktur von Molekülen, welche sich in den Rotationskonstanten widerspiegelt. Mögliche Anwendungen der FTMW-Spektroskopie sind zahlreich. So lassen sich, mit Hilfe der von Radioteleskopen aufgenommenen Spektren, Moleküle im interstellaren Raum nachweisen, die zuvor im Labor untersucht wurden. Ein Beispiel ist der Fall des Methylisocyanates, dessen Rotationspektrum im interstellaren Medium identifiziert wurde [1]; hierbei spielten vorhergehende Laborexperimente eine entscheidende Rolle [1–7]. Methylisocyanat ist auch eines der 16 organischen Moleküle, die durch den Lander Philae, abgesetzt durch die Sonde Rosetta auf dem Kometen 67P/Churyumov-Gerasimenko im Jahr 2014, mittels Flugzeitmassenspektrometer detektiert und identifiziert wurden [8].

Das Mikrowellenspektrum eines Moleküls ist sehr spezifisch, so lässt sich jedes Konformer einer jeden Verbindung anhand des Rotationspektrums unterscheiden. Hierbei ist zu beachten, dass die Mikrowellenspektroskopie auf Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment beschränkt ist. Die hohe Spezifität und hohe Empfindlichkeit, bis zu wenige Nanomol des Moleküls pro Mol des Gasgemisches (wenige „parts per billion“ ppb), legen eine Anwendung in der chemischen Analyse nahe, auch wenn diese Idee noch keine weite kommerzielle Verbreitung gefunden hat (siehe z.B. [9]). Dabei wurden erste Anwendungsversuche zur Analyse von Verbrennungsprozessen durchgeführt [10]. Auch Anwendungen zur Diagnostik in der Medizin, insbesondere zur

Atemanalyse, sind nicht ausgeschlossen (siehe z.B. die Entwicklungen im Millimeterwellen und THz Bereich [11]).

Des Weiteren können Molekülstrukturen aus den Rotationsspektren ermittelt werden. Die Übereinstimmung zwischen experimenteller Struktur und quantenchemischer Vorhersage kann als Gütemaß zur Beurteilung verschiedener Rechenmethoden verwendet werden. Ein größerer Satz an semi-experimentellen Strukturen mit sub-pm Genauigkeit, der für solche Zwecke genutzt werden kann, lässt sich in [12, 13] finden. In diesen Artikeln wird außerdem die etablierte Methode zur Ermittlung von semi-experimentellen Strukturen beschrieben. Die Datensätze beschränken sich jedoch auf kovalente Bindungen. Semi-experimentelle intermolekulare Bindungsparameter finden sich in [14]. Ein Beispiel für die Beurteilung von Rechnungen anhand semi-experimenteller Strukturen ist die Untersuchung am Uracil, bei der aus schwingungskorrigierten Rotationskonstanten in Kombination mit Daten aus der Gasphasenelektronenbeugung eine hoch präzise Gleichgewichtsstruktur ermittelt wurde, die dazu diente die Präzision der CCSD(T)(all)/cc-pwCVTZ Methode, kombiniert mit MP2 Korrekturen des Basissatzfehlers, zu bestätigen. Die Abweichungen zwischen semi-experimenteller Gleichgewichtsstruktur und quantenchemischer Vorhersage lagen bei nur wenigen 0.1 pm Unterschied in den Bindungslängen der schweren Atome [15]. In einem anderen Beispiel wurde die Präzision von verschiedenen *ab initio* Methoden bezüglich intermolekularer Abstände in Komplexen untersucht; dabei zeigte die ω B97M-V Methode eine gute Gesamtperformance [16].

Ein Hindernis bei der Analyse von Rotationsspektren im Mikrowellenbereich stellt häufig die Kopplung von internen Freiheitsgraden an die Rotation der Moleküle dar. So ist die interne Rotation von Methylgruppen weit verbreitet. Ohne eine genaue Behandlung dieser Komplikation ist oft keine präzise Bestimmung der Rotationskonstanten und somit auch keine quantitative Bestimmung der Struktur des Moleküls möglich.

Die Experimente in dieser Arbeit behandeln insbesondere das Monomer und das Dimer des Methylmethacrylats (MMA). Da das MMA Methylgruppen besitzt, deren interne Rotation an die Gesamtrotation des Monomers und Dimers koppelt, werden zunächst im Zuge des theoretischen Hintergrunds die interne

Rotation und verschiedene verbreitete Methoden zur Behandlung an Beispielen diskutiert. Anschließend werden Möglichkeiten zur Strukturbestimmung anhand von Rotationskonstanten erläutert. Dem theoretischen Hintergrund folgen Ergebnisse bezüglich des MMA-Polymerisationssystems und ein Ansatz zur Beurteilung verschiedener quantenchemischer Rechenmethoden basierend auf der Übereinstimmung mit Mikrowellendaten. Durch Vergleich von experimentellen mit vorhergesagten Rotationskonstanten wurde dabei die CAM-B3LYP-D3BJ[17–25] als gute Methode aus dem Bereich der Dichtefunktionaltheorie ermittelt. Sofern nicht anders gekennzeichnet, wurden alle quantenchemischen Rechnungen in dieser Arbeit mit Gaussian09 E.01[26] oder Gaussian16 A.03[27] durchgeführt. Die Idee dieser Arbeit ist, mit kleinen Bausteinen, hier Monomer und Dimer des MMA, zu beginnen und mit Hilfe der experimentellen Daten die Vorhersage höherer Oligomere und makroskopischer Eigenschaften, z.B. der Dichte, zu verbessern.

Kapitel 2

Interne Rotation - Der Methylrotor

Der Drehimpuls der internen Rotation einer Methylgruppe kann an die Gesamttrotation des Moleküls koppeln, dies führt im Falle einer dreizähligen Potentialfunktion zu einer Aufspaltung der Signale in zwei Symmetrie-Spezies A und E . Wird die interne Rotation separat von der Gesamttrotation betrachtet, lässt sich mit Hilfe von gruppentheoretischen Überlegungen zeigen, dass Übergänge der A und der E Spezies die gleiche Intensität aufweisen. Dies soll in diesem Kapitel näher beleuchtet werden. Anschließend wird auf die quantenmechanische Behandlung der Kopplung zwischen Methyl- und Gesamttrotation eingegangen.

2.1 Tunnelaufspaltung

In Abbildung 2.1 ist ein dreizähliges Potential V_3 mit drei lokalisierten Basisfunktionen ϕ_1 , ϕ_2 , und ϕ_3 dargestellt. Bei unendlich hoher Potentialbarriere können die lokalisierten Basisfunktionen als Eigenfunktionen betrachtet werden; im Matrixformalismus lautet der Tunnelenergieoperator:

$$\mathbf{H}_{V_3=\infty} = \begin{pmatrix} E & 0 & 0 \\ 0 & E & 0 \\ 0 & 0 & E \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Die Basisfunktionen sind orthogonale Eigenfunktionen zum Hamiltonoperator, sodass keine Außerdiagonalelemente auftreten. Bei endlicher Potentialbarriere

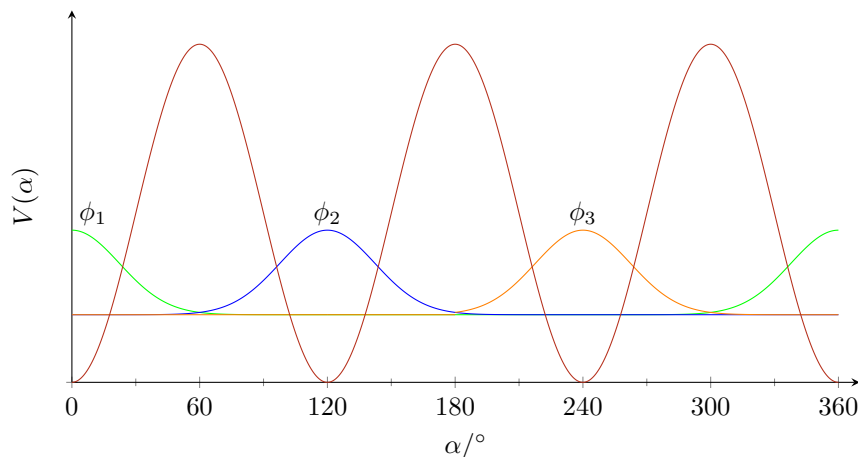


Abbildung 2.1: Darstellung der lokalisierten Basisfunktion ϕ_1 (grün), ϕ_2 (blau) und ϕ_3 (orange) in einem V_3 -Potential mit endlicher Barriere.

kommt es jedoch zum Überlapp

$$\mathbf{H}_{V_3} = \begin{pmatrix} E & B & B \\ B & E & B \\ B & B & E \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

und es ergeben sich die Eigenfunktionen ψ mit den Eigenwerten λ zu

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) && \text{mit } \lambda_1 = E + 2B \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_1 + \phi_3) && \text{mit } \lambda_2 = E - B \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\phi_1 + \phi_2) && \text{mit } \lambda_3 = E - B \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit der total symmetrischen Funktion ψ_1 . Die Funktionen ψ_2 und ψ_3 weisen hingegen keine nützliche Symmetrie auf, unterliegen jedoch dem Superpositionsprinzip. Eine Linearkombination der Art $\psi_{E_1} = \sqrt{\frac{2}{3}}(\epsilon^*\psi_2 + \epsilon\psi_3)$ bzw. $\psi_{E_2} = \sqrt{\frac{2}{3}}(\epsilon\psi_2 + \epsilon^*\psi_3)$ mit $\epsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}}$ liefert folgenden neuen Satz an Eigenfunk-

tionen:

$$\begin{aligned}
\psi_A &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) && \text{mit } \lambda_A = E + 2B \\
\psi_{E_1} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \epsilon\phi_2 + \epsilon^*\phi_3) && \text{mit } \lambda_E = E - B \\
\psi_{E_2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \epsilon^*\phi_2 + \epsilon\phi_3) && \text{mit } \lambda_E = E - B
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Die neuen Eigenfunktionen¹ weisen unter C_3 -Rotation (Indexwechsel in den Basisfunktionen $1, 2, 3 \rightarrow 3, 1, 2$) ein Verhalten auf,

$$C_3 : \psi_A \rightarrow \psi_A; \psi_{E_1} \rightarrow \epsilon\psi_{E_1}; \psi_{E_2} \rightarrow \epsilon^*\psi_{E_2} \tag{2.5}$$

$$C_3^2 : \psi_A \rightarrow \psi_A; \psi_{E_1} \rightarrow \epsilon^*\psi_{E_1}; \psi_{E_2} \rightarrow \epsilon\psi_{E_2} \tag{2.6}$$

welches innerhalb der C_3 -Gruppe als total symmetrisch A oder E_1 bzw. E_2 Symmetrie bezeichnet wird. Bei C_3 -Rotation bleibt ψ_A unverändert und ψ_{E_1} sowie ψ_{E_2} werden gegensinnig um 120° gedreht. Der Nutzen dieser Formulierung von Eigenfunktionen wird bei Überlegungen bezüglich des Pauliprinzips deutlich.

2.2 Spinstatistik

Das Pauliprinzip besagt (unter anderem), dass bei Vertauschung zweier äquivalenter Fermionen, das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion geändert werden

¹Keine der hier gezeigten Eigenfunktionen ist normalisiert. Da die Basis nicht orthogonal ist, kann auch die Orthogonalität nicht einfach geprüft werden. Die Orthogonalität zwischen ψ_{E_1} und ψ_{E_2} sei dennoch kurz demonstriert angenommen $\int \phi_1^2 d\tau = 1$:

$$\begin{aligned}
\langle E_1 | E_2 \rangle &= \int (\phi_1 + \epsilon^*\phi_2 + \epsilon\phi_3)(\phi_1 + \epsilon\phi_2 + \epsilon^*\phi_3) d\tau \\
&= \int \phi_1^2 d\tau + \epsilon \int \phi_1^2 d\tau + \epsilon^* \int \phi_1^2 d\tau + \text{Rest} \\
&= 1 + \epsilon + \epsilon^* + \text{Rest} \\
&= 0 + \text{Rest}
\end{aligned}$$

$$\text{Der Rest besteht aus den Mischtermen: } \text{Rest} = 2\epsilon^* \int \phi_1 \phi_2 d\tau + 2\epsilon \int \phi_1 \phi_3 d\tau + 2\epsilon\epsilon^* \int \phi_2 \phi_3 d\tau = 2(\epsilon^* + \epsilon + 1)S = 0 \rightarrow \langle E_1 | E_2 \rangle = 0 \text{ ,}$$

wobei S das Überlappungsintegral der Basisfunktionen ist, welches für jede der möglichen Kombinationen den gleichen Wert aufweist.

muss. Folglich muss unter C_3 -Rotation einer Methyl-Gruppe, welche einer Vertauschung von zwei mal zwei Fermionen gleichkommt, das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion $\Psi = \psi_{el} \cdot \psi_{rot} \cdot \psi_{vib} \cdot \psi_{introt}$ beibehalten werden. Im allgemeinen Fall eines asymmetrischen Moleküls im Grundzustand, sind ψ_{el} , ψ_{rot} und ψ_{vib} symmetrisch bezüglich der C_3 -Vertauschung der Protonen im Methylrotor. Es verbleibt die Wellenfunktion zur internen Rotation $\psi_{introt} = \psi_{tors} \cdot \varphi_{H3,Spin}$, welche sich aus der Torsionswellenfunktion ψ_{tors} (ψ_A , ψ_{E_1} oder ψ_{E_2}) und der Spinfunktion der drei Protonen $\varphi_{H3,Spin}$ zusammensetzt. Die ψ_{tors} sind bereits bekannt, und die $2^3 = 8$ verschiedenen $\varphi_{H3,Spin}$ lassen sich wie folgt aufstellen:

A-Symmetrie:

$$\begin{aligned} & | \uparrow \uparrow \uparrow \rangle \\ & | \uparrow \uparrow \downarrow \rangle + | \uparrow \downarrow \uparrow \rangle + | \downarrow \uparrow \uparrow \rangle \\ & | \downarrow \downarrow \uparrow \rangle + | \downarrow \uparrow \downarrow \rangle + | \uparrow \downarrow \downarrow \rangle \\ & | \downarrow \downarrow \downarrow \rangle \end{aligned}$$

E_1 -Symmetrie:

$$\begin{aligned} & | \uparrow \uparrow \downarrow \rangle + \epsilon | \uparrow \downarrow \uparrow \rangle + \epsilon^* | \downarrow \uparrow \uparrow \rangle \\ & | \downarrow \downarrow \uparrow \rangle + \epsilon | \downarrow \uparrow \downarrow \rangle + \epsilon^* | \uparrow \downarrow \downarrow \rangle \end{aligned}$$

E_2 -Symmetrie:

$$\begin{aligned} & | \uparrow \uparrow \downarrow \rangle + \epsilon^* | \uparrow \downarrow \uparrow \rangle + \epsilon | \downarrow \uparrow \uparrow \rangle \\ & | \downarrow \downarrow \uparrow \rangle + \epsilon^* | \downarrow \uparrow \downarrow \rangle + \epsilon | \uparrow \downarrow \downarrow \rangle \end{aligned}$$

Um dem Pauliprinzip zu genügen, benötigt ψ_{introt} die A -Symmetrie bezüglich der C_3 -Rotation. Mit $\epsilon \cdot \epsilon^* = e^{i\frac{2\pi}{3}} \cdot e^{-i\frac{2\pi}{3}} = 1$ ergibt sich, dass dann nur folgende Kombinationen möglich sind:

$$\begin{aligned} \psi_{introt} &= \psi_A \cdot \varphi_A \text{ oder} \\ \psi_{introt} &= \psi_{E_1} \cdot \varphi_{E_2} \text{ oder} \\ \psi_{introt} &= \psi_{E_2} \cdot \varphi_{E_1} \end{aligned}$$

Von den Funktionen des Typs φ_A gibt es vier, von φ_{E_1} und φ_{E_2} je zwei. Dies bedeutet, dass mit den ψ_A -Spezies insgesamt vier Zustände kombiniert werden können (alle mit φ_A), welche das Pauliprinzip erfüllen, und die ψ_E Spezies

ebenfalls insgesamt vier Zustände umfassen. Die Aussage der Spinstatistik ist also, dass A und E Spezies im Spektrum die gleiche Intensität aufweisen sollten².

2.3 Gruppentheorie

Das selbe Ergebnis wie in Kapitel 2.2 wird ebenfalls erhalten, folgt man streng dem gruppentheoretischen Formalismus. Hierzu wird zunächst die Charaktertafel der C_3 -Gruppe [28] in Tabelle 2.1 betrachtet.

Tabelle 2.1: Charaktertafel zur C_3 -Punktgruppe mit $\epsilon = e^{i\frac{2\pi}{3}}$.

Symmetriespezies	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E_1	1	ϵ	ϵ^*
E_2	1	ϵ^*	ϵ

Nun werden die 8 Spin-Basisfunktionen

$$\begin{aligned}
 &|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle \\
 &|\downarrow\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\uparrow\rangle, |\uparrow\uparrow\downarrow\rangle \\
 &|\uparrow\downarrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\downarrow\uparrow\rangle \\
 &|\downarrow\downarrow\downarrow\rangle
 \end{aligned}$$

und die Wirkung der C_3 -Rotation auf diese betrachtet. Die Matrixdarstellung in dieser Basis lautet:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

²Bei kleiner Energiedifferenz ($\Delta E \ll kT$, gewährleistet bei mittleren und hohen Barrieren) sowie bei schwacher Kopplung (kleines ρ , siehe Kapitel 2.5), sodass die Integrale $\langle J'K'_aK'_c, A|\hat{\mu}|J''K''_aK''_c, A\rangle = \langle J'K'_aK'_c, E|\hat{\mu}|J''K''_aK''_c, E\rangle$ näherungsweise gleich sind.

Die Charaktere (Spur der Matrixdarstellung) zu den Symmetrieoperationen sind $\Gamma : (\chi(\mathbf{E}); \chi(\mathbf{C}_3); \chi(\mathbf{C}_3^2)) = (8; 2; 2)$ was widerspiegelt, dass unter C_3 -Operation nur zwei Basisfunktionen unverändert bleiben. Durch Änderung der Basis (Ähnlichkeitstransformation) können die Matrizen in Blockdiagonalform gebracht werden, die einzelnen Blöcke über alle Matrizen stellen eigene Repräsentationen dar. Als „Ausreduzieren“ wird der Vorgang bezeichnet, indem ermittelt wird in welche direkte Summe³ aus irreduziblen Darstellungen sich die Repräsentation nach entsprechendem Basiswechsel zerlegen lässt. Hierzu werden lediglich die Charaktere in der reduzierten Repräsentation „red“ sowie die Charaktere in der irreduziblen Repräsentation „i“ benötigt um die Koeffizienten

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_J \chi(\mathbf{J})_{red} \chi(\mathbf{J})_i \quad (2.7)$$

in der direkten Summe zu ermitteln. Hierbei sind J die verschiedenen Repräsentationen der Symmetrieoperationen und h ist die Ordnung der Gruppe, welche der Gesamtanzahl an Symmetrieoperationen entspricht, hier also $h = 3$. Es ergibt sich mit $\epsilon + \epsilon^* = 2\cos(\frac{2\pi}{3}) = -1$:

$$\begin{aligned} a_A &= \frac{1}{3} \cdot (8 + 2 + 2) = 4 \\ a_{E_1} &= \frac{1}{3} \cdot (8 + 2\epsilon + 2\epsilon^*) = \frac{1}{3} \cdot (8 - 2) = 2 \\ a_{E_2} &= \frac{1}{3} \cdot (8 + 2\epsilon^* + 2\epsilon) = \frac{1}{3} \cdot (8 - 2) = 2 \end{aligned}$$

und somit lässt sich die Darstellung als

$$\Gamma = 4A + 2E_1 + 2E_2$$

formulieren. Durch diese Notation wird hervorgehoben, dass sich aus den 8 Spinbasisfunktionen der drei Wasserstoffatome gleichzeitig vier Funktionen mit Symmetrie A , zwei Funktionen mit Symmetrie E_1 und zwei Funktionen mit Symmetrie E_2 bilden lassen. Wie diese explizit aussehen, ist nicht von Belang. Analog lässt sich mit den drei lokalisierten Torsionsbasisfunktionen argumentieren. Mit den Basisfunktionen ϕ_1 , ϕ_2 , und ϕ_3 , dargestellt in Abbildung 2.1,

³Direkte Summe: $\mathbf{A} \oplus \mathbf{B} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ 0 & \mathbf{B} \end{pmatrix}$

ergibt sich:

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{C}_3^2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Somit ist $\Gamma : (3; 0; 0)$ und damit $\Gamma = A + E_1 + E_2$ (entsprechend den Linearkombinationen ermittelt in Gleichung (2.4)). Nur Produkte von Spin- und Torsionsfunktionen sind möglich, die A -Symmetrie aufweisen:

$$\Gamma_{tors} \times \Gamma_{H3,spin} \supset A \quad (2.8)$$

Die Produkte aus Torsions- und Spinfunktionen lassen sich aus

$$\begin{aligned} A \times (4A + 2E_1 + 2E_2) &= (4A + 2E_1 + 2E_2) \\ (E_1 + E_2) \times (4A + 2E_1 + 2E_2) &= (4A + 6E_1 + 6E_2) \end{aligned} \quad (2.9)$$

gewinnen, da das Produkt $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ von zwei Darstellungen \mathbf{A} und \mathbf{B} den Charakter

$$\chi(\mathbf{J})_{A \times B} = \chi(\mathbf{J})_A \cdot \chi(\mathbf{J})_B$$

besitzt. Aus der Charaktertafel der Gruppe C_3 ergibt sich, dass Multiplikation mit A keine Veränderungen hervorruft und es gilt $E_1 \times E_1 = E_2$ sowie $E_1 \times E_2 = A$. Die Ergebnisse der Produkte in Gleichung (2.9) geben an, wie viele Funktionen der erlaubten A -Symmetrie für jede Torsionsspezies existieren. Sowohl für die A -Spezies als auch für die E -Spezies ergeben sich vier erlaubte Funktionen, dementsprechend ist zu erwarten, dass die Intensität für beide Spezies im Spektrum gleich ist.

2.4 Gruppentheorie für zwei Methylrotoren

Für zwei Methylrotoren in einem asymmetrischen Molekül, wird die Punktgruppe G_9 genutzt. Diese Punktgruppe beinhaltet das Einheitselement E , sowie C_3 und C_3^2 für jeden Rotator und außerdem vier gemischte Operationen an denen beide Rotatoren beteiligt sind, beispielsweise C_3C_3' . Die Charaktertafel [29] ist in Tabelle 2.2 dargestellt. Da die Bezeichnungen für die Symmetriespezies in der Literatur variieren, soll hier die Identifizierung mithilfe der Symmetriezahl σ mit $\chi(C_3) = \epsilon^\sigma$ angegeben werden, welche in der Literatur einheitlich

ist. Ist $\sigma = 1$ so lautet der Charakter zur C_3 -Operation $\chi(C_3) = \epsilon = \epsilon^1$, ist $\sigma = -1$ so gilt unter $\chi(C_3) = \epsilon^* = \epsilon^{-1}$. Für $\sigma = 0$ gilt dementsprechend $\chi(C_3) = 1 = \epsilon^0$ (siehe auch Tabelle 3 in [30]).

Tabelle 2.2: Charaktertafel für die G_9 Punktgruppe für zwei Methylgruppen an einem Molekül mit C_1 Symmetrie.

G_9	E	C_3	C_3^2	C_3'	$C_3^{2'}$	C_3C_3'	$C_3C_3^{2'}$	$C_3^2C_3'$	$C_3^2C_3^{2'}$	σ_1, σ_2
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0, 0
E_1	1	1	1	ϵ	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	0, 1
	1	1	1	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	ϵ	0, -1
E_2	1	ϵ	ϵ^*	1	1	ϵ	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	1, 0
	1	ϵ^*	ϵ	1	1	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	ϵ	-1, 0
E_3	1	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	ϵ	1	ϵ	ϵ^*	1	1, -1
	1	ϵ^*	ϵ	ϵ	ϵ^*	1	ϵ^*	ϵ	1	-1, 1
E_4	1	ϵ	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	ϵ^*	1	1	ϵ	1, 1
	1	ϵ^*	ϵ	ϵ^*	ϵ	ϵ	1	1	ϵ^*	-1, -1

Beginnend mit lokalisierten Basisfunktionen der Form $\phi_i\phi'_j$ (insgesamt 9), ergibt sich für die Repräsentation der Symmetrieeoperationen für \mathbf{E} eine 9×9 Einheitsmatrix und für \mathbf{C}_3 und $\mathbf{C}_3\mathbf{C}'_3$:

$$\mathbf{C}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C}_3\mathbf{C}'_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Für die restlichen Symmetrieeoperationen werden die Repräsentationen nicht ausgeschrieben. Es wird deutlich, dass der Charakter einer jeden Symme-

trieoperation, welche eine C_3 -Operation beinhaltet, Null ist, sodass sich $\Gamma : (9, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$ ergibt, und somit $\Gamma = A + E_1 + E_2 + E_3 + E_4$. Es ist zu erwarten, dass 5 Symmetriespezies im Spektrum eines Moleküls mit 2 nicht äquivalenten Methylgruppen auftreten, die, bis auf die A -Spezies, eine doppelte Entartung aufweisen⁴.

Ähnliche Überlegungen, lassen sich nun bezüglich der Spinfunktionen formulieren, jedoch werden die Repräsentationen hier nicht ausgeschrieben, da die Basis $8 \cdot 8 = 64$ Zustände umfasst. Die Charaktere der einzelnen Symmetrioperationen, wie sie in dieser Basis repräsentiert werden, lassen sich jedoch durch einfache Überlegungen erhalten. Von den möglichen Basisfunktionen erfahren nur $2 \cdot 8 = 16$ keine Änderung unter C_3 -Rotation. Unter Rotation $C_3C'_3$ bleiben lediglich $2 \cdot 2 = 4$ Funktionen unverändert. Es ergibt sich $\Gamma : (64, 16, 16, 16, 16, 4, 4, 4, 4)$. Unter Anwendung von Gleichung (2.7) lässt sich die Darstellung ausreduzieren zu $\Gamma = 16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}$.

Um die relativen Intensitäten zu ermitteln gilt erneut

$$\Gamma_{tors} \times \Gamma_{H6,spin} \supset A \quad , \quad (2.11)$$

sodass nur Produkte erlaubt sind, die die A -Symmetrie beinhalten.

$$\begin{aligned} A \times (16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}) &\rightarrow 16A \\ (E_{1_1} + E_{1_2}) \times (16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}) &\rightarrow 16A \\ (E_{2_1} + E_{2_2}) \times (16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}) &\rightarrow 16A \\ (E_{3_1} + E_{3_2}) \times (16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}) &\rightarrow 8A \\ (E_{4_1} + E_{4_2}) \times (16A + 8E_{1_1} + 8E_{1_2} + 8E_{2_1} + 8E_{2_2} + 4E_{3_1} + 4E_{3_2} + 4E_{4_1} + 4E_{4_2}) &\rightarrow 8A \end{aligned}$$

Die Übergänge bei denen $\sigma_1 \neq 0 \wedge \sigma_2 \neq 0$ sind nur halb so intensiv im Spektrum, wie alle anderen Spezies. Eine kompaktere aber vollständigere Diskussion der spinstatistischen Gewichte von zwei dreizähligen Rotoren findet sich in [31].

⁴Die Notation unterscheidet sich damit von der bei dem einzelnen Methylrotor, da dort E_1 und E_2 zur selben E -Spezies gehörten

2.5 Kopplung von interner Rotation mit Gesamrotation

Die Beschreibung der internen Rotation wird in der Regel im Zuge der Hauptträgheitsachsenmethode (principal axis method PAM), der internen-Achsen-Methode (internal axis method IAM), oder der ρ -Achsen-Methode (rho axis method RAM) diskutiert. In diesem Kapitel werden alle Methoden kurz qualitativ beschrieben, anschließend werden Beispiele für die Anwendung von zwei der zahlreichen Programme (XIAM[32–35], IAMCALC/SPFIT[36–38]), welche die RAM verwenden, gezeigt. Insbesondere die Nutzung des Programmes XIAM, welches RAM und PAM miteinander zu einer Kombinierten-Achsen-Methode (CAM) verknüpft, soll näher beschrieben werden. In der Literatur wird die RAM oft ebenfalls als IAM bezeichnet. Eine Übersicht über weitere Programme ist in [39] gegeben. Eine genauere Erläuterung von PAM und RAM findet sich in [40].

2.5.1 Hamiltonoperator

Die übliche Methode um zu einer quantenmechanischen Beschreibung für eine bestimmte Größe zu kommen ist, die Größe in der klassischen Physik zu formulieren und die klassische Observable gegen ihren quantenmechanischen Operator auszutauschen. Die folgende kurze Herleitung orientiert sich im Wesentlichen an der bekannten Literatur [28].

Zur Behandlung der internen Rotation eines einzelnen Rotators wird der Trägheitstensor um eine Dimension erweitert. Die klassische Gleichung zur kinetischen Energie

$$T = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} \quad (2.12)$$

beinhaltet dementsprechend die vierdimensionale Größe

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_a \\ \omega_b \\ \omega_c \\ \frac{d\alpha}{dt} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{I} = \begin{pmatrix} I_a & 0 & 0 & (\lambda_a I_\alpha) \\ 0 & I_b & 0 & (\lambda_b I_\alpha) \\ 0 & 0 & I_c & (\lambda_c I_\alpha) \\ (\lambda_a I_\alpha) & (\lambda_b I_\alpha) & (\lambda_c I_\alpha) & I_\alpha \end{pmatrix}.$$

Hierbei ist $\boldsymbol{\omega}$ der Winkelgeschwindigkeitsvektor, erweitert um die Winkelgeschwindigkeit der internen Rotation, und \mathbf{I} ist der Trägheitstensor im Haupt-

trägheitsachsensystem, erweitert um den Einfluss der internen Rotators. Die Außerdiagonalelemente in \mathbf{I} beinhalten den Richtungskosinus (eng. „direction cosine“) $\lambda_g = \cos(\phi_{g,\alpha})$ mit ϕ als Winkel zwischen Hauptträgheitsachse $g = a, b, c$ und Achse der internen Rotation α . Der Torsionswinkel wird hier ebenfalls als α bezeichnet. Ausmultiplizieren führt zur Gleichung

$$2T = \sum_g I_g \omega_g^2 + 2I_\alpha \frac{d\alpha}{dt} \sum_g \lambda_g \omega_g + I_\alpha \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 . \quad (2.13)$$

Nun werden der Drehimpuls der internen Rotation p und der Drehimpuls der Gesamtrotation \mathbf{P} gemäß

$$P_g = \frac{\partial T}{\partial \omega_g} \text{ und } p = \frac{\partial T}{\partial (d\alpha/dt)} \quad (2.14)$$

eingeführt. Die Gleichung zur kinetischen Energie kann so in

$$2T = \sum_g \frac{P_g^2}{I_g} + \frac{(p - \sum_g \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} P_g)^2}{r I_\alpha} \quad (2.15)$$

umgeschrieben werden. Die Größen $\frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} = \rho_g$ geben die Komponenten des „ ρ “-Vektors

$$\boldsymbol{\rho} = \sum_g \mathbf{e}_g \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} \quad (2.16)$$

entlang der Hauptträgheitsachsen an. Dieser ist eine zentrale Größe bei der Behandlung der internen Rotation. \mathbf{e}_g sind Einheitsvektoren entlang der Hauptträgheitsachsen. Die Gleichung (2.15) lässt sich so in

$$2T = \sum_g \frac{P_g^2}{I_g} + \frac{(p - \boldsymbol{\rho} \cdot \mathbf{P})^2}{r I_\alpha} \quad (2.17)$$

umschreiben, mit dem Reduktionsfaktor $r = 1 - \sum_g \frac{\lambda_g^2 I_\alpha}{I_g}$, der die Abhängigkeit des effektiven Trägheitsmoments zur internen Rotation von der Kopplung beschreibt. Im Grenzfall geringer Kopplung $|\boldsymbol{\rho}| = 0$ wird r zu Eins und das Trägheitsmoment zur internen Rotation entspricht I_α . Nach Ersetzen der klassischen Ausdrücke für den Drehimpuls gegen quantenmechanische Operatoren wird der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = A\hat{P}_a^2 + B\hat{P}_b^2 + C\hat{P}_c^2 + F(\hat{p} - \boldsymbol{\rho} \cdot \hat{\mathbf{P}})^2 + V(\alpha) \quad (2.18)$$

erhalten. F ist die reduzierte Konstante zur internen Rotation, welche sich im Grenzfall geringer Kopplung direkt aus dem strukturellen Trägheitsmoment I_α ableitet:

$$F = \frac{\hbar^2}{2r I_\alpha} = \frac{F_0}{r}$$

2.5.2 Hauptträgheitsachsenmethode (PAM)

Die folgende Erläuterung der Hauptträgheitsachsenmethode orientiert sich an der bekannten Literatur [28]. In der Hauptträgheitsachsenmethode wird direkt Gleichung (2.18) verwendet und in drei Teile

$$H = H_R + H_T + H_{TR} \quad (2.19)$$

separiert, mit $H_R = H_r + F(\boldsymbol{\rho}\mathbf{P})^2 = \sum_g \frac{P_g^2}{2I_g} + F(\boldsymbol{\rho}\mathbf{P})^2$, $H_T = Fp^2 + V(\alpha)$ und $H_{TR} = -2Fp\rho\mathbf{P}$. Der Ausdruck $F(\boldsymbol{\rho}\mathbf{P})^2$ in H_R kann zum Großteil durch eine leichte Veränderung der Rotationskonstanten A, B, C erfasst werden. Die in [28] beschriebene übliche Methode ist, zunächst H_R und H_T zu diagonalisieren und schließlich eine Basis aus Produktwellenfunktionen $\psi_R\psi_T$ zu erhalten. H_{TR} trägt dann Diagonalelemente und Außerdiagonalelemente in der Torsionsquantenzahl ν bei (Quantenzahl zur Torsionsschwingung). Nach Anwendung sogenannter „Van Vleck“-Transformationen, welche in der Literatur beschrieben sind (z.B. [41], Anhang C, S.853), lässt sich der Hamiltonoperator für jede Symmetriezahl σ in jedem Torsionszustand ν separat gemäß

$$H_{\nu\sigma} = H_r + FW_{\nu\sigma} \quad (2.20)$$

aufstellen. Für den Ausdruck $W_{\nu\sigma}$ lässt sich eine Reihenentwicklung in $\boldsymbol{\rho}\mathbf{P}$ durchführen:

$$W_{\nu\sigma} = \sum_n W_{\nu\sigma,n}(\boldsymbol{\rho}\mathbf{P})^n \quad (2.21)$$

Für kleine Werte von $\rho = |\boldsymbol{\rho}|$ und hohe Barrieren ist dabei lediglich der Term mit $n = 0$ von Bedeutung und die Aufspaltung im Spektrum zwischen Übergängen der A und E Spezies gleicher Torsionsquantenzahl ν wird zu Null. Die $W_{\nu\sigma,n}$ lassen sich in Abhängigkeit der reduzierten Barriere $s = \frac{4V_3}{9F}$ berechnen ([41], S.587). Aus den Energiedifferenzen im Spektrum können nun über Anpassungsrechnungen die Rotationskonstanten sowie die Parameter zur internen Rotation (F, V_3, ρ_g) gewonnen werden. Für relativ kleine Werte von ρ konvergiert die Reihenentwicklung von $W_{\nu\sigma}$ schnell, für große Werte $\rho \rightarrow 1$ hingegen konvergiert die Reihe zunehmend schlechter und ein anderer Ansatz zur Behandlung der internen Rotation, die ρ -Achsen-Methode (RAM), bietet sich an.

Ein Beispiel für die Anwendung der PAM ist das 2-Chlorotoluol[42], dabei wurde das Programm SPFIT[36] verwendet. A und E Spezies wurden separat

behandelt und die Anpassungsrechnungen wiesen mit etwa 1.5 kHz Standardabweichung experimentelle Genauigkeit auf. Aus den ausschließlich für die E Spezies genutzten Anpassungsparametern

$$D_a = F\rho_a W_{0,1}^{(1)}$$

und

$$D_b = F\rho_b W_{0,1}^{(1)}$$

konnte anschließend eine Barriere von $V_3 = 466.44(43) \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden.

2.5.3 Interne-Achsen-Methode (IAM)

In der internen-Achsen-Methode wird eine Achse parallel zum ρ -Vektor orientiert. Die beiden anderen Achsen rotieren in Abhängigkeit des Torsionswinkels α . Die Rotation erfolgt so, dass keine explizite Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation vorliegt, dafür werden jedoch die Trägheitstensorelemente abhängig von α . Der Hamiltonoperator lautet [34]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^\dagger \mathbf{I}^{-1}(\alpha) \hat{\mathbf{P}} + F\hat{p}^2 + V(\alpha) \quad (2.22)$$

I. Kleiner weist in Ihrer Zusammenfassung darauf hin, dass es kein bekanntes modernes Programm gibt, das die IAM verwendet [39].

2.5.4 ρ -Achsen-Methode (RAM)

Genau wie bei der IAM, wird bei der ρ -Achsen-Methode (RAM) eine der Achsen des Koordinatensystems parallel zum ρ -Vektor gelegt. Im Gegensatz zur IAM bleibt das Koordinatensystem jedoch im Rumpf fixiert und dreht sich nicht in Abhängigkeit des Torsionswinkels α . In diesem Koordinatensystem liegt nur eine Kopplung zwischen z -Komponente des Gesamtdrehimpulses und interner Rotation vor. Die ρ -Achsen-Methode wird in der Literatur häufig ebenfalls als interne-Achsen-Methode (IAM) bezeichnet. Der Hamiltonoperator im ρ -Achsensystem lautet [34]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{P}}^\dagger \mathbf{I}^{-1} \hat{\mathbf{P}} + F(\hat{p} - \rho \hat{P}_z)^2 + V(\alpha) \quad (2.23)$$

Die z -Achse wird parallel zum ρ -Vektor gelegt, und der Trägheitstensor \mathbf{I} ist im Allgemeinen nicht diagonal. Aus Anpassungsrechnungen werden die Rotationskonstanten $A, B, C, D_{ab}, D_{ac}, D_{bc}$ erhalten sowie der Betrag ρ und die

Konstanten F und V_3 . Das ρ -Achsen-System wird beispielsweise von der Programmkombination IAMCALC/SPFIT verwendet. Ein Nachteil der RAM ist es, dass die Zentrifugalverzerrung im Allgemeinen nicht richtig behandelt wird, da die Ausdrücke im Hamiltonoperator, die die Zentrifugalverzerrungskoeffizienten enthalten, für das Hauptträgheitsachsensystem aufgestellt wurden.

2.5.5 Kombinierte-Achsen-Methode (CAM)

In der kombinierten-Achsen-Methode (CAM) wird sowohl im Hauptträgheitsachsensystem als auch im ρ -Achsen-System gerechnet. Die Operatoren der internen Rotation werden in einem ersten Schritt im ρ -Achsen-System erfasst und anschließend wird mit Hilfe einer Drehmatrix in das Hauptträgheitsachsensystem rotiert. Dieser Wechsel zwischen den Achsen-Systemen hat unter anderem den Vorteil, dass die Zentrifugalverzerrung im Hauptträgheitsachsensystem erfasst werden kann. Das Programm XIAM [34, 35] verwendet die CAM [32–35].

2.6 Grenzfälle interner Rotation

Aus Gleichung (2.18) lassen sich sofort zwei Grenzfälle der internen Rotation ablesen. Zum einen der Grenzfall $\rho = 0$; es findet keine Kopplung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation statt. Aufgrund der Ausdrücke $\frac{I_\alpha}{I_g}$ mit $g = a, b, c$ welche in der Gleichung (2.16) für ρ auftauchen, liegt dieser Grenzfall in guter Näherung vor, wenn die Masse des Moleküls wesentlich größer als die Masse des symmetrischen internen Rotors ist. Ein Beispiel sei hier genannt: Im Molekül „Verbenon“ liegen drei Methylrotoren vor. Aus B3LYP [17–20]/aug-cc-pVTZ Rechnungen mit Grimmes D3-Dispersionskorrekturen [21] lassen sich die in Abbildung 2.2 für die drei Methylrotoren gegebenen Werte für V_3 und ρ ermitteln. Trotz der moderaten Werte für V_3 konnten im Spektrum von Verbenon und seinen Isotopologen keine Aufspaltungen der Linien durch interne Rotation aufgelöst werden [43]. Dies ist auf die geringen Werte von $\rho = |\vec{\rho}|$ zurückzuführen, die über die Gleichungen

$$\vec{\rho} = \sum_g \vec{e}_g \frac{I_\alpha}{I_g} \cos(\angle \vec{e}_g, \vec{e}_\alpha) \quad (2.24)$$

$$\vec{e}_\alpha \parallel (\vec{r}_{H2} - \vec{r}_{H1}) \times (\vec{r}_{H3} - \vec{r}_{H1}) \quad (2.25)$$

direkt aus der Geometrie im Hauptträgheitsachsensystem ($g = a, b, c$) in einer Gaussian-Vorhersage erhalten werden können⁵. Der Vektor \vec{e}_α ist der Einheitsvektor entlang der internen Rotationsachse. Der Bruch $\frac{I_\alpha}{I_g} = \frac{B_g}{F_0}$ kann umgeschrieben werden, sodass ein Verhältnis von Rotationskonstanten verwendet wird. Für den Methylrotor hat $F_0 = \frac{\hbar}{4\pi I_\alpha}$ einen Wert von etwa 159 GHz. Die Vektoren \vec{r}_H sind die Ortsvektoren der Wasserstoffatome des Methylrotors im Hauptträgheitsachsensystem. Im Gegensatz zu Verbenon, obwohl die Barriere

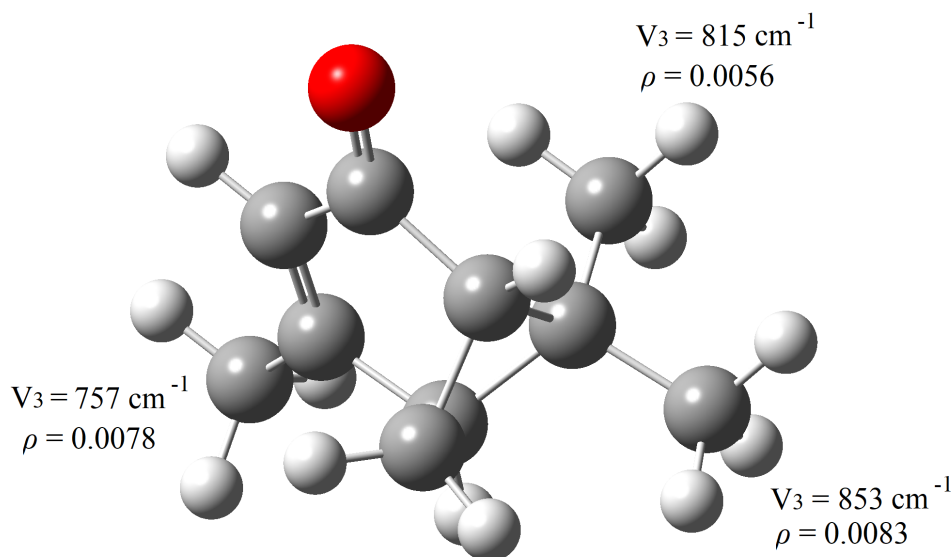


Abbildung 2.2: Kugel-Stab-Modell von Verbenon, sowie Potentialbarriere V_3 und ρ zu jedem Methylrotor basierend auf einer B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Vorhersage. Die vorhergesagten Rotationskonstanten sind $A_e = 1341.5 \text{ MHz}$, $B_e = 1210.5 \text{ MHz}$, $C_e = 895.5 \text{ MHz}$.

mit $V_3 = 1234 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich höher ist, zeigt Chlorethan [44] gut auflösbare A - E Aufspaltungen (in der Größenordnung von 30 bis 80 kHz) im Spektrum. Hier liegt ein hoher Wert von $\rho = 0.15$ vor.

Der andere Grenzfall ist $\rho = 1$. Für den Fall einer hinreichend kleinen Barriere, die eine Tunnelbewegung auf der Zeitskala des Experimentes zulässt, führt dieser Grenzfall dazu, dass der asymmetrische Rumpf über den symmetrischen Rotator delokalisiert wird. Dadurch ergibt sich die effektive Struktur eines sym-

⁵Zur Auswahl des Hauptträgheitsachsensystems muss der Befehl „output=pickett“ in der Gaussian-Eingabedatei verwendet werden.

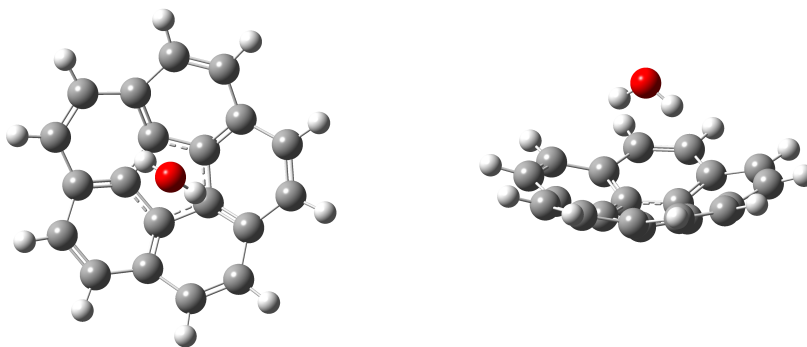


Abbildung 2.3: Kugel-Stab-Modell des Corannulene-Wasser-Komplex ($C_{20}H_{10}-H_2O$) aus zwei Perspektiven. Wasserstoff weiß, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot.

metrischen Kreisels. Ein Beispiel hierfür ist der Corannulen-Wasser-Komplex ($\rho \approx 0.999$)[45]. Die Delokalisierung des Wassermoleküls über ein 10-zähliges Potential führt zu einer dynamischen Struktur eines symmetrischen Kreisels. Nur die A - und B -Rotationskonstanten wurden anhand des Spektrums bestimmt ($A = B$). Die Struktur des Corannulene-Wasser-Komplexes ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Ein anderes Beispiel, bei dem jedoch die interne Rotation um eine kovalente Bindung stattfindet, ist Pentafluor-orthotellursäure (TeF_5OH), welche unter dem englischen Trivialnamen „Teflic acid“ bekannt ist ($\rho \approx 0.997$). Hier führt die Delokalisierung des Wasserstoffkerns über ein vierzähliges Potential ebenfalls zur dynamischen Struktur eines symmetrischen Kreisels [46]. Das TeF_5OH -Molekül ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Grund weshalb für beide Beispiele keine Effekte der internen Rotation (bis auf die Delokalisierung) das Spektrum beeinflussen ist der, dass ρ_x und ρ_y durch die Delokalisierung Null sind und die Übergänge nicht von der z -Komponente des Drehimpulses abhängen (was sich darin widerspiegelt, dass sich B_z nicht aus den Übergängen im Spektrum bestimmen ließ).

Interessant sind auch Studien an Molekülen mit fast freier interner Rotation. Hierzu gehören alle Moleküle mit einer Methyl-Propin Gruppe, beispielsweise 2-Butinsäure [47] $V_3 = 1.00090(4) \text{ cm}^{-1}$, 4-Hexin-3-ol [48], mit drei Konformeren $3.7881(86) \text{ cm}^{-1}$, $7.21596(14) \text{ cm}^{-1}$ und $7.8817(57) \text{ cm}^{-1}$, und 3-Pentin-1-ol [49] $9.4552(94) \text{ cm}^{-1}$. Bei Vorliegen solch kleiner Barrieren werden in der Regel

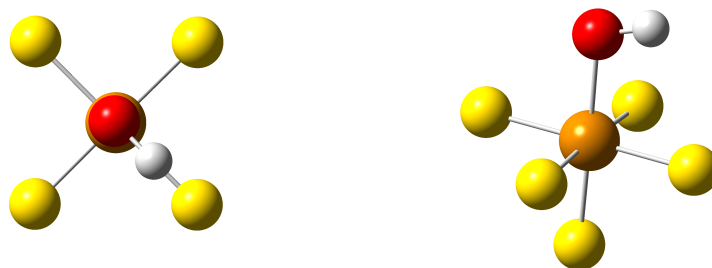


Abbildung 2.4: Kugel-Stab-Modell des Pentafluoro-orthotellursäure-Moleküls (TeF_5OH) aus zwei Perspektiven. Wasserstoff weiß, Sauerstoff rot, Fluor gelb, Tellur braun.

riesige Aufspaltungen von mehreren GHz beobachtet und eine Anpassungsrechnung mit experimenteller Genauigkeit gestaltet sich schwierig.

2.7 Programme zur internen Rotation: XIAM und IAMCALC/SPFIT

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Analyse der spektralen Signatur interner Rotationen unter Anwendung der Programme XIAM[32–35] und IAMCALC/SPFIT[36–38]. Die Anwendung wird dabei jeweils an einem Beispielmolekül erläutert.

2.8 IAMCALC/SPFIT

Während die Anwendung von SPFIT auch bei der Analyse der internen Rotation auf die Behandlung im Hauptträgheitsachsensystem beschränkt ist, dient die Programmkombination IAMCALC/SPFIT zur Behandlung eines internen Rotors mit dreizähliger Symmetrie im ρ -Achsen-System (RAM). Der Vorteil dieses Programms gegenüber XIAM ist, dass dem Hamiltonoperator bei vielschichtigen Problemen weitere Terme sehr einfach hinzugefügt werden können. Ein Beispiel hierbei ist das Vinylacetat. Die

beste Anpassungsrechnung mit XIAM an eine umfassende Sammlung an Übergangsfrequenzen liefert eine Standardabweichung von etwa 112 kHz bei 15 verwendeten Parametern. Mit diesen 15 Parametern sind dabei alle in XIAM verfügbaren sinnvollen Parameter erschöpft. Bei Verwendung von 18 Parametern mit IAMCALC/SPFIT beträgt die Standardabweichung nur noch etwa 65 kHz [50]. Zur Anwendung von IAMCALC/SPFIT auf einen Datensatz molekularer Übergangsfrequenzen wird zunächst die .iam Datei erstellt. Im Falle von Vinylacetat können folgende Zeilen zum Aufbau der .iam Datei verwendet werden:

```

0.0457099  3  99 -21 -60          \\
      99  3  0  4754069.826      1E+37 / V3      \\
      99  0  2  151554.801      1E-37 / F        \\
200099  0  1  -380.3076        1E+37 / -2*F*rho  \\
      1099 0  0  6884.1961      1E+37 / A-(B+C)/2  \\
      199  0  0  2188.9969      1E+37 / (B+C)/2   \\
      40099 0  0  178.03805     1E+37 / (B-C)/4   \\
      610099 0  0 -1461         1E+37 / Dab      \\
      299  0  0  0.00001        1E+37 / -DJ      \\
      1199 0  0  0.00001        1E+37 / -DJK     \\
      2099 0  0  0.00001        1E+37 / -DK      \\
      40199 0  0  0.00001        1E+37 / -dJ      \\
      41099 0  0  0.00001        1E+37 / -dK      \\
      611099 0  0  0.00001        1E+37 / DabK     \\
      610199 0  0  0.00001        1E+37 / DabJ     \\
      610099 3  0  -.1410        1E+16 / -dab    \\
-610099 0  0  .1410           1E+16 / -dab    \\
      199  3  0  .890           1E+16 / Fv      \\
      -199 0  0  -.890          1E+16 / Fv      \\
      1099 3  0  -3             1E+16 / -k5     \\
      -1099 0  0  3             1E+16 / -k5     \\
      210099 -3  0  -18.804      1E+16 / Dbc     \\

```

Der erste Wert der ersten Zeile gibt den ungefähren Wert von $\rho = 0.0457099$ an. Dieser Wert kann direkt aus einer geometrieoptimierten Struktur entnommen werden. Der Parameter ρ wird nicht als Anpassungsparameter verwendet. Der zweite Wert gibt die Zähligkeit des Potentials mit $n = 3$ an. Es folgt die maximal erlaubte Quantenzahl $m = 99$. Die maximale Anzahl an Torsionszuständen $-3(\nu + 1) = -21$ erlaubt für jedes Torsionsniveau bis $\nu = 6$ eine Funktion vom Typ A zwei vom Typ E . Der letzte Wert „-60“ ist die maximale Anzahl an Abtastpunkten in ρK , also ein Maß für die Präzision in der numerischen Berechnung. Das negative Vorzeichen gibt die Anweisung, dass symmetrische

Basisfunktionen für $\pm\sigma$ verwendet werden sollen. Es folgt die zeilenweise Definition der Parameter, welche in der Anpassungsrechnung verwendet werden sollen. Zur Abschätzung, welche Parameter besonders wichtig sind, kann sich an verfügbaren Beispielen orientiert werden. Beispielsweise ist auf der PROSPE Website [51, 52] die .iam Datei sowie die .fit Datei für Methylformat [53] verfügbar. Der erste Wert kodiert den Parameter im von Pickett definierten Format (siehe [54]). Der nächste Wert gibt an, ob der Parameter vor einem dreizähligen Potentialterm steht oder nicht. Positive Werte gehören dabei zu einem Kosinusterm, negative Werte zu einem Sinusterm. So steht die Barriere V_3 vor einem Term, welcher den Ausdruck $\cos(3\alpha)$ enthält. Der nachfolgende Wert entspricht dem Exponenten an dem Term, welcher den Drehimpuls um die interne Rotationsachse p_α enthält. Daher steht an dieser Stelle eine „2“ für den Parameter F . Da die Anpassungen mit IAMCALC/SPFIT bei ungenügender Nähe zum Minimum nicht stabil konvergieren, sodass Parameter auch unphysikalische Werte annehmen und die Rechnung abgebrochen wird, ist es sinnvoll, einige Parameter, z.B. F , zu Beginn der Anpassung festzuhalten (1E-37) und erst später freizugeben (1E+37). Um gute Startwerte für die Anpassung zu erhalten kann zunächst eine Behandlung mit dem wesentlich stabileren Programm XIAM durchgeführt werden. So werden auch Zuordnungsfehler vermieden, die eine erfolgreiche Anpassungsrechnung mit SPFIT/IAMCALC verhindern können.

Bevor die Modifikation der .par Datei mittels „IAMCALC“ gestartet werden kann, muss die .par Datei vorbereitet werden. Es genügt dabei, die ersten Zeilen zu schreiben:

```
vinylacetate                               Sat Aug 11 18:51:03 2018
78227 408 551 0 0.0000E+000 1.0000E+004 1.0000E+000 1.0000000000
s 1 21 0 99 0 1 2 2 -1 2 3 36
  1 1 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 2 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 4 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 5 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 7 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 8 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 10 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 11 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 13 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 14 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 16 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
  1 17 0 99 0 1 1 1 -1 201 3
  1 19 0 99 0 1 1 1 -1 101 3
```

```
1 20 0 99 0 1 1 1 0 201 3
```

Zeile 1 enthält den Titel. Die Werte in Zeile 2 werden weitgehend durch IAMCALC ersetzt, dennoch muss die Zeile zunächst vollständig geschrieben werden. In der dritten und den darauf folgenden Zeilen werden die Basisfunktionen, welche als Schwingungszustände behandelt werden, aufgebaut. Die „21“ in der dritten Zeile entspricht der in der .iam Datei gewählten Anzahl der Torsionszustände in der Basis. Der Aufbau der nachfolgenden Zeilen folgt immer dem gleichen Muster und muss ebenfalls an die Anzahl der verwendeten Torsionszuständen angepasst werden, sodass die letzte Zeile $n = 3(\nu + 1) - 1$ als Eintrag hat. Es mag erscheinen, dass jeder zweite Eintrag fehlt, dies ist in der zweifachen Entartung der E -Spezies begründet. Die zweifache Entartung macht sich in der Zahl 201 bemerkbar. Das Programm IAMCALC fragt nach dem Start den Namen der Datei ab. Anschließend wird die Parameterdatei (.par) ergänzt. In der zweiten Zeile werden Leerzeichen eingeführt, welche unter Umständen entfernt werden müssen. Für die Anpassungsrechnung ist neben der .par Datei auch eine Linienliste (.lin) erforderlich. Hier werden den experimentellen Übergangsfrequenzen die Quantenzahlen zugeordnet, wobei zwischen $\pm\sigma$ unterschieden wird. Für das Torsionsgrundniveau gilt, dass die Spezies A mit $\sigma = 0$ durch die „Schwingsungsquantenzahl“ 0 gekennzeichnet wird. Die Spezies E wird in 1 übersetzt, wenn $K_a - K_c + J$ ungerade ist, sonst wird sie in 2 übersetzt.

So entspricht beispielsweise die Zeile der XIAM Eingabedatei für Vinylacetat

```
18 5 13 18 4 14          S 2 = 64.16468
```

der Zeile der SPFIT Eingabe⁶

```
18 5 13 2 18 4 14 2          64164.6800
```

mit der Bedeutung $J' = 18$, $K'_a = 5$, $K'_c = 13$, $\nu' = 2$ für ein E -Spezies Niveau (S 2 in der XIAM Datei). Es folgen $J'' = 18$, $K''_a = 4$, $K''_c = 14$, $\nu'' = 2$. Liegen .par und .lin Datei vor, so kann SPFIT verwendet werden. In der erzeugten Ausgabedatei .fit finden sich die Anpassungsparameter wieder:

...

⁶Hier nutzt XIAM Frequenzen in GHz und SPFIT Frequenzen in MHz.

```

MARQUARDT PARAMETER = 0, TRUST EXPANSION = 1.00
                                NEW PARAMETER (EST. ERROR) -- CHANGE THIS ITERATION
 1      91009999      rho      0.045709900( 0)      0.000000000
 2     300000000099      V3      4621876(1481)      16
 3          299      F      163376( 40)      0
 4     20000199     -2*F*rho      -28.18( 48)      0.01
 5     100099     A-(B+C)/2      6886.293( 40)      -0.001
 6     10099     (B+C)/2      2188.7533( 48)      -0.0000
 7     4000099     (B-C)/4      177.56936(186)      0.00003
 8     61000099      Dab      -1434.8434(182)      0.0000
 9     20099      -DJ      -0.8093( 68)E-03      -0.0002E-03
10     110099     -DJK      -0.015860(111)      -0.000002
11     200099     -DK      0.019506(195)      0.000005
12     4010099     -dJ      -0.3499( 34)E-03      -0.0001E-03
13     4100099     -dK      -5.5398(311)E-03      -0.0008E-03
14     61100099     DabK      0.022838(155)      0.000004
15     61010099     DabJ      4.803( 37)E-03      0.001E-03
16     300061000099     -dab      10.1294(267)      0.0006
17     300000010099      Fv      3.5507( 78)      -0.0002
18     300000100099     -k5      -90.940(128)      -0.002
19     1300021000099     Dbc      20.781( 78)      -0.002
MICROWAVE AVG =      -0.009370 MHz, IR AVG =      0.00000
MICROWAVE RMS =      0.064419 MHz, IR RMS =      0.00000
END OF ITERATION 18 OLD, NEW RMS ERROR=      12.88381      12.88381
...

```

Für Vinylacetat enthält die `.fit` Datei vier Rotationskonstanten A, B, C, D_{ab} . Dies ist darauf zurückzuführen, dass nicht im Hauptträgheitsachsensystem gearbeitet wird. Die Außerdiagonalelemente des Trägheitstensors sind auf I_{ab} und I_{ba} beschränkt, da das Molekül C_s Symmetrie aufweist, sodass das ρ -Achsensystem durch Rotation um die c -Achse in das Hauptträgheitsachsensystem überführt werden kann.

Eine genaue Dokumentation zur IAMCALC/SPFIT-Kombination ist nach Wissen des Autors nicht verfügbar. Für SPFIT ist hingegen eine Dokumentation, auf welche die PROSPE Website [51, 52] verweist („<https://spec.jpl.nasa.gov/>“), verfügbar. Eine einführende Erläuterung der Programme SPFIT/SPCAT wurde 2016 publiziert [54].

2.9 XIAM

Das Programm XIAM ist sehr mächtig bezüglich der Behandlung der internen Rotation. Es kann nicht nur 3- und 4-zählige sowie im Ansatz auch n -zählige Potentiale bei relativ einfacher Bedienbarkeit behandeln, darüber hinaus

können mehrere interne Rotatoren in einem Molekül analysiert werden.

2.9.1 Konfiguration des Quellkodes

Für die Anwendung des Programms kann der Quellcode von XIAM in der iam.fi konfiguriert und anschließend kompiliert werden. Der Quellcode ist auf der PROSPE-Website verfügbar [51, 52]. In der iam.fi Datei findet sich zunächst die Einstellung der maximalen J -Quantenzahl

```
integer DIMJ
parameter (DIMJ=30)
```

auf $J_{max} = 30$, die unter Auskommentierung der ursprünglichen Definition auf den Wert 70

```
C integer DIMJ
parameter (DIMJ=30)
parameter (DIMJ=70)
```

erhöht werden sollte. Weiterhin wichtig ist die Einstellung

```
integer DIMSIG
parameter (DIMSIG=1)
```

der höchsten erlaubten Symmetriequantenzahl σ . Für ein dreizähliges Potential kann σ die Werte 0, 1 und -1 annehmen, entsprechend der Rotation der Wellenfunktion unter C_3 -Operation von 0° und $\pm 120^\circ$. DIMSIG=1 ist daher die korrekte Einstellung für einen Methylrotor. Für ein 4-zähliges Potential, wie im Falle des Vinylschwefelpentafluorids [55], muss dieser Wert auf DIMSIG=2 (0° , $\pm 90^\circ$, 180°) geändert werden.

Schließlich wird mit

```
C integer DIMLIN
parameter (DIMLIN=500)
parameter (DIMLIN=10000)
```

die Anzahl der verwendbaren Zeilen in der Eingabedatei auf 10000 eingestellt damit mittels „ndata“ in der Eingabedatei mehr als 500 Übergänge bei großen Datenmengen erfasst werden können.

Zur Kompilierung kann das „Makefile“ verwendet werden. Der Compiler ist im Makefile anzupassen; hier wurde „gfortran“ verwendet:

F77 = gfortran

Im Verlauf der Erstellung dieser Arbeit, wurde der Autor auf einen Fehler in den Unsicherheitsberechnungen und deren Behebung hingewiesen [56]: Die weit verbreitete Version 2.5e von XIAM, die auf der PROSPE [51, 52] Webseite erhältlich ist, liefert falsche Unsicherheiten für die Rotationskonstante A . Um einen Fehler in der Unsicherheitsfortpflanzung auf der Zeile 958 in der Quelldatei „iamio.f“ zu korrigieren, muss diese Zeile vor Kompilierung in

$$d(3)=dsqrt(da(1)**2+da(2)**2+2.0d0*da(1)*da(2)*cjk)$$

geändert werden. Die falsch berechneten Unsicherheiten weichen in der Regel um etwa 20% ab.

2.9.2 Anwendung am Beispiel 2,4,5-Trifluortoluol

Betrachtet wird der Fall des 2,4,5-Trifluortoluols [57]. Die Eingabe Datei enthält zunächst:

```
2,4,5-tft
ntop    1
red     1
ncyc    100
print   4
nfold   3
```

Die erste Zeile nennt den Titel. Es folgt eine Leerzeile, dann werden für das Programm wichtige Parameter definiert. „ntop 1“ gibt an, dass nur ein interner Rotor vorliegt, „red 1“ weist das Programm an Watson’s S Reduktion der Zentrifugalverzerrungskoeffizienten zu verwenden. „ncyc 100“ beschränkt die maximale Anzahl der Iterationen auf 100. „print 4“ wird lediglich zur Regulierung der Ausgabe genutzt und „nfold 3“ bedeutet, dass ein dreizähliges Potential vorliegt. Es folgte eine Leerzeile, anschließend:

```
BJ          0.872410432 !0.871838626
BK          1.396943438 !1.396168673
B-          0.159782539 !0.159697438
DJ          0.012990E-6!1.2568520E-08      !predicted b3lyp values
DJK        0.026564E-6!2.5149954E-08      !predicted b3lyp values
DK         0.281423E-6!3.0761883E-07      !predicted b3lyp values
dj         -0.004444E-6!-4.4219071E-09    !predicted b3lyp values
dk         -0.000795E-6!-7.9821862E-10    !predicted b3lyp values
FO         159.265047157
```

```

delta          0.525856345!  0.258319711
Dpi2J          -16.129702E-6
Dpi2K          0.000303834
Dpi2-          -23.323382E-6
V1n            5717.458876!  6784.994319
mu_x           1.00
mu_y           0.00
mu_z           1.90

```

Dies sind die Anfangswerte der Parameter. Die Dipolmomentkomponenten werden nur bei Vorhersagen und nicht bei den Anpassungsrechnungen verwendet. Kommentare sind durch „!“ getrennt. $D_{\pi 2J}$, $D_{\pi 2K}$, $D_{\pi 2-}$ sind empirisch eingeführte Zentrifugalverzerrungskoeffizienten, die den Einfluss der Zentrifugalverzerrung auf die Kopplung von interner Rotation mit der Gesamtrotation erfassen sollen[58]. $D_{\pi 2J}$ erfasst dabei zum Beispiel die Änderung von F mit P^2 . Für den vollständigen XIAM Hamiltonoperator und eine Nennung aller im Programm implementierten Parameter sei auf die Dokumentation des Programms verwiesen; diese ist auf der PROSPE Webseite[51] verfügbar. Es folgt eine weitere Leerzeile und die verwendeten Anpassungsparameter werden genannt:

```

fit BJ
fit BK
fit B-
fit V1n
fit delta
fit Dpi2-
fit DJ
fit DJK
fit DK
fit dj
fit dk
fit Dpi2K
fit Dpi2J
fit F0

/A S 0
/E S 1

V 0

```

In den letzten Zeilen werden außerdem „S 1“ mit $\sigma = 0$ (genannt A), sowie „S 2“ mit $\sigma = \pm 1$ (genannt E) beschrieben. Mit „V 0“ wird die Anpassungsrechnung (und die verwendeten Basisfunktionen) auf den Torsionsgrundzustand beschränkt. Nun folgt die Liste der Übergänge. Die Eingabedatei enthält 402

Übergangsfrequenzen, daher sind hier nur beispielhafte Einträge zur Veranschaulichung gegeben:

```

5 0 5 4 0 4 S 1 = 7.92441493
                S 2 = 7.92351623
5 1 5 4 1 4 S 1 = 7.74049706
                S 2 = 7.74076496
...
...

```

Die Anpassung mit XIAM unter Verwendung der Eingabedatei 245tft.xi wird mit dem Befehl

```
xiam.exe <245tft.xi >245tft.xo
```

auf der Kommandozeile gestartet. Die vollständige XIAM Eingabedatei sowie die Zeilen der Ausgabedatei (245tft.xo), welche die Linienliste samt Abweichung von der Berechnung, sowie die Anpassungsparameter enthalten, sind im Anhang A.3 gegeben. Die Anpassung weist eine Standardabweichung von 1.9 kHz auf, die höchste auftretende Abweichung zwischen berechneter und experimenteller Frequenz liegt bei 8.6 kHz.

Kapitel 3

Strukturbestimmung

In diesem Kapitel wird die Bestimmung von Strukturen aus Mikrowellendaten beschrieben. Hierzu werden zunächst die Substitutions-Methode r_s nach Kraitchman[59] und die mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmte r_0 -Struktur beschrieben. Anschließend werden die Methoden am Beispiel des 2,3-Difluortoluol[60] angewendet.

3.1 Kraitchman Substitutionsstruktur

Die drei Rotationskonstanten A, B, C , welche sich aus dem Rotationsspektrum eines Moleküls ermitteln lassen, hängen direkt von der Struktur des Moleküls ab. Werden nun einzelne Atome im Molekül durch Isotope ersetzt, ändern sich die Rotationskonstanten des Moleküls in Abhängigkeit davon, wo das Atom relativ zum Massenschwerpunkt platziert ist. Eine kurze Herleitung der Kraitchman-Gleichungen für die Koordinaten des substituierten Atoms orientiert sich an [41] und [59], wobei hier einige Umformungen explizierter durchgeführt werden. Betrachtet wird der Tensor der planaren Trägheitsmomente

$$P = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

mit

$$P_{xx} = \sum_i m_i x_i^2 \quad \text{und} \quad P_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i \quad (3.2)$$

Im Hauptträgheitsachsensystem sind die Außerdiagonalelemente dieses Tensors gleich Null. Die Trägheitsmomente ergeben sich dann zu

$$I_{aa} = P_{bb} + P_{cc} \quad . \quad (3.3)$$

Ausgehend vom Hauptträgheitsachsensystem des unsubstituierten Moleküls ändern sich die Elemente des Tensors \mathbf{P} unter Substitution am Atom j . Hierbei soll das neue Koordinatensystem noch den Ursprung im Schwerpunkt der unsubstituierten Spezies haben.

$$P'_{xx} = \sum_i m'_i (x_i - K_x)^2 \quad (3.4)$$

Dabei ist

$$K_x = \frac{\sum_i m'_i x_i}{\sum_i m'_i} \quad (3.5)$$

die Verschiebung des Schwerpunktes durch Substitution. Ausmultiplizieren von Gleichung (3.4) führt zu

$$P'_{xx} = \sum_i m'_i x_i^2 - 2 \sum_i m'_i x_i K_x + \sum_i m'_i K_x^2 \quad . \quad (3.6)$$

Da

$$\sum_i m'_i x_i K_x = \sum_i m'_i K_x^2 \quad (3.7)$$

gilt, folgt

$$P'_{xx} = \sum_i m'_i x_i^2 - \sum_i m'_i K_x^2 = \sum_i m'_i x_i^2 - \frac{(\sum_i m'_i x_i)^2}{\sum_i m'_i} \quad . \quad (3.8)$$

Mit $m'_i = m_i$, $i \neq j$ und $\sum_i m_i x_i = 0$ lässt sich weiterhin für das ursprüngliche System umformulieren:

$$P'_{xx} = \sum_i m_i x_i^2 - \frac{(\Delta m_j x_j)^2}{M + \Delta m_j} + \Delta m_j x_j^2 \quad (3.9)$$

Dabei ist $M = \sum_i m_i$ die molekulare Masse des unsubstituierten Moleküls. Somit gilt

$$P'_{xx} = \sum_i m_i x_i^2 + x_j^2 \frac{M \Delta m_j}{M + \Delta m_j} = \sum_i m_i x_i^2 + \mu x_j^2 \quad (3.10)$$

$$P'_{xx} = P_{xx} + \mu x_j^2 \quad (3.11)$$

mit $\mu = \frac{M\Delta m}{M+\Delta m}$ und $P_{xx} = \sum_i m_i x_i^2$ als planares Trägheitsmoment im Hauptträgheitsachsensystem. Für die Außerdiagonalelemente ergibt sich

$$P'_{xy} = \sum_i m'_i (x_i - K_x)(y_i - K_y) = \sum_i m'_i x_i y_i - \sum_i m'_i x_i K_y - \sum_i m'_i K_x y_i + \sum_i m'_i K_x K_y. \quad (3.12)$$

Die letzten drei Summen sind jeweils identisch, sodass

$$P'_{xy} = \sum_i m'_i x_i y_i - \sum_i m'_i K_x K_y \quad (3.13)$$

verbleibt. Werden die Ausdrücke für K_x und K_y ausgeschrieben, folgt:

$$P'_{xy} = \sum_i m'_i x_i y_i - \frac{(\sum_i m'_i x_i)(\sum_i m'_i y_i)}{\sum_i m'_i} \quad (3.14)$$

Da $\sum_i m_i x_i = \sum_i m_i y_i = 0$ ist und $m'_i = m_i$, $i \neq j$ gilt, lässt sich dies in

$$P'_{xy} = \sum_i m_i x_i y_i + \Delta m_j x_j y_j - \frac{(\Delta m_j)^2 (x_j y_j)}{M + \Delta m_j} \quad (3.15)$$

mit $\sum_i m_i x_i y_i = 0$ umschreiben. Die Außerdiagonalelemente verschwinden im Hauptträgheitsachsensystem; es folgt:

$$P'_{xy} = \frac{\Delta m_j x_j y_j M}{M + \Delta m_j} = \mu x_j y_j \quad (3.16)$$

Um einen Zusammenhang zwischen den Koordinaten im unsubstituierten Molekül x_j , y_j , z_j und den planaren Trägheitsmomenten im Hauptachsensystem der substituierten Spezies zu finden, müssen die Eigenwerte der Matrix \mathbf{P}' bestimmt werden. Hierzu wird die Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} P_x + \mu x^2 - \lambda & \mu xy & \mu xz \\ \mu xy & P_y + \mu y^2 - \lambda & \mu yz \\ \mu xz & \mu yz & P_z + \mu z^2 - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (3.17)$$

gelöst. Der Index zur Benennung des Atoms j wurde hier fallen gelassen. $\lambda = P'_a, P'_b, P'_c$ sind die planaren Trägheitsmomente im Hauptachsensystem der substituierten Spezies. Das Polynom lautet folglich:

$$\begin{aligned} & (P_z - \lambda + \mu z^2)(P_x P_y - P_x \lambda + P_x \mu y^2 - P_y \lambda + P_y \mu x^2 + \lambda^2 - \lambda \mu x^2 \\ & - \lambda \mu y^2) - \mu yz(P_x \mu yz - \lambda \mu yz) + \mu xz(\lambda \mu xz - P_y \mu xz) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Dies lässt sich durch Ausmultiplizieren und Zusammenfassen in die Form

$$\lambda^3 + c_2 \lambda^2 + c_1 \lambda + c_0 = 0 \quad (3.19)$$

bringen. Die invarianten Koeffizienten des Polynoms lassen sich über Determinante und Spur in Zusammenhang mit den Eigenwerten der Matrix bringen. So gilt für $c_0 = (-1)|\mathbf{P}'|$ sowie $c_2 = -\text{spur}(\mathbf{P}')^1$. Determinante und Spur ändern sich durch Diagonalisierung der Matrix nicht, sodass $c_0 = -P'_a P'_b P'_c$ und $c_2 = -(P'_a + P'_b + P'_c)$. Wird $\lambda = P'_a, P'_b, P'_c$ sowie c_0 und c_2 in Gleichung (3.19) eingesetzt, so wird $c_1 = P'_a P'_b + P'_a P'_c + P'_b P'_c$ erhalten. Durch Einsetzen der Koeffizienten in Gleichung (3.19) und Vergleich mit (3.18) ergeben sich Gleichungen welche die Eigenwerte P'_a, P'_b, P'_c mit den Koordinaten x, y, z in Verbindung bringen. Mit $x, y, z = a, b, c$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} P_a + P_b + P_c + \mu(a^2 + b^2 + c^2) &= P'_a + P'_b + P'_c \\ P_a P_b + P_a P_c + P_b P_c + \mu(a^2(P_b + P_c) + b^2(P_a + P_c) + c^2(P_a + P_b)) &= P'_a P'_b + P'_a P'_c + P'_b P'_c \\ P_a P_b P_c + \mu(P_c P_a b^2 + P_c P_b a^2 + P_a P_b c^2) &= P'_a P'_b P'_c \end{aligned} \quad (3.20)$$

Lediglich a, b und c sind in diesen Gleichungen unbekannt, sodass sich das Gleichungssystem vollständig, wenn auch umständlicher, lösen lässt. Man erhält:

$$a^2 = \frac{1}{\mu} \frac{\Delta P_a (P'_b - P_a)(P'_c - P_a)}{(P_b - P_a)(P_c - P_a)} \quad (3.21)$$

Hierbei ist $\Delta P_a = P'_a - P_a$. Um zu den Gleichungen der anderen Koordinaten zu gelangen, müssen lediglich die Indizes permutiert werden. Die Gleichung lässt sich in die gebräuchlichere Form

$$|a| = \left(\frac{\Delta P_a}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_b}{I_a - I_b} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_c}{I_a - I_c} \right) \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

umschreiben.

Die Rechnung geht von ruhenden Punktmassen aus, sodass insbesondere bei kleinen Gleichgewichts(r_e)-Koordinaten Anomalien, wie imaginäre Koordinaten in der aus experimentell gewonnenen Trägheitsmomenten des Schwingungsgrundzustands berechneten r_s -Struktur, auftreten können. Aufgrund dieser Probleme ist es schwierig, die ermittelte r_s -Struktur mit der r_e -Struktur zu vergleichen. Zur Abschätzung der möglichen Abweichung zwischen r_e - und der r_s -Struktur wurde daher der Costain-Fehler [62, 63]

$$\delta a = \pm \left| \frac{\sum_i m_i (a_{i,e}^2 - a_{i,0}^2) - \sum_i m'_i (a'_{i,e}{}^2 - a'_{i,0}{}^2)}{2\mu|a|} \right| \quad (3.23)$$

¹Diese Relationen sollen nicht weiter hergeleitet werden sind jedoch in vielen Formelsammlungen zu finden, z.B. [61]

$$\delta a = \pm \left| \frac{\Delta_a - \Delta'_a}{4\mu|a|} \right| \quad (3.24)$$

eingeführt. Hierbei gehört $a_{i,0}$ zur Schwingungs-Grundzustandsstruktur und $a_{i,e}$ zur Gleichgewichtsstruktur. Da die benötigten Werte zur Fehlerabschätzung nicht ohne weiteres experimentell zugänglich sind, wird üblicherweise ein Schätzwert von $\Delta_a - \Delta'_a = 0.006 \text{ amu } \text{Å}^2$ verwendet [41].

3.2 r_0 -Struktur

Die Idee hinter der r_0 -Struktur ist simpel. Die Rotationskonstanten einer Verbindung lassen sich aus der Struktur bestimmen. Die internen Koordinaten eines Moleküls können daher als Anpassungsparameter verwendet werden, um die experimentellen Rotationskonstanten anzunähern. Bei diesen Anpassungsrechnungen werden in der Regel die Rotationskonstanten verschiedener Isotopologe genutzt. Dabei wird angenommen, dass die r_0 -Struktur für alle Isotopologe identisch ist. Dies kann insbesondere bei kleinen Koordinaten zu Problemen führen. Ein gutes Beispiel hierfür ist das Pentafluoro-orthotellursäure-Molekül, welches bereits in Kapitel 2.6 angesprochen wurde. TeF_5OH weist aufgrund der Delokalisierung des H-Atoms das Spektrum eines symmetrischen Kreisels auf. Für die ^{18}O -Isotopologen, bei denen das Telluratom fast im Schwerpunkt des Moleküls liegt, findet man einen nicht intuitiven Trend: Mit der Masse der Tellurisotope nimmt das Trägheitsmoment ab. Dies bedeutet, dass die Rotationskonstante mit zunehmender Masse des Tellurs zunimmt und die Übergänge zu höheren Frequenzen verschoben werden. Dieses Phänomen ist auf die unterschiedliche Schwingungsbeiträge in den Isotopologen zurückzuführen. Eine größere Masse des Tellurs führt zu einer stärkeren Lokalisierung und somit zu einer Abnahme der effektiven Distanz zum Schwerpunkt, das Trägheitsmoment nimmt ab, statt zu steigen. Ausschnitte aus dem Spektrum der unterschiedlichen Isotopologe des TeF_5OH sind in Abbildung 3.1 gezeigt. Diese Art der Kleinkoordinaten-Anomalien werden in der r_0 -Anpassung *a priori* nicht erfasst, können aber berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit hierfür liefern die sogenannten r_m -Strukturen [64], welche zusätzliche Parameter verwenden um die Schwingungseffekte zu erfassen und so die Gleichgewichtsstruktur annähern. Diese Methode benötigt jedoch eine große Menge an experimen-

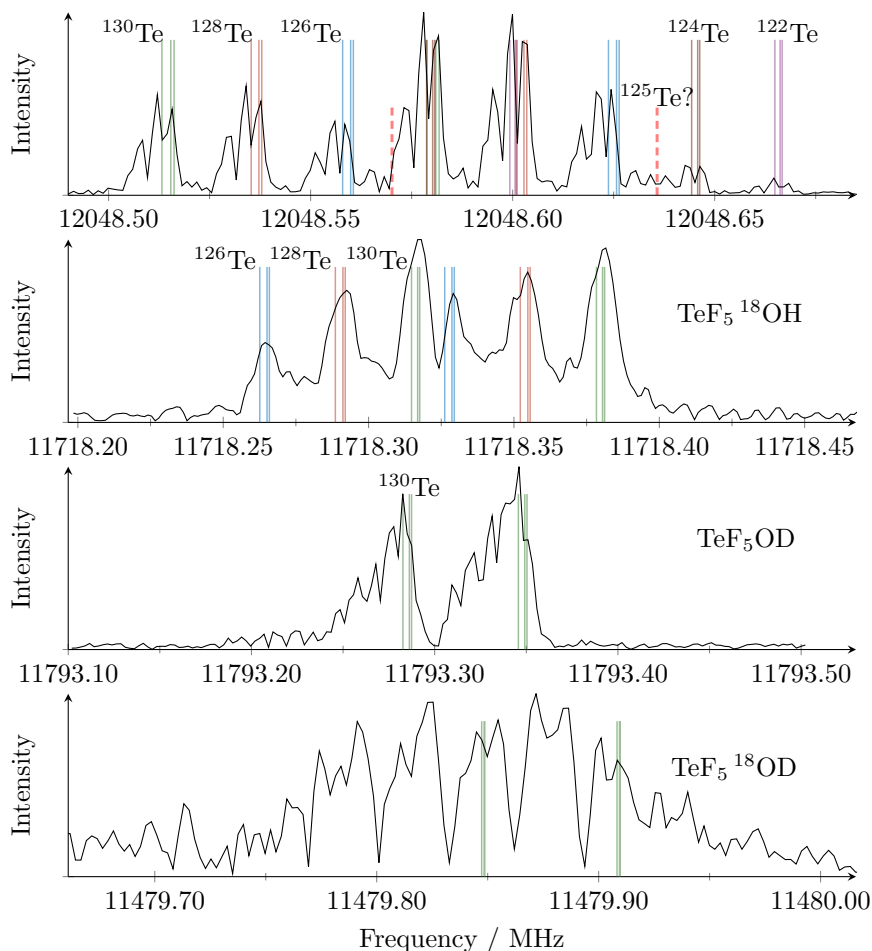


Abbildung 3.1: Spektrum im Bereich des $J'-J'' = 3-2$ Übergangs der unterschiedlichen Isotopologen des TeF_5OH . Bei den ^{18}O -Isotopologen (zweites von oben) zeichnet sich ein nicht intuitiver Trend ab. Die Übergangsfrequenz nimmt mit der Masse des Tellurs zu.

tellen Daten um zuverlässig zu sein. Bei limitierter Anzahl experimenteller Daten bietet sich daher die Bestimmung einer semi-experimentellen r_e -Struktur an, bei der die experimentellen Rotationskonstanten A_0 , B_0 , C_0 um die quantenchemisch vorhergesagte Differenz $B_0 - B_e$ für jedes Isotopolog korrigiert werden und anschließend eine Anpassungsrechnung zur r_e -Struktur durchgeführt werden kann. Für organische Verbindungen, in denen Wasserstoffatome vorliegen, sind zudem oftmals keine Rotationskonstanten zu den Deuteriumisotopologen verfügbar. Dementsprechend schlecht sind die Koordinaten dieser Atome bestimmt, und werden für die Anpassungen häufig auf Vorhersagen

festgehalten.

3.3 Strukturbestimmung am Beispiel 2,3-Difluortoluols

Für das Molekül 2,3-Difluortoluol, dargestellt in Abbildung 3.2, wurden sowohl r_s -Struktur als auch semi-experimentelle r_0 -Struktur aus Daten der ^{13}C -Isotopologen ermittelt [60]. Die r_s -Struktur wurde mit den Kraitchman-Gleichungen unter der Annahme ermittelt, dass die bei kleinen erwarteten Gleichgewichts-Werten auftretenden imaginären kartesischen Koordinaten auf *ab initio* Werten festgehalten werden können. Dies bringt jedoch große Unsicherheiten mit sich, sodass eine Vergleichbarkeit der r_s -Struktur mit der r_e -Struktur nicht gewährleistet ist. Die semi-experimentelle r_0 -Struktur weist hingegen ein gutes Verhalten auf. Die größte Abweichung zwischen Anpassungsrechnung und Experiment sind 82 kHz für eine der Rotationskonstanten. Die r_0 -Struktur könnte daher zur Beurteilung der Qualität von *ab initio*-Rechnungen dienen, ein Problem hierbei ist jedoch die geringe Vergleichbarkeit der r_0 -Struktur mit üblichen Gleichgewichtsstrukturen r_e oder mittleren Schwingungsgrundzustands-Strukturen ($r_{0,av}$ ermittelt aus $\langle r \rangle$). Selbst untereinander lassen sich ermittelte r_0 -Strukturen nicht direkt miteinander vergleichen, da die internen Koordinaten der r_0 -Strukturen vom Schwerpunkt des Moleküls und der Orientierung der Trägheitsachsen abhängig sind.

Um die direkte Vergleichbarkeit sicherzustellen sollen an dieser Stelle Werte aus anharmonischen Frequenzrechnungen auf B3LYP/6-311++g(2d,2p) Niveau hinzugefügt werden, um eine semi-experimentelle r_e -Struktur zu ermitteln. Zum einen mit der r_0 -, zum anderen mit der r_s -Methode. Die neuen semi-experimentellen Gleichgewichtsstrukturen werden mit $r_{0 \rightarrow e, SE}$ sowie $r_{s \rightarrow e, SE}$ benannt. Die Rotationskonstanten aller Isotopologe sind in Tabelle 3.1 gegeben.

3.3.1 Semi-experimentelle $r_{s \rightarrow e, SE}$ -Struktur

Mit Hilfe der Rotationskonstanten wurde in [60] die r_s -Struktur bestimmt. Hierzu wurde das Programm KRA[51, 52] verwendet. Dieses wendet direkt

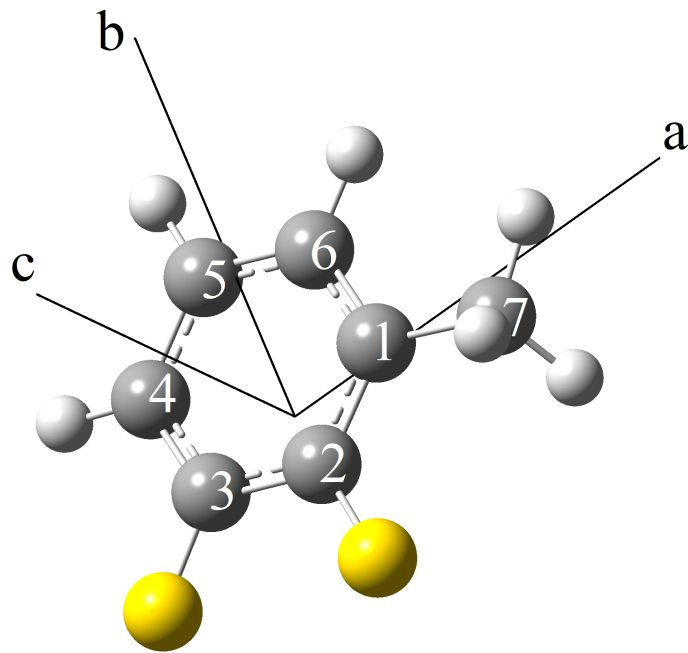


Abbildung 3.2: Kugel-Stab-Modell von 2,3-Difluortoluol im Hauptträgheitsachsensystem mit Nummerierung der Kohlenstoffatome. Wasserstoff weiß, Kohlenstoff grau, Fluor gelb.

Tabelle 3.1: Gleichgewichts- und Schwingungsgrundzustands-Rotationskonstanten A , B , C aus B3LYP/6-311++g(2d,2p) Vorhersage (pred) und Experiment (exp) sowie semi-experimentelle Werte (SE). Differenzen $\Delta_B = B_{0,pred} - B_{e,pred}$ sind ebenfalls gegeben. 1σ -Unsicherheiten der experimentellen Werte sind in Klammern gegeben. Alle Werte in MHz.

Isotopolog	$A_{e,pred}$	$B_{e,pred}$	$C_{e,pred}$	$A_{0,pred}$	$B_{0,pred}$	$C_{0,pred}$	Δ_A	Δ_B	Δ_C
Haupt	2287.636	1765.246	1002.506	2274.010	1752.816	995.896	-13.626	-12.430	-6.610
C1	2287.564	1755.331	999.286	2274.031	1743.027	992.733	-13.533	-12.304	-6.553
C2	2283.670	1765.210	1001.732	2270.142	1752.835	995.161	-13.528	-12.375	-6.571
C3	2287.628	1757.171	999.895	2274.062	1744.906	993.348	-13.566	-12.265	-6.547
C4	2267.849	1755.874	995.681	2254.444	1743.483	989.129	-13.405	-12.391	-6.552
C5	2241.663	1765.238	993.574	2228.400	1752.830	987.051	-13.263	-12.408	-6.523
C6	2265.810	1756.269	995.414	2252.403	1743.944	988.883	-13.407	-12.325	-6.531
C7	2283.654	1724.892	988.615	2270.106	1712.665	982.073	-13.548	-12.227	-6.542

Isotopolog	$A_{0,exp}$	$B_{0,exp}$	$C_{0,exp}$	$A_{e,SE}$	$B_{e,SE}$	$C_{e,SE}$
Haupt	2283.8611(13)	1764.90839(60)	1001.707945(37)	2297.4871	1777.33839	1008.317945
C1	2283.8655(77)	1755.0621(29)	998.530392(44)	2297.3985	1767.3661	1005.083392
C2	2279.940(51)	1764.969(17)	1000.97326(15)	2293.468	1777.344	1007.54426
C3	2283.921(13)	1756.8811(51)	999.129445(62)	2297.487	1769.1461	1005.676445
C4	2264.194(20)	1755.4699(78)	994.883149(55)	2277.599	1767.8609	1001.435149
C5	2237.920(38)	1764.919(15)	992.773272(85)	2251.183	1777.327	999.296272
C6	2262.127(24)	1755.8896(96)	994.618096(64)	2275.534	1768.2146	1001.149096
C7	2279.899(13)	1724.6220(47)	987.855898(71)	2293.447	1736.849	994.397898

die Kraitchman-Gleichungen (3.22) an. Dabei vereinfachen sich die Gleichungen bei Annahme von Substitution in einer Ebene (hier die a, b -Ebene) durch $P_c = P'_c$ zu [41, 59]:

$$\begin{aligned} |a| &= \left[\frac{(I'_b - I_b)(I'_a - I_b)}{\mu(I_a - I_b)} \right]^{1/2} \\ |b| &= \left[\frac{(I'_a - I_a)(I'_b - I_a)}{\mu(I_b - I_a)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Zur Ermittlung der semi-experimentellen Gleichgewichtsstruktur werden nun die Rotationskonstanten $B_{e,SE}$ eingesetzt. Die Eingabedatei für 2,3-Difluorotoluol sieht dabei wie folgt aus:

```

23-DFT Semi-experimental rs->re,SE
c Masses taken from ab initio calculations
c parent species
c
  1   2

2297.4871    0.0013
1777.33839   0.00060
1008.317945  0.000037
128.04376
c C(1)
2297.3985    0.0077
1767.3661    0.0029
1005.083392  0.000044
1.00335
c C(2)
2293.468     0.051
1777.344     0.017
1007.54426   0.00015
1.00335

```

...

Die Zahlen hinter den Rotationskonstanten sind die experimentellen 1σ -Unsicherheiten. Hier ist zu beachten, dass die gegebenen C -Rotationskonstanten bei Verwendung von Gleichung (3.25) nicht benötigt werden. In der Ausgabedatei sind zum einen die Koordinaten mit den vereinfachten Gleichungen zur Substitution in der Ebene und zum anderen mit den allgemeinen Kraitchman Gleichungen gegeben:

```

-----
|
|   KRA - SINGLE ISOTOPIC SUBSTITUTION - Various permutations
|

```

```

|           of Kraitchman's equations for symmetric/asymmetric tops           |
|-----|-----|
version 4.IV.2017                                                    Zbigniew KISIEL

```

```

-----
23-DFT Semi-experimental rs->re,SE
-----

```

```

Masses taken from ab initio calculations
parent species
Planar calculation will be made from I.a and I.b

```

```

-----
C(1)
-----

```

The parent species:

X, Y, Z =	2297.48710000	1777.33839000	1008.31794500
eX, eY, eZ =	0.00130000	0.00060000	0.00003700
IX, IY, IZ =	219.97033581	284.34597021	501.20997192
eIX,eIY,eIZ =	0.00012447	0.00009599	0.00001839
PX, PY, PZ =	282.79280316	218.41716876	1.55316705
Mass =	128.04376000		

The isotopic species:

X, Y, Z =	2297.39850000	1767.36610000	1005.08339200
eX, eY, eZ =	0.00770000	0.00290000	0.00004400
IX, IY, IZ =	219.97881904	285.95038057	502.82296267
eIX,eIY,eIZ =	0.00073728	0.00046920	0.00002201
PX, PY, PZ =	284.39726210	218.42570057	1.55311847
Mass change =	1.00335000		
Total mass =	129.04711000		
M DM/(M+DM) =	0.99554889		

KRAITCHMAN RESULTS:

	a		b		
PLANAR:	1.26940	+ - 0.00019	0.09345	+ - 0.00412	
+Costain err.	1.26940	+ - 0.00120	0.09345	+ - 0.01657	
	a		b		c
NONPLANAR:	1.26942	+ - 0.00018	0.09372	+ - 0.00244	0.00701*i+ - 0.03203
+Costain err.	1.26942	+ - 0.00119	0.09372	+ - 0.01619	0.00701*i+ - 0.21650
					R= 1.27285 + - 0.00206
DIX,DIY,DIZ =	0.00848324		1.60441036		1.61299075

```

DPX,DPY,DPZ =          1.60445894          0.00853182          -0.00004858
IXY,IXZ,IYZ =          -64.37563440         -281.23963611         -216.86400171

```

```

-----
C(2)
-----
...

```

Der dabei angegebene Costain-Fehler hat für die $r_{s \rightarrow e, SE}$ keine Verwendung mehr. Die aus den Rotationskonstanten ermittelten Koordinaten der Atome in der r_s -Struktur in [60] sowie der hier ermittelten $r_{s \rightarrow e, SE}$ sind einander sowie der vorhergesagten $r_{e, pred}$ in Tabelle 3.2 gegenübergestellt.

Tabelle 3.2: Die kartesischen Koordinaten der Kohlenstoffatome von 2,3-Difluorotoluol sowohl für die vorhergesagte B3LYP/6-311++g(2d,2p) Gleichgewichtsstruktur $r_{e, pred}$ und die Substitutionsstruktur r_s als auch für die semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur $r_{s \rightarrow e, SE}$. Vorzeichen wurden der $r_{e, pred}$ -Struktur entnommen.

Position	r_s		$r_{s \rightarrow e, SE}$		$r_{e, pred}$	
	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$
C1	1.27030(19)	$0.021(19) \cdot i$	1.26940(19)	0.0935(42)	1.274	0.084
C2	$0.099(14) \cdot i$	$-0.6182(41)$	$0.030(46) \cdot i^a$	$-0.6223(40)$	0.077	-0.621
C3	$-1.14643(37)$	$0.0771(85) \cdot i$	$-1.15004(36)$	$0.003(205)^b$	-1.150	0.027
C4	$-1.22507(51)$	1.40583(72)	$-1.21881(51)$	1.40537(71)	-1.220	1.408
C5	$0.040(29) \cdot i$	2.13607(90)	$-0.041(28)$	2.13187(89)	-0.034	2.133
C6	1.19544(64)	1.47778(83)	1.19381(63)	1.47656(82)	1.192	1.478
C7	2.58441(16)	$-0.6527(11)$	2.57259(16)	$-0.6552(11)$	2.586	-0.653

a - Aus der vorhergesagten Gleichgewichtsbindungslänge $r_{e, pred, C1-C2} = 1.39007 \text{ Å}$ und den semi-experimentellen Werten der Koordinaten von C1 und C2, lässt sich ein nicht imaginärer Wert von C2 ermitteln, welcher $a = 0.07779 \text{ Å}$ beträgt.

b - Hohe Unsicherheit. Neubestimmung mit $r_{e, pred, C3-C4} = 1.38264 \text{ Å}$ liefert $b = 0.02444 \text{ Å}$.

Die Kraitchman-Gleichungen geben keine Informationen zu den Vorzeichen der Koordinaten. Diese werden üblicherweise aus den quantenchemischen Rechnungen übernommen. In der ursprünglichen r_s -Struktur lagen vier imaginäre Koordinaten vor. Dies ist zum einen auf Schwingungseffekte, ggf. aber auch auf die Ungenauigkeiten der experimentellen Rotationskonstanten zurückzuführen. Die Anzahl der imaginären Koordinaten wurde im Zuge der

$r_{s \rightarrow e, SE}$ -Struktur von vier auf nur eine, die a -Koordinate von C2, reduziert. Dass trotz der expliziten Behandlung der Schwingungseffekte mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen noch immer eine imaginäre Koordinate auftritt, kann durch die semi-experimentellen Werte der Rotationskonstanten in Tabelle 3.1 erklärt werden. Die $B_{e, SE}$ -Konstante des $^{13}\text{C}_2$ -Isotopologen ist größer als die $B_{e, SE}$ -Konstante des Hauptisotopologen, dies sollte für Gleichgewichtsstrukturen nicht möglich sein. Der Grund für diesen Fehler ist vermutlich die hohe Ungenauigkeit in der experimentell bestimmten B_0 -Konstante des $^{13}\text{C}_2$ -Isotopologen mit 17 kHz. Die 1σ -Unsicherheit ist größer als die Differenz zwischen $B_{e, SE, \text{Haupt}}$ und $B_{e, SE, ^{13}\text{C}_2}$. Damit eine vollständige $r_{s \rightarrow e, SE}$ -Struktur der Kohlenstoffatome ermittelt werden kann, ist es in solchen Fällen deshalb angebracht, den Anteil der quantenchemischen Rechnungen an der Struktur zu erhöhen. Dazu wird die a -Koordinate des Kohlenstoffes C2 über die Gleichung

$$r_{\text{C1-C2}} = \sqrt{(a_{\text{C1}} - a_{\text{C2}})^2 + (b_{\text{C1}} - b_{\text{C2}})^2} \quad (3.26)$$

neu bestimmt. Für a_{C1} , b_{C1} und b_{C2} werden $r_{s \rightarrow e, SE}$ -Strukturwerte verwendet. Für $r_{\text{C1-C2}}$ wird der Wert aus der B3LYP/6-311++g(2d,2p) Vorhersage verwendet. So ergibt sich $a = 0.07779 \text{ \AA}$ für C2. Ähnlich sollte auch mit der b -Koordinate von C3 vorgegangen werden, da hier der Wert mit einem Fehler von 0.205 \AA quasi unbestimmt ist. Wird der Wert mit Hilfe der Vorhersage von $r_{\text{C3-C4}}$ bestimmt, ergibt sich für C3 $b = 0.02444 \text{ \AA}$. Sofern keine imaginären kartesischen Koordinaten vorliegen, können die internen Koordinaten des Moleküls ermittelt werden. Hierzu bietet sich das Programm EVAL[51, 52] an. Das Programm KRA generiert automatisch eine provisorische Eingabedatei für das Programm EVAL, in dem Vorzeichen der kartesischen Koordinaten sowie die gewünschten Koordinaten für die Ausgabe ergänzt werden müssen. Im Falle des 2,3-Difluortoluols wird außerdem die a -Koordinate des C2 sowie die b -Koordinate des C3 ersetzt. Für die $r_{s \rightarrow e, SE}$ -Struktur müssen zudem die Fehler angepasst werden, um den Beitrag des für Gleichgewichtsstrukturen unerheblichen Costain-Fehlers zu entfernen. Die Eingabedatei für das Programm EVAL ist wie folgt aufgebaut:

```
! 23,dft rs->re,Se
! Planar calculation made from I.a and I.b
!
```

```

C(1)      1.26940  0.00019  0.09345  0.00420  0.00000  0.00000
C(2)      0.07779  0.02000 -0.62225  0.00400  0.00000  0.00000
C(3)     -1.15004  0.00036  0.02444  0.02000  0.00000  0.00000
C(4)     -1.21881  0.00051  1.40537  0.00071  0.00000  0.00000
C(5)     -0.04125  0.02800  2.13187  0.00089  0.00000  0.00000
C(6)      1.19381  0.00063  1.47656  0.00082  0.00000  0.00000
C(7)      2.57259  0.00016 -0.65522  0.00011  0.00000  0.00000

```

```
!
```

```
! Bond lengths
```

```
!
```

```
1 1 2
```

```
1 2 3
```

```
1 3 4
```

```
1 4 5
```

```
1 5 6
```

```
1 6 1
```

```
1 1 7
```

```
!
```

```
! Bond angles
```

```
!
```

```
2 1 2 3
```

```
2 2 3 4
```

```
2 3 4 5
```

```
2 4 5 6
```

```
2 5 6 1
```

```
2 7 1 2
```

```
2 6 1 2
```

```
end
```

Zunächst werden die Koordinaten angegeben. Für die a -Koordinate des C2 und die b -Koordinate des C3 wurde hierbei der Fehler auf 0.02\AA geschätzt; in dieser Größenordnung sollte die Genauigkeit der Bindungslängen aus der Vorhersage liegen. Die Zahl „7“ oberhalb der Koordinaten gibt die Anzahl der Atome an. Die Datei endet mit der Nennung der Koordinaten, welche in der Ausgabe angezeigt werden sollen. Die Ausgabedatei enthält alle angefragten Bindungslängen und Winkel mit Fehlern basierend auf den Unsicherheiten der im Programm KRA verwendeten Rotationskonstanten:

```

-----
|          E V A L   -   Internals and their errors from Cartesians          |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          version 19.VI.2017                                               |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                                                 Zbigniew KISIEL                                     |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

```

WARNING:

The EVAL uncertainties are evaluated by assuming that the correlation matrix is a unit matrix.

The EVAL uncertainties may thus differ significantly (but typically by not more than 30% either way) from uncertainties in explicitly fitted internals corresponding to the input Cartesians.

```

! 23,dft rs->re,Se
! Planar calculation made from I.a and I.b
!

INPUT CARTESIANS:

C(1)      1.26940  0.00019    0.09345  0.00420    0.00000  0.00000
C(2)      0.07779  0.02000   -0.62225  0.00400    0.00000  0.00000
C(3)     -1.15004  0.00036    0.02444  0.02000    0.00000  0.00000
C(4)     -1.21881  0.00051    1.40537  0.00071    0.00000  0.00000
C(5)     -0.04125  0.02800    2.13187  0.00089    0.00000  0.00000
C(6)      1.19381  0.00063    1.47656  0.00082    0.00000  0.00000
C(7)      2.57259  0.00016   -0.65522  0.00011    0.00000  0.00000

CALCULATED INTERNALS:

!
! Bond lengths
!
          C(1) C(2)   =   1.39002 +- 0.01740
          C(2) C(3)   =   1.38772 +- 0.02009
          C(3) C(4)   =   1.38264 +- 0.01999
          C(4) C(5)   =   1.38364 +- 0.02384
          C(5) C(6)   =   1.39814 +- 0.02474
          C(6) C(1)   =   1.38517 +- 0.00427
          C(1) C(7)   =   1.50293 +- 0.00210

!
! Bond angles
!
          C(1) C(2) C(3)   =  121.23482 +- 0.79988
          C(2) C(3) C(4)   =  120.62644 +- 0.87497
          C(3) C(4) C(5)   =  118.82170 +- 0.61211
          C(4) C(5) C(6)   =  120.37738 +- 0.10371
          C(5) C(6) C(1)   =  121.07819 +- 0.54151
          C(7) C(1) C(2)   =  119.13335 +- 0.53184
          C(6) C(1) C(2)   =  117.86147 +- 0.46956

```

Alle Bindungslängen werden in Å ausgegeben.

3.3.2 Semi-experimentelle $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Struktur

Das zur r_0 -Strukturbestimmung verwendete Programm STRFIT [65] ist auf der PROSPE-Website verfügbar [51, 52]. Die Eingabedatei basiert auf einer Z-Matrix. Bei der folgenden Eingabedatei für das 2,3-Difluortoluols ist zu be-

achten, dass sich die Nummerierung der Atome von der zuvor verwendeten unterscheidet:

23-DFT: Differences and Values FIXED are B3LYP/6-311++G(2d,2p) predicted

!
!
!
!

15							
1	0	0	0	0.0000000	0.0000000	0.0000000	12.0
2	1	0	0	1.3826429	0.0000000	0.0000000	12.0
3	2	1	0	1.3866005	120.7770074	0.0000000	12.0
4	3	2	1	1.3900702	121.6794646	0.0000000	12.0
5	4	3	2	1.3962953	117.1164561	0.0000000	12.0
6	1	2	3	1.3904343	118.5227227	0.0000000	12.0
7	5	4	3	1.0814730	118.7728822	180.0000000	1.00783
8	6	1	2	1.0805412	119.5972857	180.0000000	1.00783
9	4	3	2	1.5047853	120.1713431	180.0000000	12.0
10	9	4	3	1.090682	111.2431	-59.544	1.00783
11	9	4	3	1.090682	111.2431	59.544	1.00783
12	9	4	3	1.0878551	110.5431181	180	1.00783
13	3	2	1	1.3488310	118.7063366	180.0000000	18.99840
14	1	2	3	1.0800321	119.2704972	-180.0000000	1.00783
15	2	1	6	1.3462878	120.2917920	180.0000000	18.99840

NO OF PARAMETERS TO BE FITTED: 10

atom no., parameter no.

2 1-4
3 0.0039576
4 0.0074273
5 0.0136524
6 0.0077914
9 1
FIX 3 2-3
FIX 4 0.9024572
FIX 5 -3.6605513
FIX 6 -2.2542847
10 1-2
11 0.0
12 -0.0028269
7 1-2
8 -0.0009318
14 -0.0014409
13 1-1
15 -0.0025432
FIX10 2-2
FIX11 0
FIX12 -0.6999819
7 2-2
8 0.8244035
14 0.497615
13 2-1
15 1.5854554
9 2

NO OF CONSTANTS TO BE FITTED: 24

constant,species,value	1	1	2283.861118	13.6260
constant,species,value	2	1	1764.908394	12.4300
constant,species,value	3	1	1001.707945	6.6100
constant,species,value	1	2	2279.898966	13.5480
constant,species,value	2	2	1724.622023	12.2270
constant,species,value	3	2	987.855898	6.5420
constant,species,value	1	3	2264.194241	13.4050
constant,species,value	2	3	1755.469947	12.3910
constant,species,value	3	3	994.883149	6.5520
constant,species,value	1	4	2283.921257	13.5660
constant,species,value	2	4	1756.881074	12.2650
constant,species,value	3	4	999.129445	6.5470
constant,species,value	1	5	2279.940551	13.5280
constant,species,value	2	5	1764.969217	12.3750
constant,species,value	3	5	1000.973265	6.5710
constant,species,value	1	6	2283.868702	13.5330
constant,species,value	2	6	1755.061557	12.3040
constant,species,value	3	6	998.530209	6.5530
constant,species,value	1	7	2262.12684	13.4070
constant,species,value	2	7	1755.889603	12.3250
constant,species,value	3	7	994.618096	6.5310
constant,species,value	1	8	2237.919702	13.2630
constant,species,value	2	8	1764.91946	12.4080
constant,species,value	3	8	992.773272	6.5230
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			2 = c7(CH3)
atom no.,parameter no.,value	9	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			3 = C4
atom no.,parameter no.,value	1	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			4 = C3 (CF-CF-C)
atom no.,parameter no.,value	2	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			5 = C2(CF-C-CH3)
atom no.,parameter no.,value	3	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			6 = C1(C-CH3)new
atom no.,parameter no.,value	4	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			7 = C6
atom no.,parameter no.,value	5	4	13.00335	
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.:	1			8 = C5
atom no.,parameter no.,value	6	4	13.00335	

Der Z-Matrix folgen die Definitionen der Parameter, die in der Anpassungsrechnung verwendet werden sollen. Es ist bei Verwendung solcher Programme zu beachten, dass die exakte Position in einer Zeile eine Bedeutung haben kann. So sind die ersten Spalten in der Parametersektion für Kommentare vorbehalten. In der ersten Zeile wurde hier „atom no., parameter no.“ als Kommentar eingefügt. Nach den Kommentarspalten folgen drei Spalten in denen der Parameter freigegeben oder fixiert werden kann. Fixierte Parameter werden durch

„FIX“ gekennzeichnet. Alle Parameter der Z-Matrix, die in dieser Sektion nicht definiert werden, sind ebenfalls fixiert. Es folgt die Nummer des Atoms zusammen mit der Definition des Parameters. 1, 2, 3, 4 steht dabei für Bindungslänge, Winkel, Diederwinkel und Masse, definiert in der Z-Matrix. Die erste Zeile soll hier als Beispiel dienen:

```
atom no., parameter no.      2 1-4
```

Die Bindungslänge von Atom 2, soll angepasst werden. Ein Blick in die Z-Matrix verrät, dass es sich hierbei um die Bindung zwischen Atom 2 und Atom 1 handelt, also um Ringkohlenstoffe. Da sich die Bindungslängen innerhalb des Ringes relativ ähnlich sind, bietet es sich an diese Strukturparameter zusammen anzupassen. Hierbei werden die Differenzen zwischen den Bindungslängen auf *ab initio* Werten festgehalten. Hierfür steht die -4. In den nachfolgenden Zeilen werden die vier Atome definiert, deren Bindungslänge zusammen mit der Bindungslänge zwischen Atom 1 und Atom 2 angepasst werden sollen. Zusätzlich wird dabei die vorhergesagte Differenz zur Bindungslänge zwischen Atom 1 und Atom 2 genannt:

```
atom no., parameter no.      2 1-4
                               3 0.0039576
                               4 0.0074273
                               5 0.0136524
                               6 0.0077914
```

Es ist außerdem notwendig vorab die Gesamtanzahl an Anpassungsparametern zu nennen:

```
NO OF PARAMETERS TO BE FITTED: 10
```

Sätze von zusammen angepassten Parametern werden als nur ein Parameter gezählt. Fixierte Parameter die in diesem Block genannt werden, werden ebenfalls gezählt, sodass man hier auf insgesamt 10 Parameter kommt.

Dem Parameterblock schließt sich die Anzahl an verwendeten Rotationskonstanten an:

```
NO OF CONSTANTS TO BE FITTED: 24
```

Alle sieben einfach substituierten Kohlenstoffisotopologe, sowie das Hauptisotopolog tragen insgesamt $3 \cdot 8 = 24$ Rotationskonstanten bei. Es folgt eine Liste der in der Anpassungsrechnung verwendeten Rotationskonstanten. Hinter den

Rotationskonstanten stehen die Differenzen zwischen vorhergesagten r_0 - und r_e -Strukturen, also die Δ_B -Werte aus Tabelle 3.1. Dem Block der Rotationskonstanten folgt die Definition der einzelnen Isotopologe. Der erste genannte Satz an Rotationskonstanten gehört immer zum Hauptisotopologen, definiert durch die Massen in der Z-Matrix. Das erste genannte Isotopolog gehört zum zweiten Satz an Rotationskonstanten:

```
NO OF CHANGES FROM PARENT SP.: 1                2 = c7(CH3)
atom no.,parameter no.,value    9 4 13.00335
```

Der Ausdruck „2 = c7(CH3)“ dient dabei als Kommentar und wird nicht von dem Programm gelesen. Da sich Atomnummierungen unterscheiden können, bietet es sich hier an, die Entsprechung der Nummerierungen zu nennen. Die Ausgabedatei enthält die Werte der Anpassungsparameter, sowie die kartesischen Atomlagen. Außerdem werden die Abweichungen der Rotationskonstanten aus der Anpassung zu den semi-experimentellen Rotationskonstanten angegeben. Durch die Einführung der *ab initio* Schwingungskorrekturen werden in der Regel Anpassungen mit geringeren Abweichungen erhalten, sodass die höchste Abweichung nur noch 60 kHz für die $A_{e,SE}$ -Konstante vom $^{13}\text{C}4$ -Isotopolog beträgt. Die Standardabweichung

$$\sigma_I = \sqrt{\sum_i^N (I_{obs,i} - I_{calc,i})^2 / (N - N_{Par})},$$

die in der Ausgabedatei als „Chi“ bezeichnet wird, beträgt nur $0.0044 \text{ amu}\text{\AA}^2$ ($\sigma_B = 26.4 \text{ kHz}$) und liegt damit ebenfalls deutlich unter dem Wert für die einfache r_0 -Anpassung mit $0.0081 \text{ amu}\text{\AA}^2$ ($\sigma_B = 48.0 \text{ kHz}$). Die letzten Zeilen der Ausgabedatei lauten:

```
...
after: 7 iterations, ALAMDA= 0.10E-09
```

FINAL RESULTS OF LEAST SQUARES FIT:

```

R( 2, 1) = 1.381885 +- 0.001064 and at atom 3 4 5 6
R( 9, 4) = 1.493519 +- 0.001274
A( 3, 2, 1) = [ 120.777007 ] FIXED and at atom 4 5 6
R(10, 9) = 1.092592 +- 0.000471 and at atom 11 12
R( 7, 5) = 1.044394 +- 0.013775 and at atom 8 14
R(13, 3) = 1.343318 +- 0.002835 and at atom 15
A(10, 9, 4) = [ 111.243100 ] FIXED and at atom 11 12
A( 7, 5, 4) = 119.187052 +- 0.853790 and at atom 8 14
A(13, 3, 2) = 118.898260 +- 0.114080 and at atom 15
```

A(9, 4, 3) = 120.087331 +- 0.080739

Chi-squared = 0.0003055957
 Deviation of fit = 0.004370

Ni Axis	Iobs	Icalc	Io-c	Bobs	Bcalc	Bo-c
1 a	219.97033	219.97068	-0.00034	2297.4871	2297.4835	0.0036
1 b	284.34597	284.34386	0.00211	1777.3384	1777.3516	-0.0132
1 c	501.20997	501.20800	0.00197	1008.3179	1008.3219	-0.0040
2 a	220.35784	220.35445	0.00339	2293.4470	2293.4822	-0.0353
2 b	290.97463	290.97689	-0.00225	1736.8490	1736.8356	0.0135
2 c	508.22614	508.22480	0.00135	994.3979	994.4005	-0.0026
3 a	221.89110	221.89694	-0.00584	2277.5992	2277.5393	0.0599
3 b	285.87034	285.86927	0.00107	1767.8609	1767.8676	-0.0066
3 c	504.65476	504.65967	-0.00492	1001.4351	1001.4254	0.0098
4 a	219.97032	219.97140	-0.00108	2297.4873	2297.4759	0.0113
4 b	285.66268	285.65926	0.00342	1769.1461	1769.1673	-0.0212
4 c	502.52645	502.52412	0.00232	1005.6764	1005.6811	-0.0046
5 a	220.35576	220.35446	0.00130	2293.4686	2293.4821	-0.0136
5 b	284.34504	284.34956	-0.00452	1777.3442	1777.3159	0.0283
5 c	501.59485	501.59749	-0.00264	1007.5443	1007.5390	0.0053
6 a	219.97851	219.97735	0.00117	2297.4017	2297.4139	-0.0122
6 b	285.95047	285.95819	-0.00772	1767.3656	1767.3179	0.0477
6 c	502.82306	502.82900	-0.00594	1005.0832	1005.0713	0.0119
7 a	222.09250	222.09149	0.00101	2275.5338	2275.5442	-0.0104
7 b	285.81316	285.80794	0.00523	1768.2146	1768.2469	-0.0323
7 c	504.79895	504.79289	0.00605	1001.1491	1001.1611	-0.0120
8 a	224.49489	224.49456	0.00032	2251.1827	2251.1860	-0.0033
8 b	284.34772	284.34504	0.00268	1777.3275	1777.3442	-0.0167
8 c	505.73491	505.73307	0.00184	999.2963	999.2999	-0.0036

Correlation coefficients:

	1	2	3	4	5	6	7	8	
1:	R(2, 1)	1.000							
2:	R(9, 4)	-0.763	1.000						
3:	R(10, 9)	0.000	0.004	1.000					
4:	R(7, 5)	-0.296	-0.199	-0.025	1.000				
5:	R(13, 3)	-0.895	0.803	-0.001	-0.129	1.000			
6:	A(7, 5, 4)	0.817	-0.421	0.021	-0.402	-0.748	1.000		
7:	A(13, 3, 2)	-0.446	0.321	-0.009	0.279	0.381	-0.660	1.000	
8:	A(9, 4, 3)	0.144	-0.193	-0.005	0.328	-0.298	-0.006	0.688	1.000

Final principal coordinates of parent:

ATOM NO.	A	B	C	MASS
1	-1.219170	-1.407383	0.000000	12.000000
2	-1.149462	-0.027257	0.000000	12.000000
3	0.075462	0.620910	0.000000	12.000000

4	1.273332	-0.082861	0.000000	12.0000000
5	1.192548	-1.476058	0.000000	12.0000000
6	-0.033191	-2.131712	0.000000	12.0000000
7	2.073327	-2.037297	0.000000	1.0078300
8	-0.058735	-3.174861	0.000000	1.0078300
9	2.573512	0.652076	0.000000	12.0000000
10	2.664136	1.296238	-0.877838	1.0078300
11	2.664136	1.296238	0.877838	1.0078300
12	3.408574	-0.048109	0.000000	1.0078300
13	0.099204	1.964018	0.000000	18.9984000
14	-2.150152	-1.877516	0.000000	1.0078300
15	-2.269124	0.710329	0.000000	18.9984000

Principal coordinates and estimated uncertainties:

ATOM NO.	A	dA	B	dB	C	dC
1	-1.21917	0.00131	-1.40738	0.00105	0.00000	0.00000
2	-1.14946	0.00114	-0.02726	0.00156	0.00000	0.00000
3	0.07546	0.00093	0.62091	0.00181	0.00000	0.00000
4	1.27333	0.00113	-0.08286	0.00155	0.00000	0.00000
5	1.19255	0.00125	-1.47606	0.00099	0.00000	0.00000
6	-0.03319	0.00127	-2.13171	0.00074	0.00000	0.00000
7	2.07333	0.01592	-2.03730	0.01179	0.00000	0.00000
8	-0.05874	0.01609	-3.17486	0.01301	0.00000	0.00000
9	2.57351	0.00066	0.65208	0.00149	0.00000	0.00000
10	2.66414	0.00105	1.29624	0.00158	-0.87784	0.00038
11	2.66414	0.00105	1.29624	0.00158	0.87784	0.00038
12	3.40857	0.00099	-0.04811	0.00223	0.00000	0.00000
13	0.09920	0.00214	1.96402	0.00110	0.00000	0.00000
14	-2.15015	0.01632	-1.87752	0.01242	0.00000	0.00000
15	-2.26912	0.00133	0.71033	0.00210	0.00000	0.00000

NOTES: 1/ only the uncertainties for those coordinates which are completely defined by the fitted internals should be trusted
2/ the uncertainties are somewhat limited by the linear approximation $\text{coord}=(d \text{ coord}/d \text{ parameter})*\text{parameter}$ used for evaluation
3/ only the effect of the internals R, A, and D is propagated

Die Ausgabe der kartesischen Koordinaten ist dabei besonders nützlich, da sich abgeleitete Parameter, welche nicht direkt in der Anpassung verwendet wurden und nicht zur Definition der Struktur nötig sind, durch Übertragen der Koordinaten in eine Gaussian Eingabedatei direkt mit den Programmen GausView [66] und MOLDEN[67] auslesen und visualisieren lassen. Ein Vergleich der verschiedenen Strukturen ist in Tabelle 3.3 gegeben. Es ist zu beachten, dass die Fehler der r_s -Struktur in [60] wesentlich geringer als hier angegebene sind, da Werte, die aus der Vorhersage übernommen wurden, nicht

mit einem Fehler versehen wurden. Die Fehler von nicht aus der Vorhersage entnommenen Werten basieren auf den Unsicherheiten der experimentellen Rotationskonstanten. Die Fehler an den r_0 -Strukturen sind Unsicherheiten im Zuge der Anpassungsrechnung.

Die neu gewonnenen $r_{s \rightarrow e, SE}$ - und $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Strukturen sind direkt mit der Gleichgewichtsstruktur aus der Vorhersage vergleichbar. Die größte Abweichung in einer C-C-Bindungslänge der $r_{s \rightarrow e, SE}$ gegenüber der vorhergesagten r_e beträgt 0.012 \AA für die C6-C1-Bindung; die größte Abweichung der $r_{0 \rightarrow e, SE}$ beträgt 0.012 \AA in der Bindungslänge C7-C1. Interessanter ist jedoch die Übereinstimmung der beiden SE-Strukturen: Wären die Korrekturen der Schwingungseffekte sowie die experimentellen Rotationskonstanten exakt und wären alle fixierten Parameter, die in der $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Anpassung verwendet werden, korrekt, so sollten $r_{0 \rightarrow e, SE}$ und $r_{s \rightarrow e, SE}$ die gleichen Werte aufweisen. Dies ist hier nicht der Fall. Die Fehler der Koordinaten ermittelt aus *ab initio* Daten für $r_{s \rightarrow e, SE}$ wurden nur grob abgeschätzt und die Unsicherheiten der Parameter der $r_{0 \rightarrow e, SE}$ verlieren an Bedeutung, da diese oft mit anderen Parametern zusammen angepasst wurden. Die maximale Abweichung in einer Bindungslänge zwischen den SE-Strukturen kann nun zur besseren Fehlerabschätzung der Strukturen verwendet werden. Sie beträgt 0.011 \AA für die Bindungslänge C6-C1, dicht gefolgt von C7-C1 mit 0.010 \AA . Es resultiert ein geschätzter möglicher Fehler von 0.011 \AA bezüglich der C-C-Bindungslängen. Die Genauigkeit der Strukturbestimmung ließe sich im Falle von 2,3-Difluortoluol durch eine bessere Bestimmung der Rotationskonstanten der Isotopologen in Kombination mit genaueren Berechnungen der Schwingungskorrekturen erhöhen.

Tabelle 3.3: Substitutionsstruktur r_s sowie die Grundzustandsstruktur ermittelt aus den Rotationskonstanten r_0 . Semi-experimentelle (SE) und vorhergesagte Gleichgewichtsstruktur sind ebenfalls gegeben. Winkel in Grad, Bindungslängen in Ångström. r_s und r_0 Struktur aus [60].

Parameter	r_s (KRA)	r_0 (STRFIT)	$r_{s \rightarrow e, SE}$ (KRA)	$r_{0 \rightarrow e, SE}$ (STRFIT)	$Pred.r_e$
r_{C1-C2}	1.3852(26)	1.3918(20) ^a	1.3900(175, fixiert)	1.3893(11) ^a	1.3900
r_{C2-C3}	1.3820(25)	1.3883(20) ^a	1.3877(201)	1.3858(11) ^a	1.3866
r_{C3-C4}	1.3855(13)	1.3844(20) ^a	1.3826(200, fixiert)	1.3819(11) ^a	1.3826
r_{C4-C5}	1.3932(15)	1.3922(20) ^a	1.3836(239)	1.3897(11) ^a	1.3904
r_{C5-C6}	1.3955(16)	1.3926(abgeleitet)	1.3981(248)	1.3901(abgeleitet)	1.3908
r_{C6-C1}	1.3933(13)	1.3980(20) ^a	1.3852(43)	1.3955(11) ^a	1.3963
r_{C7-C1}	1.5088(17)	1.5049(24)	1.5029(22)	1.4935(13)	1.5048
r_{C7-H}		1.0939(9) ^b		1.0926(5) ^b	1.0907
r_{C7-H}		1.0939(9) ^b		1.0926(5) ^b	1.0907
r_{C7-H}		1.0911(9) ^b		1.0898(5) ^b	1.0879
r_{C4-H}		1.035(26) ^c		1.043(14) ^c	1.0800
r_{C5-H}		1.036(26) ^c		1.044(14) ^c	1.0805
r_{C6-H}		1.037(26) ^c		1.044(14) ^c	1.0815
r_{C2-F}		1.3516(52) ^d		1.3433(29) ^d	1.3488
r_{C3-F}		1.3491(52) ^d		1.3408(29) ^d	1.3463
$A_{C2-C3-C4}$	120.87(41)	120.78(fixiert)	120.63(88)	120.78(fixiert)	120.78
$A_{C1-C2-C3}$	121.72(31)	121.68(fixiert)	121.23(80)	121.68(fixiert)	121.68
$A_{C6-C1-C2}$	117.50(40)	117.12(fixiert)	117.86(47)	117.12(fixiert)	117.12
$A_{C3-C4-C5}$	118.36(17)	118.52(fixiert)	118.82(62)	118.52(fixiert)	118.52
$A_{C4-C5-C6}$	120.32(24)	120.44(abgeleitet)	120.38(11)	120.44(abgeleitet)	120.44
$A_{C5-C6-C1}$	121.23(18)	121.46(abgeleitet)	121.08(55)	121.46(abgeleitet)	121.46
$A_{C7-C1-C2}$	119.95(22)	120.08(15)	119.13(54)	120.09(9)	120.17
$A_{H-C7-C1}$		111.24(fixiert)		111.24(fixiert)	111.24
$A_{H-C7-C1}$		111.24(fixiert)		111.24(fixiert)	111.24
$A_{H-C7-C1}$		110.54(fixiert)		110.54(fixiert)	110.54
$A_{H-C4-C3}$		119.79(159) ^e		119.69(86) ^e	119.27
$A_{H-C5-C4}$		120.12(159) ^e		120.01(86) ^e	119.60
$A_{H-C6-C1}$		119.29(159) ^e		119.19(86) ^e	118.77
$A_{F-C2-C3}$		118.86(21) ^f		118.90(12) ^f	118.71
$A_{F-C3-C4}$		120.45(21) ^f		120.48(12) ^f	120.29
$D_{H-C7-C1-C2}$		59.54(fixiert)		59.54(fixiert)	59.54
$D_{H-C7-C1-C2}$		-59.54(fixiert)		-59.54(fixiert)	-59.55
$D_{H-C7-C1-C2}$		180.00(fixiert)		180.00(fixiert)	180.00

a-f - Parameter, die in der Anpassungsrechnung gemeinsam optimiert wurden. Differenzen wurden auf den *ab initio* Werten festgehalten.

Kapitel 4

Experimente am Methylmethacrylat-System

Strukturdaten gewonnen aus Mikrowellenspektren der Monomere und Oligomere von Polymerisationssystemen könnten durch Vergleich mit theoretischen Rechnungen genaue Vorhersagen von Struktur und physikalischen Eigenschaften höherer Oligomere oder sogar Polymere ermöglichen. Die Idee ist, mit kleinen Bausteinen zu beginnen und die Größe der Oligomere sukzessive zu erhöhen, um immer genauere Vorhersagen zu erhalten. Das Methylmethacrylat-Selbstpolymerisationssystem soll als relativ leicht zugängliches Modellsystem dienen.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Methylmethacrylat (MMA) Monomers und Dimers, welche im Fokus dieser Arbeit stehen sollen, dargelegt. Hierzu werden zunächst die Ergebnisse zum MMA Monomer und anschließend die Ergebnisse zum MMA Dimer behandelt. Die hier präsentierten Ergebnisse fassen im Wesentlichen die veröffentlichten Arbeiten zum Monomer [68] sowie zum Dimer [69] zusammen. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit Vorhersagen aus quantenchemischen Rechnungen verglichen. Hierbei zeichnet sich die CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Methode¹ als besonders zuverlässig ab, und mit Hilfe dieser Methode wurde eine semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur für das Monomer ermittelt.

Um die Strukturen des MMA weitestgehend unabhängig zu bestätigen wurden

¹Coulomb-attenuating method, Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr, three-parameter dispersion correction, Becke-Johnson damping

anschließend die *s-trans* und *s-cis* Konformere der Methacrylsäure untersucht. Es ist zu erwarten, dass sich die internen Koordinaten in den Konformeren von MMA und MAA nur geringfügig unterscheiden, sodass größere Abweichungen zwischen den Strukturen der beiden Moleküle ein direkter Hinweis auf Fehler in der Methode wären. Diese Abweichungen blieben jedoch aus.

4.1 Methylmethacrylat-Monomer

Methylmethacrylat ist eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch und in der Kunststoffindustrie weit verbreitet. Es ist für seine Tendenz zur Selbstpolymerisation bei hohen Temperaturen bekannt. Die Reaktion der Monomere zu Dimeren und Trimeren in größeren Ausbeuten findet bei 225 °C unter isochoren Bedingungen statt [70]. Auch bei moderaten Bedingungen reagieren Monomere zu Oligomeren, jedoch mit geringeren Ausbeuten [71]. Um Probleme mit der Selbstpolymerisation und anderen unerwünschten Reaktionen zu vermeiden, werden MMA üblicherweise Stabilisierungsmittel hinzugefügt. Es gibt zwei Konformere von MMA, die in Betracht gezogen werden sollten, wenn unter den Bedingungen eines kalten Überschallmolekularstrahls gearbeitet wird. Die beiden Konformere, *s-cis* mit nebeneinanderliegenden Doppelbindungen und *s-trans* mit gegenüberliegenden Doppelbindungen, sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Für beide Konformere wurden Aufspaltungen im Rotationsspektrum identifiziert, welche auf die interne Rotation von zwei Methylrotoren zurückzuführen sind. Weitere ungeklärte Aufspaltungen treten ebenfalls auf, diese sind wahrscheinlich auf Spin-Rotations-Kopplungen der Wasserstoffkerne zurückzuführen. Es wurden nur Übergänge ohne oder mit nur geringer Spin-Rotations-Aufspaltung für die Anpassungsrechnungen gewählt.

4.1.1 Experimentelles

Die Experimente wurden mit MMA von Alfa Aesar (99%) ohne weitere Aufreinigung durchgeführt. Segmente des Rotationsspektrums zwischen 6 und 25 GHz wurden mit dem auf dem Fabry-Pérot-Typus-Resonator basierenden COBRA-FTMW-Spektrometer durchgeführt, welches eine koaxiale Orientierung von Molekularstrahl und Resonatorachse verwendet („Coaxially oriented beam resonator arrangement“). Die koaxiale Orientierung führt zu einer Auf-

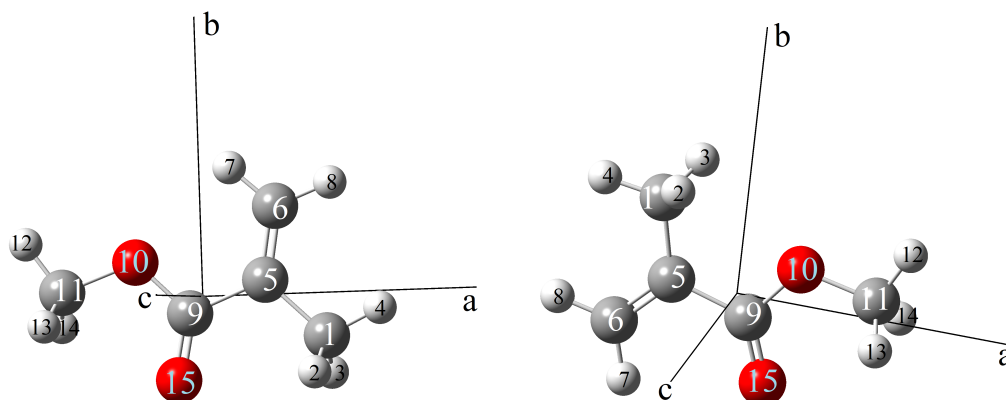


Abbildung 4.1: Kugel-Stab-Modell von *s-trans*-(links) und *s-cis*-(rechts) MMA mit Nummerierung der Atome im Hauptträgheitsachsensystem. Beide Konformere weisen C_s -Symmetrie auf. Wasserstoff weiß, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot.

spaltung der molekularen Signale in Doppler-Paare. Eine genaue Beschreibung der Apparatur findet sich in [72]. Gasmischungen von Helium, Neon, einer Mischung aus Helium und Neon, oder Argon mit MMA wurden verwendet. Der Druck des zu pulsierenden Gases vor dem Expansionsventil wurde auf 0.5 bis 1 bar eingestellt. Sowohl *a*- als auch *b*-Typ Übergänge wurden gemessen.

4.1.2 Ergebnisse

Sowohl *s-trans*-MMA als auch *s-cis*-MMA und alle einfach substituierten ^{13}C - und ^{18}O -Isotopologen wurden in natürlicher Häufigkeit gemessen. Anpassungsrechnungen wurden mit dem Programm XIAM durchgeführt. Die Daten für die Hauptisotopologen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind Vorhersagen der B3LYP-Methode[17–20] mit Grimmes Dispersionskorrekturen[21] und dem Dunning Basissatz aug-cc-pVTZ, wie sie in dem Programm Gaussian[26] implementiert sind, gegeben. Wie in Kapitel 2.4 erläutert, führt die interne Rotation von zwei Methylrotoren zu einer Aufspaltung in fünf Symmetriespezies, welche sich durch ihre Symmetriequantenzahlen σ charakterisieren lassen. Ein Beispiel für einen Satz an Übergängen bei denen die unterschiedlichen Spezies aufgelöst wurden ist für *s-trans*-MMA anhand des $J''_{K'_a K'_c} - J''_{K''_a K''_c} = 6_{34} - 6_{25}$ Übergangs in Abbildung 4.2 gegeben. Für *s-cis*-MMA sind die Spezies für den $6_{43} - 6_{34}$ Übergang in Abbildung 4.3 gezeigt.

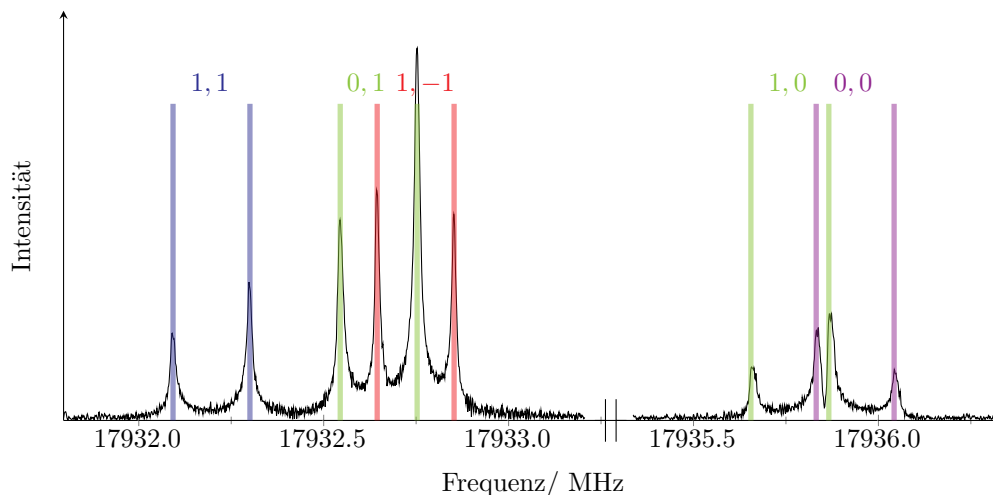


Abbildung 4.2: Kompletter Satz der 6_{34} — 6_{25} Übergänge des *s-trans*-MMA. Aus den Anpassungsparametern vorhergesagte Doppler-Paare sind Grün für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ und $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$, Blau für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, Rot für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ und Violett für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$. Die Doppler-Aufspaltung beträgt etwa ± 104.0 – 105.4 kHz mit Helium als Trägergas.

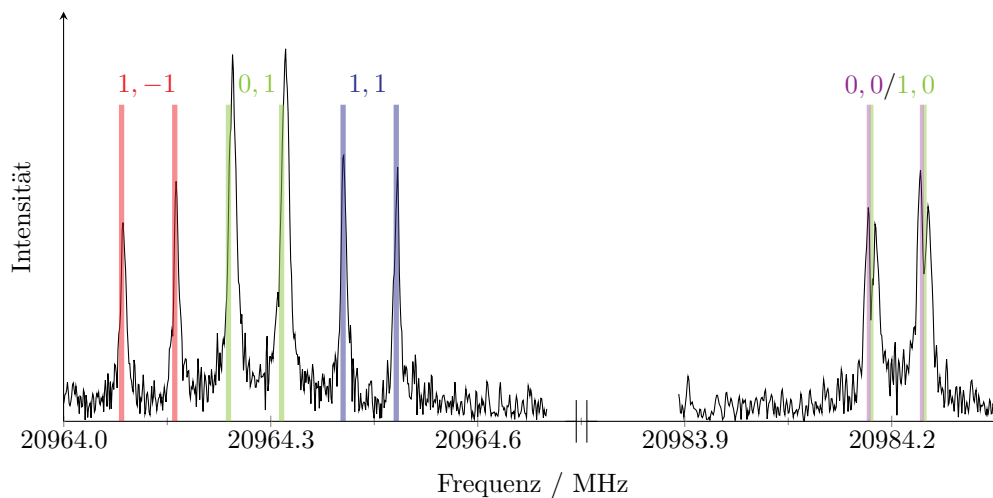


Abbildung 4.3: Kompletter Satz der 6_{43} — 6_{34} Übergänge des *s-cis*-MMA. Aus den Anpassungsparametern vorhergesagte Doppler-Paare sind Grün für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ und $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$, Blau für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, Rot für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ und Violett für $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$. Die Doppler-Aufspaltung beträgt etwa ± 38.5 kHz mit Argon als Trägergas.

Tabelle 4.1: Resultate der XIAM-Anpassungen für Hauptisotopologe der Konformere *s-cis*- und *s-trans*-MMA im Vergleich zu Werten einer B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Rechnung.

Parameter	Konformer <i>s-trans</i>		Konformer <i>s-cis</i>	
	Experiment	Vorhersage	Experiment	Vorhersage
A_0/MHz	5096.4782(8)	5074.7	4771.0192(19)	4736.0
B_0/MHz	1961.9608(5)	1939.3	2042.7125(19)	2023.1
C_0/MHz	1443.3845(4)	1429.5	1457.6061(5)	1444.3
D_J/kHz	0.1038(37)	0.103	0.1085(143)	0.116
D_K/kHz	0.6893(739)	0.616	0.6300(1008)	0.624
D_{JK}/kHz	0.4383(142)	0.436	0.4864(413)	0.488
d_1/kHz	-0.0340(18)	-0.033	-0.0365(100)	-0.041
d_2/kHz	-0.0071(8)	-0.007	-0.0104(31)	-0.010
$V_{3,\text{OCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	449.9(8)	376	448.1(1)	373
$V_{3,\text{CCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	632.5(73)	604	761.7(87)	763
$\beta_{\text{OCH}_3}/\text{deg}$	5.56(8)	6	176.48(13)	176
$\beta_{\text{CCH}_3}/\text{deg}$	19.21(19)	20	66.62(170)	64
$F_{0,\text{OCH}_3}/\text{GHz}^a$	159.53(26)	157	159.53(fixed)	157
$F_{0,\text{CCH}_3}/\text{GHz}^a$	160.80(200)	161	160.80(fixed)	161
ρ_{OCH_3}	0.03112(3)	0.031	0.02966(3) ^{a,b}	0.030
ρ_{CCH_3}	0.02489(22)	0.024	0.01361(141) ^{a,b}	0.014
$\delta_{\text{OCH}_3}/\text{deg}^a$	14.18(19)	16	171.81(30)	170
$\delta_{\text{CCH}_3}/\text{deg}^a$	44.29(31)	44	79.51(83)	78
$N_{\text{sets}}, N_{\text{assign}}^c$	37, 206		21, 107	
σ/kHz^d	3.9		4.7	

a - Wert abgeleitet aus Anpassungsparametern.

b - Unsicherheit mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt. Korrelation der Parameter vernachlässigt.

c - N_{sets} : Anzahl der Sätze an Übergängen mit unterschiedlichen $J' K'_a K'_c, J'' K''_a K''_c$,
 N_{assign} : Gesamtanzahl der Zuordnungen, einschließlich Entartungen und zusätzlicher Aufspaltungen.

d - Standardabweichung.

Rotationskonstanten A_0 , B_0 , C_0 sowie die quartischen Zentrifugalverzerrungskoeffizienten in Watsons S-Reduktion (I^r Repräsentation) D_J , D_K , D_{JK} , d_1 , d_2 [73] als auch interne Rotationsparameter wurden bestimmt. Der Winkel zwischen interner Rotationsachse α und a -Achse wird als δ bezeichnet. Der Winkel β ist der Eulerwinkel für die Drehung des ρ -Vektors parallel zur a -Achse. Auf die Rotationskonstanten der Isotopologen wird in Kapitel 4.5 näher eingegangen. Hier werden ebenfalls semi-experimentelle Strukturen für die beiden Konformere präsentiert.

4.2 Methylnmethacrylat-Dimer

Nach der erfolgreichen Analyse des MMA Monomers [68] wurde im nächsten Schritt für das MMA-Polymerisationssystem das Dimer, wie in [69] veröffentlicht, untersucht. Srinivasan *et al.* untersuchten in einer quantenchemischen Studie die Bildung des Dimers über ein Biradikal als Übergangszustand und eine Konformation in der das Dimer wahrscheinlich vorliegen wird, wurde präsentiert [74]. In der Tat wurde dieses Konformer des Dimers im Mikrowellenspektrum identifiziert, wobei aufgrund der großen Anzahl an nicht zugeordneten molekularen Signalen, weitere Konformere zu vermuten sind. Die verwendeten quantenchemischen Rechnungen zum Dimer nutzen teilweise Counterpoise (CP)-Korrekturen zur Behandlung des Basissatz-Superpositions-Fehlers (engl.: „basis set superposition error“ BSSE). Hierfür wurde das Molekül in zwei Teile, die „Fragmente“, geteilt (CP2). Das Dimer ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

4.2.1 Experimentelles

Zur Synthese des Dimers wurde MMA, erworben von Alfa Aesar (99% mit nicht spezifiziertem Stabilisator), genutzt. Dabei wurden zwei Synthesen unter leicht unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt (Bedingungen der zweiten Synthese in Klammern). 40 ml (50 ml) MMA wurden auf 225°C (230°C) erhitzt und für 6 h (24 h) in einem Stahlautoklaven, der vor dem Aufheizen evakuiert wurde, bei dieser Temperatur gehalten. Bei der nachfolgenden Vakuumdestillation wurde die Dimerphase (bp. [70]: 107°C bei 7 mmHg \approx 9 mbar) abgetrennt. In beiden Fällen wurden 7.6 g Dimerphase gebildet, entsprechend

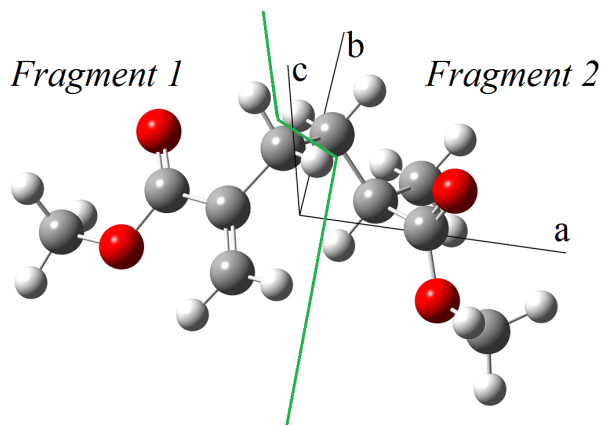


Abbildung 4.4: Struktur des im MW-Spektrum identifizierten linearen MMA Dimers im Hauptträgheitsachsensystem gemäß B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ Geometrieoptimierung mit CP2-Korrekturen. Wasserstoff weiß, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot. Die beiden Fragmente „Fragment 1“ und „Fragment 2“, die bei den CP-Korrekturen verwendet wurden sind durch eine grüne Linie getrennt.

einer Ausbeute von 20% (16%). Im Anschluss an die Synthese wurde das Rotationsspektrum des Dimers in Segmenten zwischen 3.3 bis 21.2 GHz aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 4.5 gezeigt, dabei sind die untersuchten Regionen durch grüne Balken hervorgehoben. Zur Aufnahme wurde das COBRA-FTMW-Spektrometer verwendet, dessen koaxiale Orientierung von Molekularstrahl und Resonatorachse zu einer Aufspaltung der Signale in Doppler-Paare führt [72]. Die Schrittgröße für die Übersichtsmessungen betrug 100 kHz. Für jeden Schritt wurden 500–4000 Einzelmessungen summiert. Die Repetitionsrate betrug 10 Hz. Der gesamte Messbereich umfasst 6.3 GHz^2 . Aufgrund des geringen Dampfdrucks der Substanz wurde diese in einer von der Institutsfeinmechanikwerkstatt hergestellten Reservoir-Düse vorgelegt. Um die Reservoir-Düse wurde ein Widerstandsheizgerät gewickelt; die Substanz wurde auf 70°C erhitzt. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Es wurde ein Druck von

²Die durchgehend durch die Messungen abgedeckten Segmente sind: 3300-3369, 4650-4912, 5800-6630, 6830-7035, 7300-7493, 7850-8075, 8585-8595, 9750-9868, 11336-11346, 12193-12206, 13330-13398, 13470-16045, 16223-16252, 16300-16918, 17082-17102, 17280-17300, 17390-17523, 17700-17874, 17890-18067, 18407-18425, 18578-18769, 19332-19349, 19534-19552, 19683-19765, 19997-20012, 20200-20210, 20299-20415, 20654-20668, 21116-21131

0.5 – 1 bar vor dem gepulsten Ventil eingestellt. Für die Anpassungsrechnungen wurde XIAM verwendet. Der Quellcode iam.fi von XIAM musste vor der Kompilierung verändert werden, um mehr als 500 Zeilen als Eingabe zu akzeptieren. Dazu wurde der Parameter „DIMLIN“ wie in Kapitel 2.9.1 beschrieben, verändert.

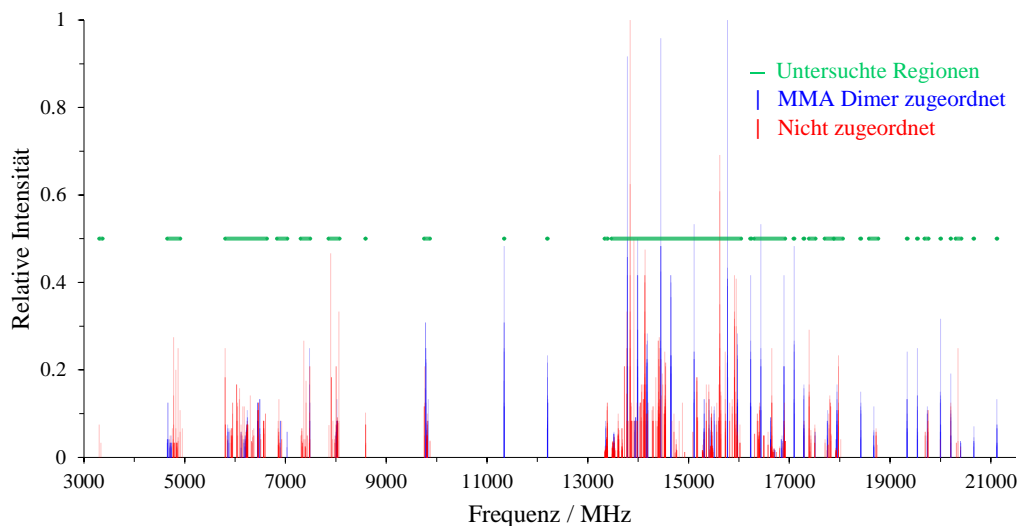


Abbildung 4.5: Spektrum der gemessenen Übergangsfrequenzen mit relativen Intensitäten. Von insgesamt 1508 Übergangsfrequenzen wurden 545 einem Konformer des MMA Dimers zugeordnet.

4.2.2 Ergebnisse

Nur ein Konformer des MMA Dimers wurde erfolgreich im Spektrum identifiziert. Die Rotationskonstanten entsprechen dem Konformer, welches in [74] vorhergesagt wurde und in Abbildung 4.4 dargestellt ist. Dem Konformer wurden insgesamt 545 der 1508 aus dem Spektrum ermittelten Übergangsfrequenzen zugeordnet. 963 Übergänge verblieben dementsprechend ohne Zuordnung; diese Übergänge stammen vermutlich zu größeren Teilen von anderen Konformeren, einige mögliche Konformere werden in [69] genannt, eine Zuordnung ist jedoch nicht gelungen. Im MMA Dimer liegen drei Methylrotoren vor. Alle drei können ihren Drehimpuls an den Gesamtdrehimpuls koppeln, sodass eine Aufspaltung in 14 Niveaus erwartet werden könnte. Die Barriere $V_{3,\text{CCH}_3} = 1113.9 \text{ cm}^{-1}$ ist für den CCH_3 -Rotor bei gleichzeitig kleinem

$\rho = 0.0034$ allerdings so groß, dass, ähnlich wie für das Verbenon in Kapitel 2.6, keine auflösbare Aufspaltung erwartet wird. Es verbleiben die beiden Methoxyrotoren: Einer in unmittelbarer Nähe der Vinylgruppe, so dass auf diesen mit dem Index „Vinyl-OCH₃“ Bezug genommen wird. Auf den anderen wird mit „OCH₃“ Bezug genommen. Es werden dementsprechend Aufspaltungen in fünf Symmetrie-Spezies beobachtet. Beispiele für Übergänge sind in Abbildung 4.6 für $J'_{K'_a, K'_c} - J''_{K''_a, K''_c} = 8_{6,3} - 7_{5,3}$ und $8_{6,2} - 7_{5,2}$ gezeigt. Da ρ sehr gering ist, folgen die Intensitäten qualitativ dem aus den spinstatistischen Überlegungen in Kapitel 2.4 ermittelten relativen Verhalten, sodass die Spezies mit den Symmetriequantenzahlen 1, 1 und 1, -1 schwächere Übergänge aufweisen als die übrigen Spezies³. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen im Vergleich zu Werten aus B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2 und B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 Vorhersagen sind in Tabelle 4.2 gegeben.

Anharmonische Frequenzrechnungen zur Bestimmung von A_0 , B_0 und C_0 wurden auf B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 Niveau durchgeführt, da die Rechnungen mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz vom Rechenaufwand nicht aufzubringen waren und keine wesentlich besseren Werte bei der höheren Basis zu erwarten sind. Es zeigte sich jedoch, dass die anharmonischen Frequenzrechnungen zu imaginären Frequenzen führten:

Fundamental Bands

Mode(Quanta)	E(harm)	E(anharm)	I(harm)	I(anharm)
1(1)	3236.419	3095.849	3.23453289	18.62538201
2(1)	3151.339	3010.896	15.65386595	153.05192265
...				
80(1)	99.539	92.289	0.43855640	5.05575473
81(1)	52.058	4.231	3.30171435	1.79096876
82(1)	33.523	-5.921	0.25494914	161.63871642
83(1)	25.914	-76.125	0.76739277	536.95816967
84(1)	13.674	-113.819	0.11776515	819.26360415

Um vertrauenswürdiger Ergebnisse zu erhalten musste die Rechnung mit der „SelectAnharmonicModes“ Option wiederholt werden. Hierbei wurden die letzten vier Moden harmonisch behandelt. Es stellte sich heraus, dass auch bei

³Ein quantitativer Vergleich der relativen Intensitäten ist an dieser Stelle nicht sinnvoll, da die Intensitäten der Signale in dem verwendeten COBRA-FTMW-Spektrometer von vielen Faktoren abhängen, insbesondere von der Frequenz des Resonatormodes und der Frequenz des Anregungssignales im Vergleich zur Übergangsfrequenz.

Tabelle 4.2: Vorhergesagte molekulare Parameter aus B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ CP2 und B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 Rechnungen im Vergleich zu experimentellen Werten (XIAM) in der I^r Repräsentation ($x, y, z = b, c, a$). 1σ -Unsicherheiten in Klammern.

Parameter	Experiment (XIAM)	B3LYP-D3 CP2/ aug-cc-pVTZ	B3LYP-D3 CP2/ 6-311++g(d,p)
A_e/MHz		1215.2 ^a	1207.0 ^a
B_e/MHz		342.2 ^a	341.0 ^a
C_e/MHz		317.1 ^a	317.6 ^a
A_0/MHz	1223.470756(81)		1195.1
B_0/MHz	344.138752(55)		336.3
C_0/MHz	317.511443(46)		313.7
D_J/kHz	0.237760(80)		0.213
D_K/kHz	6.147716(440)		5.674
D_{JK}/kHz	-2.156818(337)		-2.025
d_1/kHz	-0.010541(115)		-0.015
d_2/kHz	-0.001420(29)		-0.001
$V_{3,\text{CCH}_3}/\text{cm}^{-1}$		1113.9 ^b	
$V_{3,\text{Vinyl-OCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	446.2(35)	377.8 ^b	
$V_{3,\text{OCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	407.4(22)	349.9 ^b	
$\delta_{\text{CCH}_3}/\text{rad}$		1.186 ^a	1.190 ^a
$\delta_{\text{Vinyl-OCH}_3}/\text{rad}$	2.651(13)	2.640 ^a	2.627 ^a
$\delta_{\text{OCH}_3}/\text{rad}$	0.750(6)	0.681 ^a	0.675 ^a
$\epsilon_{\text{CCH}_3}/\text{rad}$		0.661 ^a	0.669 ^a
$\epsilon_{\text{Vinyl-OCH}_3}/\text{rad}$	0.936(fixed)	0.936 ^a	0.962 ^a
$\epsilon_{\text{OCH}_3}/\text{rad}$	2.748(fixed)	2.748 ^a	2.764 ^a
$F_{0,\text{CCH}_3}/\text{GHz}$		161.76 ^a	160.98 ^a
$F_{0,\text{Vinyl-OCH}_3}/\text{GHz}$	161.02(104)	158.99 ^a	158.19 ^a
$F_{0,\text{OCH}_3}/\text{GHz}$	160.25(71)	159.02 ^a	158.22 ^a
$\rho_{\text{CCH}_3}/\text{GHz}$		0.0034 ^a	0.0034 ^a
$\rho_{\text{Vinyl-OCH}_3}/\text{GHz}$	0.00677(abgeleitet)	0.0068 ^a	0.0067 ^a
$\rho_{\text{OCH}_3}/\text{GHz}$	0.00577(abgeleitet)	0.0061 ^a	0.0061 ^a
μ_a/D		-0.2 ^a	-0.2 ^a
μ_b/D		-2.1 ^a	-2.1 ^a
μ_c/D		-2.2 ^a	-2.1 ^a
N_{fit}^c	520		
σ/kHz	3.52		

a – Vorhersage für Gleichgewichtsstruktur

b – Ermittelt aus relaxierten Abtastungsrechnungen der Hyperfläche der potentiellen Energie entlang des Torsionswinkels.

c – Die Anzahl an Übergangsfrequenzen, die dem Konformer des Dimer zuzuordnen sind, beträgt 545. Da 25 Übergänge Überlapp und/oder schlechte Auflösbarkeit zeigen, wurden sie aus der Anpassung entfernt. Trotzdem beträgt aufgrund von Entartungen die Anzahl der in der Anpassungsrechnung verwendeten Frequenzen 597. Die Standardabweichung σ bezieht sich auf diese 597 Zuordnungen.

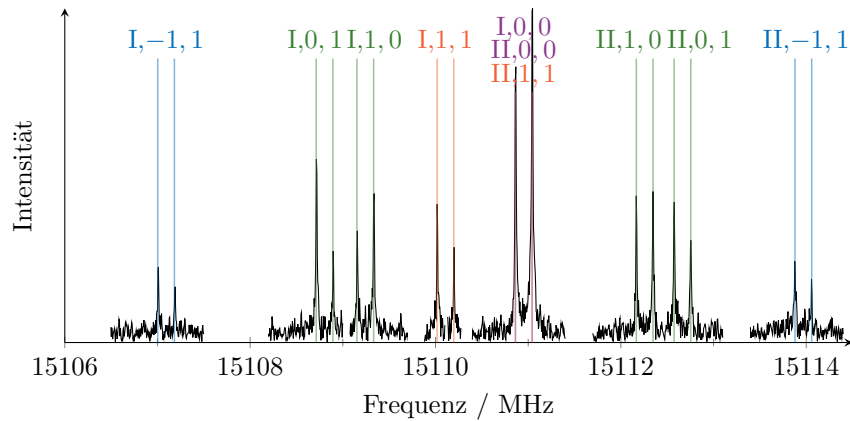


Abbildung 4.6: Übergänge des identifizierten Konformers des MMA Dimers mit charakteristischer Aufspaltung durch die interne Rotation. Aus den Anpassungsparametern vorhergesagte Positionen der Doppler-Paare sind Grün markiert für $\sigma_{\text{Vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ und $\sigma_{\text{Vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$, Orange für $\sigma_{\text{Vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, Blau für $\sigma_{\text{Vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = -1, 1$ und Violett für $\sigma_{\text{Vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$. Die Doppler-Aufspaltung beträgt $\approx \pm 90$ kHz mit Helium als Trägergas. Die römische Ziffer I steht für den $J''_{K'_a, K'_c} - J''_{K''_a, K''_c} = 8_{6,3} - 7_{5,3}$ Übergang und II bezieht sich auf den $8_{6,2} - 7_{5,2}$ Übergang. Mehrere Einzelmessungen wurden aneinandergesetzt um diese Abbildung zu erzeugen.

dieser Rechnung eine Schwingung, die zuvor bei höherer Energie lag, eine negative Energie aufweist. Zwischenzeitlich wurde die Rechnung mit der CAM-B3LYP-D3BJ/6-311++g(d,p) CP2 Methode wiederholt, auch hier lag eine negative Energie vor. Eine abschließende Rechnung mit CAM-B3LYP-D3BJ/6-311++g(d,p) CP2, bei der die energetisch tiefsten 14 Schwingungsmoden harmonisch behandelt wurden, lieferte schlussendlich das gewollte Ergebnis und keine negative Energie verblieb. Die Ergebnisse der anharmonischen Rechnungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Es ist hervorzuheben, dass der Einfluss der Moden mit negativen Energien auf die Korrekturen der Rotationskonstanten gering ist, der Wechsel zwischen den Methoden hingegen sehr bedeutsam. Die Korrektur der A -Rotationskonstante wechselt sogar ihr Vorzeichen. Diese Inkonsistenz zwischen den Methoden ist ein Zeichen dafür, dass die Schwingungskorrekturen sehr ungenau sein könnten. Da die Korrekturen jedoch lediglich in der Größenordnung von 1% der Rotationskonstanten liegen ist dies zunächst kein großes Problem für eine an-

Tabelle 4.3: Schwingungskorrekturen $\Delta_B = B_0 - B_e$ der Rotationskonstanten in MHz aus unterschiedlichen Rechnungen. Außerdem ist die Anzahl der Moden in harmonischer Näherung „Harm.“ und die Anzahl an Moden mit negativen Energien „Neg.“, welche den Gaussian Ausgabedateien der CAM-B3LYP-D3BJ und B3LYP-D3 Rechnungen mit 6-311++G(d,p) Basissatz und Counterpoise Korrekturen (CP2) entnommen wurden, gezeigt.

Harm.	Neg.	B3LYP-D3			CAM-B3LYP-D3BJ		
		Δ_A	Δ_B	Δ_C	Δ_A	Δ_B	Δ_C
0	3	-8.128	-4.541	-3.636			
4	1	-8.099	-4.545	-3.633	3.118	-6.489	-5.304
14	0	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	3.200	-5.966	-4.917

a – Auch eine B3LYP-D3 Rechnung bei der die 14 tiefst liegenden Moden in harmonischer Näherung behandelt wurden, wurde durchgeführt. Diese lieferte jedoch unbrauchbare Ergebnisse mit negativen Energien um -70000 cm^{-1} . Unter Umständen lag ein Fehler in der Startstruktur der Rechnung vor, oder es gab einen Fehler bei dem Laden von „checkpoint“-Dateien bei der Weiterführung abgebrochener Teilrechnungen. Da die Rechnungen recht kostenintensiv sind wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

fängliche Beurteilung der Methoden durch Vergleich der Übereinstimmung, da die Abweichungen bei den Rechnungen durch Methodenfehler für das Dimer im Allgemeinen über 1% liegen. Im Gegensatz dazu sind die Abweichungen zwischen CAM-B3LYP-D3BJ und B3LYP für das Monomer wesentlich geringer. So liegen für das *s-trans* Konformer Abweichungen in den Korrekturen Δ_A , Δ_B und Δ_C von nur 4.2%, 7.8% und 6.2% (entsprechend 1.8, 1.3 und 0.7 MHz) vor.

4.3 Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen

Mit Hilfe der Daten für Monomer und Dimer von MMA lässt sich eine erste Beurteilung vornehmen, welche quantenchemische Rechenmethode für das MMA-Polymerisationssystem am geeignetsten ist. Hierzu wird das Qualitäts-

maß

$$Q = \left(\sum_g \frac{|B_{g,0,exp} - B_{g,e,pred} + \Delta_{B_{g,CAM-B3LYP-D3BJ}}|}{B_{g,0,exp}} \right) / 3 \quad (4.1)$$

eingeführt. Dieses basiert auf der Summe der relativen Abweichungen der Rotationskonstanten. Es wird über alle g mit $B_g = A, B, C$ summiert. Die Schwingungskorrekturen sind sehr kostenaufwendig, daher wurden Korrekturen der bereits durchgeführten CAM-B3LYP-D3BJ Rechnungen für alle Methoden verwendet. Für die Korrekturen des Dimers wurde ein 6-311++G(d,p) Basissatz mit CP2 Korrekturen verwendet und die energetisch tiefst liegenden 14 Schwingungen in harmonischer Näherung behandelt. Für die Korrekturen beim Monomer wurde eine aug-cc-pVTZ Basis verwendet. Geometrie-Optimierungen erfolgten, falls nicht anders gekennzeichnet, mit einer aug-cc-pVTZ Basis. Ein kleineres Q für die drei Spezies (*s-trans* MMA, *s-cis* MMA und MMA Dimer) sollte eine bessere Methode kennzeichnen. Es ist zu erwarten, dass das größere Dimer, empfindlicher gegenüber systematischen Fehlern in den internen Koordinaten ist. Die Ergebnisse für einige populäre, kostengünstige Rechenmethoden sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Der Einfluss von Basissatzsuperpositions- und Basissatzunvollständigkeits-Fehler („basis set superposition error“ BSSE, „basis set incompleteness error“ BSIE) lässt sich für das Monomer durch Vergleichsrechnungen mit höherer Basis abschätzen. So führt eine Erhöhung von aug-cc-pVTZ mit 506 Basisfunktionen auf aug-cc-pV5Z mit 1529 Basisfunktionen zu einer mittleren relativen Abweichung

$$AVR = \frac{1}{3} \sum_g \left| \frac{B_{g,aug-cc-pVTZ} - B_{g,aug-cc-pV5Z}}{B_{g,aug-cc-pV5Z}} \right| \quad (4.2)$$

von nur $AVR = 0.09\%$. Der Einfluss des Basissatzfehlers auf Q des Monomers kann also für DFT Methoden mit empirischer Dispersionskorrektur auf etwa 0.09% abgeschätzt werden. Ein ähnliches Vorgehen wäre auch für das Dimer sinnvoll, jedoch wären Rechnungen auf aug-cc-pVQZ oder aug-cc-pV5Z Niveau zu aufwendig, sodass eine grobe Abschätzung der Größenordnung des Basissatzfehlers durch Vergleich einer B3LYP-D3 Rechnung mit und ohne CP2 Korrekturen erfolgte. Die mittlere relative Abweichung der Rotationskonstanten zwischen den Strukturen liegt bei 0.92% , sodass auch der Einfluss von Basissatzfehlern auf etwa 1% abgeschätzt wird⁴. Die Besten der

⁴Die Abweichung entspricht dabei nicht der Differenz in Q in Tabelle 4.5 mit 0.30% , da einige Rotationskonstanten durch die CP2 Korrekturen besser, andere schlechter überein-

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Geometrieoptimierungen für *s-trans*-MMA mit der CAM-B3LYP-D3BJ Methode. *AVR* ist die mittlere relative Abweichung zu den aug-cc-pV5Z Werten.

Basis (Anzahl)	A_e /MHz	B_e /MHz	C_e /MHz	<i>AVR</i> /%
aug-cc-pVTZ (506)	5170.746	1975.873	1455.212	0.09
aug-cc-pVQZ (928)	5176.420	1976.690	1456.073	0.02
aug-cc-pV5Z (1529)	5177.895	1976.928	1456.313	0.00

aufgelisteten Methoden für das MMA-System sind die Hybridfunktionale CAM-B3LYP-D3BJ, B3PW91-D3 und ω B97XD, da sie sowohl für Monomer als auch für Dimer gute Übereinstimmungen liefern. Es gestaltet sich schwierig nur eine Methode auszuwählen, besonders da bei dem Dimer der Einfluss von Basissatzfehlern noch in der Größenordnung von etwa 1% liegt und zusätzlich zu den unsicheren Schwingungskorrekturen in der Größenordnung von 1% die Beurteilung mittels Q erschwert. Insgesamt scheint CAM-B3LYP-D3BJ für das Dimer etwas bessere Ergebnisse zu erzielen als die anderen Hybridfunktionale und wurde daher als bevorzugte Methode identifiziert.

4.4 Methacrylsäure

Nach der Untersuchung von MMA und MMA Dimer stellte sich die Frage, wie das System geschickt erweitert werden könnte. Als nächster logischer Schritt würde sich das Trimer anbieten, jedoch wäre eine solche Untersuchung sowohl experimentell als auch theoretisch zu diesem Zeitpunkt sehr anspruchsvoll und würde den Zeitrahmen sprengen. Stattdessen wurde die Methacrylsäure (MAA) [77] untersucht, deren Struktur dem Methylmethacrylat sehr ähnlich ist, sodass diese sich hervorragend eignet um die Ergebnisse zur Struktur des MMA in einer unabhängigen Untersuchung zu prüfen. Basierend auf der guten Übereinstimmung zwischen Vorhersage und experimentellen Daten für MMA und das MMA Dimer wurde die CAM-B3LYP-D3BJ Methode gewählt, um das

stimmen.

Tabelle 4.5: Gütemaß Q für verschiedene quantenchemische Rechenmethoden. Werte sind für *s-trans*- und *s-cis*-MMA Monomer sowie für MMA Dimer angegeben. Rechnungen markiert mit „*“ wurden mit dem Programm Psi4 [75] durchgeführt. MP2 Rechnungen sind „frozen core“-Rechnungen.

Methode	$Q/\%$		
	<i>s-trans</i> -MMA	<i>s-cis</i> -MMA	MMA Dimer
CAM-B3LYP-D3BJ	0.28	0.16	0.57
B3LYP-D3	0.85 ^a	0.86 ^a	1.17
B3PW91-D3	0.22	0.18	1.22
ω B97XD	0.24	0.08	1.23
B3LYP-D3 CP2			1.47
B97-D3BJ	1.59	1.59	1.68
B3LYP-D3BJ	0.61	0.63	1.85
B3PW91-D3BJ	0.05	0.07	4.20
PBEh-3c ^{*,b}	0.24	0.13	5.32
LC- ω HPBE ^c	0.44	0.41	6.62
MP2	1.00	0.97	
MP2 CP2			8.04
M06-2X D3	0.17	0.12	15.70
DF-MP2*	0.33	0.28	17.47
MN15*	0.24	0.24	18.90
LSDA	1.35	1.43	
DSD-PBEP86-D3BJ*	0.39	0.38	
MP2 + $\delta_{\text{MP2}}^{\text{CCSD(T)}_d}$	0.36	0.37	

* – Berechnet mit Psi4 1.2a1.dev967.

a – B3LYP-D3 Schwingungskorrekturen wurden verwendet.

b – Der def2-msvp wurde anstelle des aug-cc-pVTZ Basissatzes verwendet.

c – Diese Rechnung ist nicht vollständig gemäß der „tight“ (deutsch: „engen“) Kriterien von Gaussian konvergiert, jedoch ist die Rechnung sehr dicht an den gewählten Kriterien, sodass die Ergebnisse dennoch gezeigt werden.

d – Extrapolation zum vollständigen Basissatz mittels cc-pVQZ und cc-pV5Z. „Coupled cluster“-Korrekturen wurden auf CCSD(T)/cc-PVTZ Niveau durchgeführt [76].

Spektrum von MAA vorherzusagen. Tatsächlich erwies sich die Vorhersage als sehr genau. Die Signale des MAA waren stark genug um Messungen an den ^{13}C und ^{18}O Isotopologen in natürlicher Häufigkeit durchzuführen. Anschließend ließ sich aus den Rotationskonstanten der Isotopologe die Struktur ermitteln, welche im nächsten Kapitel direkt mit jener von MMA verglichen wird. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung der Strukturen, welche die sub-pm Genauigkeit, des in dieser Arbeit durchgeführten Strukturbestimmungsverfahrens, bestätigt.

4.4.1 Experimentelles

Das Mikrowellenspektrum von MAA (99+% von Alfa Aesar) wurde mit dem COBRA-FTMW-Spektrometer aufgenommen, wie bereits beim MMA und MMA Dimer. Die Methacrylsäure wurde in die Reservoirdüse gefüllt und Neon wurde bei 1.5 bar als Trägergas verwendet. Es wurde zudem versucht das Signal-Rausch-Verhältnis durch Benutzung einer Widerstandsheizung zu optimieren, jedoch schien das Optimum bei oder unter Raumtemperatur zu liegen und Aufheizen bis etwa 70°C führte zu geringen Abnahmen der Intensität. Daher wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Übergangssignale beider Konformere, *s-trans* und *s-cis*, wurden in einem Bereich von 5 bis 22 GHz detektiert. Auch Signale der einfach substituierten ^{13}C - und ^{18}O -Isotopologen wurden gemessen. Die Anpassungsrechnungen erfolgten erneut mit dem Programm XIAM. Beide Konformere, *s-trans* und *s-cis*, sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

4.4.2 Ergebnisse

Für die Vorhersage des Spektrums wurden die Rotationskonstanten einer CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Optimierung mit anschließender anharmonischer Frequenzrechnung verwendet. Für die Vorhersage der Barriere V_3 der internen Rotation wurde der experimentelle Wert des MMA Monomers verwendet. Der Parameter F_0 wurde ebenfalls den experimentellen Ergebnissen des MMA entnommen. Für die Vorhersage wurde der Winkel δ der optimierten CAM-B3LYP-D3BJ Struktur entnommen. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen sind in Tabelle 4.6 gegeben. Die Übereinstimmung der

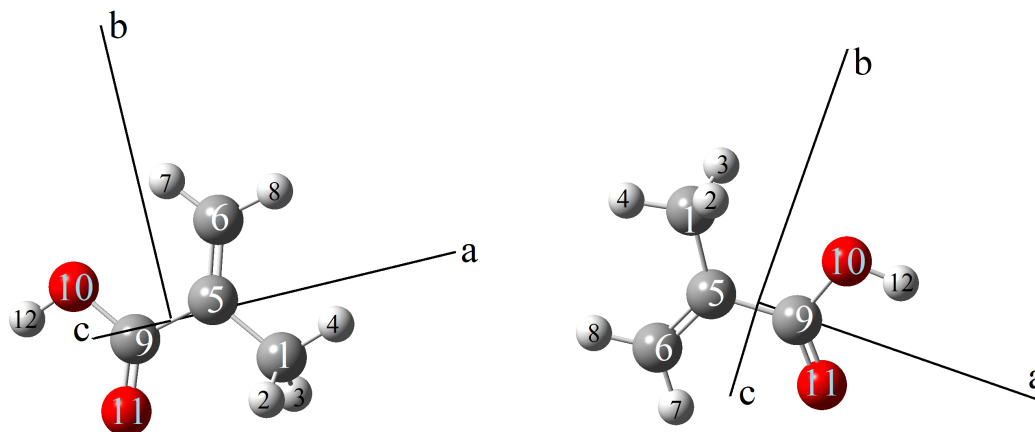


Abbildung 4.7: Kugel-Stab-Modell von *s-trans* (links) und *s-cis* (rechts) MAA mit Nummerierung der Atome im Hauptträgheitsachsensystem. Beide Konformere weisen C_s Symmetrie auf. Wasserstoff weiß, Kohlenstoff grau, Sauerstoff rot.

experimentellen Rotationskonstanten mit der Vorhersage ist in beiden Fällen gut (0.39% in Q sowohl für *s-trans* als auch für *s-cis*).

In den untersuchten Systemen ist die interne Rotation ein interessanter Aspekt, daher sollen an dieser Stelle die ermittelten Barrieren kurz zusammengefasst werden. Die Barrieren der untersuchten Moleküle sind zusammen mit der von Methylacrylat (MA)[78] in Tabelle 4.7 aufgeführt. Wie sehr sich die Barriere zur internen Rotation bei Abweichungen in der chemischen Umgebung verändern kann, lässt sich am Beispiel von Methacrolein ($\text{H-CO-(CH}_2=\text{C)-CH}_3$) demonstrieren. Die Barrieren für das *s-cis*- sowie für das *s-trans*-Konformer liegen bei $V_{3,cis} = 441(2) \text{ cm}^{-1}$ und $V_{3,trans} = 444(3) \text{ cm}^{-1}$ [79]. Damit weichen die Barrieren um etwa 300 cm^{-1} bzw. 200 cm^{-1} von den Werten in Methylmethacrylat ab. Ändert sich die nahe chemische Umgebung der Methylgruppe nicht, sollte die Potentialbarriere im Wesentlichen gleich bleiben. So sind die Barrieren von *s-trans* MMA und *s-trans* MAA sehr ähnlich. Jedoch selbst in solchen Fällen, in denen die chemische Umgebung nahezu identisch ist, ist die experimentelle Genauigkeit oft hoch genug, um die Barrieren zu unterscheiden. So sind die kombinierten 2σ -Unsicherheiten der beiden Barrieren 16.8 cm^{-1} , die Differenz beträgt jedoch 21.3 cm^{-1} .

Tabelle 4.6: Mit XIAM ermittelte molekulare Parameter für *s-trans*- und *s-cis*-MAA im Vergleich zu CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Vorhersagen.

Parameter	Experiment (XIAM)		CAM-B3LYP-D3BJ	
	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
A_0/MHz	5368.15834(13) ^a	5306.00446(18)	5409.283	5342.206
B_0/MHz	3494.40501(16)	3523.30946(20)	3496.666	3527.984
C_0/MHz	2146.34102(16)	2147.60864(19)	2153.539	2154.905
D_J/kHz	0.46692(346)	0.47685(517)	0.4646	0.4734
D_{JK}/kHz	-0.07837(123)	-0.07092(456)	-0.1168	-0.1101
D_K/kHz	0.93149(267)	0.91229(666)	0.9545	0.9390
d_1/kHz	-0.21364(43)	-0.21921(83)	-0.2112	-0.2178
d_2/kHz	-0.04051(19)	-0.04293(36)	-0.0357	-0.0380
F_0/GHz	159.00(28)	159.00(fixed)		
δ/deg	128.940(26)	56.006(348)	127.8	58.2
V_3/cm^{-1}	611.15(103)	777.36(166)		
N^b	150	87		
σ/kHz^c	1.7	1.9		

a - Werte in Klammern sind 1σ Unsicherheiten

b - Anzahl der verwendeten Übergänge in der Anpassungsrechnung

c - Standardabweichung

Es wäre weiterhin interessant eine Untersuchung am Methylisobutyrat durchzuführen. Ließe sich die eine Hälfte im MMA Dimer als Methylmethacrylat beschreiben (Fragment 1 in Abbildung 4.4 Kapitel 4.2.1), so wäre die andere Hälfte Methylisobutyrat (Fragment 2). Erste Messungen des Spektrums wurden im Laufe dieser Arbeit bereits durchgeführt, doch zeichnet sich ab, dass es einen zusätzlichen internen Freiheitsgrad durch eine Inversions-Bewegung in einem „Double-well“ (sinngemäß übersetzt: „symmetrische Doppel-Senke“) Potential gibt, der zusätzlich zu den Methylrotationen stark an die Gesamrotation koppelt. Dies erschwert eine Zuordnung und Behandlung mit Hilfe eines Modell-Hamiltonoperators erheblich. Eine erste Zuordnung wurde bereits durchgeführt, jedoch liegen die erreichten Standardabweichungen bei der An-

passungsrechnung noch mehrere MHz fern der experimentellen Genauigkeit.

Tabelle 4.7: Barrieren zur internen Rotation von MAA, MMA Monomer und Dimer, sowie von Methylacrylat und Methacrolein in cm^{-1} .

Molekül	$\text{R}^1\text{R}^2\text{CH-}$	$\text{R}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{-}$	$\text{ROCO}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{-CH}_3$		$\text{RCO}(\text{C}=\text{CH}_2)\text{-CH}_3$	
	COO-CH_3	COO-CH_3	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>
<i>s-trans</i> MAA				611.2(11) ^a		
<i>s-cis</i> MAA			777.4(17) ^a			
<i>s-trans</i> MMA [68]		449.9(8) ^b		632.5(73) ^b		
<i>s-cis</i> MMA [68]		448.1(1) ^b	761.7(87) ^b			
MMA Dimer [69]	407.4(22) ^c	446.2(35) ^d				
Methylacrylat [78]		427(11) ^{a,e}				
<i>s-trans</i> Methacrolein [79]					444(3) ^a	
<i>s-cis</i> Methacrolein [79]						441(2) ^a

a – R = H

b – R = CH₃

c – R¹ = CH₃, R² = C₆H₉O₂

d – R = C₅H₉O₂

e – In den Anpassungsrechnungen wurden δ sowie F_0 festgehalten. In der präsentierten Unsicherheit sind Abschätzungen der Unsicherheiten der fixierten Parameter enthalten.

4.5 Gleichgewichtsstrukturen von Methylmethacrylat und Methacrylsäure

Zur Strukturbestimmung werden die schwingungskorrigierten Rotationskonstanten benötigt. Diese sind in den Tabellen A.1-A.4 im Anhang gegeben. Die Schwingungskorrekturen wurden mit Hilfe der CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Methode berechnet, da zu erwarten war, dass diese gute Ergebnisse bei relativ geringem Rechenaufwand liefern würde. Beiträge durch die elektronische Massenverteilung wurden in den Korrekturen nicht berücksichtigt und liegen erwartungsgemäß in der Größenordnung von wenigen Prozent der Korrekturen (etwa 0.01% der Rotationskonstanten). Zu erkennen ist, dass die experimentellen Unsicherheiten bei MMA wesentlich Größer sind als bei MAA. Dies trifft insbesondere auf *s-cis* MMA zu, was den experimentellen Anteil an den Fehlern in den ermittelten Strukturen im Vergleich zu den

anderen Molekülen erhöht. Im Folgenden werden die Strukturen von MMA und MAA und deren Fehler diskutiert.

4.5.1 Strukturen

In [68] wurden lediglich r_s - und r_0 -Struktur von MMA ermittelt. Diese Strukturen ignorieren jedoch Effekte der Schwingungen und haben daher geringe Aussagekraft. Mit Hilfe der CAM-B3LYP-D3BJ Methode wurden semi-experimentelle Rotationskonstanten ermittelt mit denen die $r_{s \rightarrow e, SE}$ sowie die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ bestimmt wurden. Die resultierenden Strukturen sind in den Tabellen 4.8 und 4.9 zusammengefasst. Die Fehler sind propagierte 3σ -Unsicherheiten für die $r_{s \rightarrow e, SE}$ sowie 3σ -Unsicherheiten aus der Anpassungsrechnung für die $r_{0 \rightarrow e, SE}$. Da die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ unempfindlicher gegenüber Fehlern in Rotationskonstanten bei kleinen Koordinaten ist, wird lediglich diese als semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur empfohlen. Dies sei an einem Beispiel gezeigt: Wird die semi-experimentelle A_e Rotationskonstante vom $^{13}\text{C5}$ -Isotopologen des *s-trans* MAA um +200 kHz verändert, so ändert sich die Bindungslänge zwischen C5 und C6 in der $r_{s \rightarrow e, SE}$ um 0.011 Å in der $r_{0 \rightarrow e, SE}$ jedoch nur um 0.001 Å. Dies demonstriert, dass die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ große Änderungen in den internen Koordinaten vermeidet, falls kleine Fehler in den Rotationskonstanten von Isotopologen mit substituierten Atomen bei kleinen Koordinaten auftreten. Die 3σ -Unsicherheiten an den $r_{0 \rightarrow e, SE}$ sind dabei als Schätzfehler zu verstehen; dies wird in Kapitel 4.5.2 näher erläutert. Die Abweichung *Diff.* zwischen den beiden Strukturen kann als zusätzliches Gütemaß verstanden werden. Eine große Abweichung zwischen $r_{s \rightarrow e, SE}$ und $r_{0 \rightarrow e, SE}$ weist auf eine ungenaue Struktur hin. Die propagierten Unsicherheiten der $r_{s \rightarrow e, SE}$ spiegeln den experimentellen Beitrag zum Fehler wieder. Dabei wird die Eigenschaft der $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Struktur, Fehler in den Rotationskonstanten zu kompensieren, wenn diese inkonsistent mit den Rotationskonstanten der anderen Isotopologen sind, nicht berücksichtigt. Die 3σ -Werte sind daher eher konservativ. Es ist zu erkennen, dass der Beitrag der experimentellen Ungenauigkeiten zum Fehler bei MAA wesentlich geringer ist als der Beitrag durch die Schwingungskorrekturen. Dies bedeutet, dass in diesen Fällen die gewählte *ab initio* Methode durch eine neu zur Verfügung stehende Methode, die als genauer eingestuft wird, ersetzt

werden kann, um die Strukturen zu verbessern. Eine Verbesserung der Strukturen würde sich in einer Verringerung der 3σ -Unsicherheiten widerspiegeln. Bei MMA, insbesondere *s-cis* MMA, sollten für eine Verbesserung der Strukturen zusätzliche Messungen durchgeführt werden, da die experimentellen Fehler hier in ähnlicher Größenordnung liegen wie die Fehler in den Schwingungskorrekturen.

In den $r_{0\rightarrow e,SE}$ wurden nicht nur Koordinaten schwerer Atome variiert. Bei MMA wurden zudem die C-H Bindungslängen angepasst, wobei die Differenzen auf Werten der Vorhersage festgehalten wurden. Dies geschieht, um systematischen Fehlern in den C-H Bindungslängen entgegenzuwirken. In MAA liegt außerdem eine O-H Bindung vor, welche separat angepasst wurde. Alle Bindungswinkel und Diederwinkel, welche Wasserstoffatome beinhalten, blieben bei der Anpassung fixiert. Die präsentierten Strukturen sind hoch präzise und hinsichtlich aller Bindungslängen der vier untersuchten Moleküle konnte sub-pm Genauigkeit für die schweren Atome erzielt werden. Durch diese hohe Genauigkeit bieten sich die Strukturen zur Beurteilung von *ab initio* Methoden an. Zur Demonstration sind die internen Koordinaten aller schweren Atome, welche in allen vier Molekülen vorkommen, in Tabelle 4.10 mit Vorhersagen der B3LYP-D3 und der CAM-B3LYP-D3BJ Methode vergleichend dargestellt. Es lässt sich beispielsweise erkennen, dass CAM-B3LYP-D3BJ die C5=C6 Bindungslänge systematisch unterschätzt, wohingegen die C5-C9 Bindungslänge leicht überschätzt wird. Im Gegensatz unterschätzt B3LYP-D3 die Doppelbindungslänge etwas, überschätzt jedoch die C5-C9 Einfachbindung.

In [68] wurde eine imaginäre Koordinate für $^{13}\text{C}5$ im *s-cis* Konformer erwähnt; diese wurde durch die Schwingungskorrekturen behoben, sodass keine imaginäre Koordinaten in der $r_{s\rightarrow e,SE}$ -Struktur vorliegen. Auch in MAA liegt eine imaginäre Koordinate in der r_s -Struktur vor. Hierbei handelt es sich um die *b*-Koordinate des C9 Atoms in *s-cis*-MAA. Auch diese wurde in der $r_{s\rightarrow e,SE}$ behoben. Die Konsistenz der internen Strukturparameter zwischen den einzelnen Strukturen von MMA und MAA deuten darauf hin, dass selbst bei den Atomen mit kleinen Koordinaten keine großen Fehler auftreten. Die Kraitchman-Koordinaten der r_s - sowie der $r_{s\rightarrow e,SE}$ -Struktur für *s-trans* und *s-cis* MMA und MAA sind im Anhang in den Tabellen A.5 und A.6 gegeben.

Tabelle 4.8: Semi-experimentelle Strukturen von MAA. Fehler und Differenzen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle (0.01 pm oder 0.01°). Bindungslängen r in Å, Winkel A und Diederwinkel D in Grad. Da keine Deuterium-Isotopologen untersucht wurden, sind die Wasserstoff bezogenen Koordinaten nicht gut bestimmt.

Parameter	<i>s-trans</i> -MAA			<i>s-cis</i> -MAA		
	$r_{s \rightarrow e, SE}$	$r_{0 \rightarrow e, SE}$	<i>Diff.</i>	$r_{s \rightarrow e, SE}$	$r_{0 \rightarrow e, SE}$	<i>Diff.</i>
$r_{C5, C1}$	1.4937(1) ^a	1.4931(44) ^b	[−6] ^c	1.5031(2) ^a	1.4962(45) ^b	[−69] ^c
$r_{C5, C6}$	1.3383(1)	1.3394(46)	[10]	1.3324(2)	1.3368(44)	[43]
$r_{C5, C9}$	1.4838(1)	1.4803(47)	[−35]	1.4849(1)	1.4857(43)	[9]
$r_{C9, O10}$	1.3471(1)	1.3502(39)	[31]	1.3560(3)	1.3546(41)	[−14]
$r_{C9, O11}$	1.2105(1)	1.2076(36)	[−28]	1.2031(3)	1.2035(30)	[4]
$A_{C6, C5, C1}$	124.20(1)	124.08(19)	[−13]	124.05(1)	123.99(17)	[−7]
$A_{C9, C5, C1}$	115.42(1)	115.38(33)	[−4]	118.80(2)	119.15(34)	[35]
$A_{O10, C9, C5}$	114.35(1)	114.21(31)	[−14]	112.00(2)	111.84(28)	[−16]
$A_{O11, C9, C5}$	123.55(1)	123.81(36)	[25]	126.07(3)	126.27(41)	[20]
$r_{H2, C1}$		1.0931(6)			1.0960(6)	
$r_{H3, C1}$		1.0931(6)			1.0960(6)	
$r_{H4, C1}$		1.0910(6)			1.0941(6)	
$r_{H7, C6}$		1.0826(6)			1.0866(6)	
$r_{H8, C6}$		1.0850(6)			1.0875(6)	
$r_{H12, O10}$		1.0095(375)			0.9775(350)	
$A_{C5, C1, H2}$		110.77(<i>fixed</i>)			111.12(<i>fixed</i>)	
$A_{C5, C1, H3}$		110.77(<i>fixed</i>)			111.12(<i>fixed</i>)	
$A_{C5, C1, H4}$		110.65(<i>fixed</i>)			110.40(<i>fixed</i>)	
$A_{H7, C6, C5}$		121.49(<i>fixed</i>)			120.46(<i>fixed</i>)	
$A_{H8, C6, C5}$		120.75(<i>fixed</i>)			121.15(<i>fixed</i>)	
$A_{H12, O10, C9}$		106.58(<i>fixed</i>)			106.75(<i>fixed</i>)	
$D_{H2, C1, C5, C6}$		121.03(<i>fixed</i>)			120.67(<i>fixed</i>)	
$D_{H3, C1, C5, C6}$		−121.03(<i>fixed</i>)			−120.67(<i>fixed</i>)	
RMS_I, RMS_B^d		0.0012, 37			0.0011, 51	

a – Werte in Klammern sind abgeleitete 3 σ -Unsicherheiten

b – Werte in Klammern sind 3 σ -Unsicherheiten der Anpassungsrechnung mit STRFIT.

c – Differenz zwischen den Strukturen in eckigen Klammern.

d – Quadratisch gemittelte Abweichungen RMS bezüglich Trägheitsmomenten I in amu \AA^2 und bezüglich Rotationskonstanten B in kHz.

Tabelle 4.9: Semi-experimentelle Strukturen von MMA. Fehler und Differenzen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle (0.01 pm oder 0.01°). Bindungslängen r in Å, Winkel A und Diederwinkel D in Grad. Da keine Deuterium-Isotopologen untersucht wurden, sind die Wasserstoff bezogenen Koordinaten nicht gut bestimmt.

Parameter	<i>s-trans</i> -MMA			<i>s-cis</i> -MMA		
	$r_{s \rightarrow e, SE}$	$r_{0 \rightarrow e, SE}$	<i>Diff.</i>	$r_{s \rightarrow e, SE}$	$r_{0 \rightarrow e, SE}$	<i>Diff.</i>
$r_{C5, C1}$	1.4957(7) ^a	1.4950(42) ^b	[−7] ^c	1.5018(49) ^a	1.4988(15) ^b	[−30] ^c
$r_{C5, C6}$	1.3376(8)	1.3390(50)	[14]	1.3309(37)	1.3332(12)	[23]
$r_{C5, C9}$	1.4753(16)	1.4823(46)	[69]	1.4829(33)	1.4858(11)	[29]
$r_{C9, O10}$	1.3526(13)	1.3429(54)	[−97]	1.3496(21)	1.3480(12)	[−16]
$r_{C9, O15}$	1.2112(9)	1.2124(57)	[12]	1.2102(16)	1.2102(12)	[0]
$r_{C11, O10}$	1.4302(6)	1.4309(20)	[7]	1.4324(8)	1.4321(5)	[−3]
$A_{C6, C5, C1}$	123.89(3)	123.88(16)	[−1]	123.85(12)	123.92(5)	[7]
$A_{C9, C5, C1}$	114.90(6)	115.24(41)	[34]	118.78(24)	118.88(10)	[9]
$A_{C11, O10, C9}$	114.57(8)	114.32(22)	[−25]	114.37(13)	114.35(6)	[−2]
$A_{O10, C9, C5}$	113.92(7)	114.06(46)	[14]	111.78(21)	111.67(10)	[−11]
$A_{O15, C9, C5}$	124.05(11)	123.28(53)	[−77]	125.92(26)	125.90(13)	[−3]
$r_{H2, C1}$		1.0919(3)			1.0931(1)	
$r_{H3, C1}$		1.0919(3)			1.0931(1)	
$r_{H4, C1}$		1.0899(3)			1.0913(1)	
$r_{H12, C11}$		1.0872(3)			1.0884(1)	
$r_{H13, C11}$		1.0902(3)			1.0913(1)	
$r_{H14, C11}$		1.0902(3)			1.0913(1)	
$r_{H7, C6}$		1.0813(3)			1.0837(1)	
$r_{H8, C6}$		1.0839(3)			1.0846(1)	
$A_{C5, C1, H2}$		110.77(<i>fixed</i>)			111.13(<i>fixed</i>)	
$A_{C5, C1, H3}$		110.77(<i>fixed</i>)			111.13(<i>fixed</i>)	
$A_{C5, C1, H4}$		110.67(<i>fixed</i>)			110.39(<i>fixed</i>)	
$A_{H7, C6, C5}$		121.43(<i>fixed</i>)			120.42(<i>fixed</i>)	
$A_{H8, C6, C5}$		120.75(<i>fixed</i>)			121.17(<i>fixed</i>)	
$A_{H12, C11, O10}$		105.77(<i>fixed</i>)			105.83(<i>fixed</i>)	
$A_{H13, C11, O10}$		110.48(<i>fixed</i>)			110.40(<i>fixed</i>)	
$A_{H14, C11, O10}$		110.48(<i>fixed</i>)			110.40(<i>fixed</i>)	
$D_{H13, C11, O10, C9}$		−60.28(<i>fixed</i>)			−60.21(<i>fixed</i>)	
$D_{H14, C11, O10, C9}$		60.29(<i>fixed</i>)			60.21(<i>fixed</i>)	
$D_{H2, C1, C5, C6}$		121.06(<i>fixed</i>)			−120.69(<i>fixed</i>)	
$D_{H3, C1, C5, C6}$		−121.06(<i>fixed</i>)			120.69(<i>fixed</i>)	
RMS_I, RMS_B^d		0.0013, 25			0.0004, 9	

a – Werte in Klammern sind abgeleitete 3σ -Unsicherheiten

b – Werte in Klammern sind 3σ -Unsicherheiten der Anpassungsrechnung mit STRFIT.

c – Differenz zwischen den Strukturen in eckigen Klammern.

d – Quadratisch gemittelte Abweichungen RMS bezüglich Trägheitsmomenten I in $\text{amu} \text{Å}^2$ und bezüglich Rotationskonstanten B in kHz.

Tabelle 4.10: Interne Koordinaten von schweren Atomen, die sowohl in MMA als auch in MAA vorkommen. Semi-experimentelle $r_{0 \rightarrow e, SE}$ -Werte und B3LYP-D3-, sowie CAM-B3LYP-D3BJ-Vorhersagen. Längen in Å, Winkel in Grad. Differenzen zu semi-experimentellen Werten in eckigen Klammern sowie 3σ -Unsicherheiten in runden Klammern gegeben in Einheiten der letzten signifikanten Stelle (0.01 pm bzw. 0.01°).

	MAA		MMA	
	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>	<i>s-cis</i>
C9=O				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	1.2076(46)	1.2035(30)	1.2124(57)	1.2102(12)
B3LYP-D3	1.2086[10]	1.2069[33]	1.2100[-24]	1.2081[-21]
CAM-B3LYP-D3BJ	1.2031[-45]	1.2016[-19]	1.2045[-79]	1.2028[-74]
C5=C6				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	1.3394(46)	1.3368(44)	1.3390(50)	1.3332(12)
B3LYP-D3	1.3327[-67]	1.3318[-50]	1.3324[-66]	1.3316[-16]
CAM-B3LYP-D3BJ	1.3253[-141]	1.3245[-123]	1.3249[-141]	1.3243[-89]
C9-O10				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	1.3502(39)	1.3546(41)	1.3429(54)	1.3480(12)
B3LYP-D3	1.3569[67]	1.3589[43]	1.3489[60]	1.3515[35]
CAM-B3LYP-D3BJ	1.3471[-31]	1.3489[-57]	1.3392[-37]	1.3415[-65]
C1-C5				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	1.4931(44)	1.4962(45)	1.4950(42)	1.4988(15)
B3LYP-D3	1.5005[74]	1.5019[57]	1.5007[57]	1.5020[32]
CAM-B3LYP-D3BJ	1.4949[18]	1.4966[4]	1.4951[1]	1.4966[-22]
C5-C9				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	1.4803(47)	1.4857(43)	1.4823(46)	1.4858(11)
B3LYP-D3	1.4894[91]	1.4945[88]	1.4933[110]	1.4970[112]
CAM-B3LYP-D3BJ	1.4854[51]	1.4900[43]	1.4891[68]	1.4924[66]
\sphericalangle O=C9-C5				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	123.81(36)	126.27(41)	123.28(53)	125.90(13)
B3LYP-D3	123.69[-12]	126.12[-15]	123.26[-2]	125.73[-17]
CAM-B3LYP-D3BJ	123.76[-5]	125.96[-31]	123.27[-1]	125.53[-37]
\sphericalangle O10-C9-C5				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	114.21(31)	111.84(28)	114.06(46)	111.67(10)
B3LYP-D3	114.35[14]	111.94[10]	113.84[-22]	111.42[-25]
CAM-B3LYP-D3BJ	114.44[23]	112.25[41]	113.91[-15]	111.70[3]
\sphericalangle C1-C5=C6				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	124.08(19)	123.99(17)	123.88(16)	123.92(5)
B3LYP-D3	124.12[4]	124.06[7]	123.91[3]	123.87[-5]
CAM-B3LYP-D3BJ	124.33[25]	124.23[24]	124.12[24]	124.04[12]
\sphericalangle C1-C5-C9				
$r_{0 \rightarrow e, SE}$	115.38(33)	119.15(34)	115.24(41)	118.88(10)
B3LYP-D3	114.80[-58]	118.68[-47]	114.62[-62]	118.79[-9]
CAM-B3LYP-D3BJ	115.02[-36]	118.74[-41]	114.84[-40]	118.84[-4]

4.5.2 Abschätzung des Fehlers

Bei den ermittelten Strukturen von MMA und MAA wurden die 3σ -Unsicherheiten als Schätzwerte für den tatsächlichen Fehler genutzt. Da jedoch Unsicherheiten systematische Fehler nicht explizit erfassen können und einige Parameter in der Anpassung fixiert blieben, ist keinesfalls gewährleistet, dass es sich hierbei um ein gutes Fehlermaß handelt. Um dies empirisch zu untersuchen, wurde eine korrigierte Gleichgewichtsstruktur von *s-trans* MMA, analog zu den semi-experimentellen Gleichgewichtsstrukturen aber aus rein synthetischen Daten, ermittelt. Anstelle von experimentellen Rotationskonstanten des Schwingungsgrundzustandes B_0 wurden dabei Rotationskonstanten der CAM-B3LYP-D3BJ Methode verwendet. Fehler wurden nun eingeführt, indem die Schwingungskorrekturen aus B3LYP-D3 Rechnungen verwendet wurden, um zu korrigierten Rotationskonstanten $B_{e,k}$ zu gelangen. Aus diesen Rotationskonstanten ließen sich nun mit Hilfe von Kraitchmans Gleichungen $r_{s,k}$ oder einer Anpassungsrechnung $r_{0,k}$ korrigierte Strukturen erhalten, die die CAM-B3LYP-D3BJ r_e -Struktur annähern sollen. In der Anpassungsrechnung wurden Differenzen in den C-H-Bindungslängen sowie Bindungs-/Diederwinkel der Wasserstoff auf B3LYP-D3 Werten festgehalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11 ist zu entnehmen, dass die Abweichungen zwischen $r_{0,k}$ und r_e in den meisten Fällen in der Größenordnung der 2σ -Unsicherheiten oder darunter liegen. Nur im Fall von $r_{C11,O10}$ liegt die Differenz außerhalb des 2σ -Intervalls. Aus diesem Grund werden die 3σ -Werte als grober, konservativer Schätzfehler genutzt. Eine Schwäche dieses Schätzfehlers ist, dass eine Unterschätzung des Fehlers nicht ausgeschlossen werden kann. Es kann jedoch angenommen werden, dass eine solche Unterschätzung unwahrscheinlich ist. Die Differenzen zwischen den Strukturen in der Tabelle 4.11 sind groß, was vermutlich auf die schlechte Leistung der B3LYP-D3 Methode für das *s-trans*-MMA Monomer zurückzuführen ist (siehe Tabelle 4.5 Kapitel 4.3). Auch ist zu erkennen, dass die $r_{s,k}$ -Struktur deutlich höhere Abweichungen aufweist als die $r_{0,k}$ -Struktur. Dies unterstreicht, dass ausschließlich die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ als semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur verwendet werden sollte. Die Differenzen zwischen $r_{0 \rightarrow e, SE}$ und $r_{s \rightarrow e, SE}$ können dabei als zusätzlicher Qualitätsindikator dienen.

Tabelle 4.11: Synthetische Daten zur Fehlerabschätzung. Gleichgewichtsstruktur r_e aus CAM-B3LYP-D3BJ Optimierung, sowie aus den mit Hilfe der B3LYP-D3 Methode schwingungskorrigierten Rotationskonstanten gewonnene Strukturen $r_{s,k}$ und $r_{0,k}$. Außerdem sind die Differenzen $r_{0,e,c} - r_{s,e,c}$ und $r_{0,e,c} - r_e$ gegeben. Winkel A in Grad, Bindungslängen r in Å. 3σ -Unsicherheiten in runden Klammern sowie Differenzen in eckigen Klammern sind in Einheiten der letzten signifikanten Stelle gegeben (0.01 pm oder 0.01°).

Parameter	$r_{0,k}$	$r_{s,k}$	r_e	$r_{0,k} - r_{s,k}$	$r_{0,k} - r_e$
$r_{C5,C1}$	1.4883(109)	1.5157	1.4951	[−274]	[−68]
$r_{C5,C6}$	1.3321(132)	1.3079	1.3249	[242]	[71]
$r_{C5,C9}$	1.4929(120)	1.4920	1.4891	[9]	[38]
$r_{C11,O10}$	1.4229(52)	1.4190	1.4267	[38]	[−39]
$r_{C9,O10}$	1.3388(142)	1.3602	1.3392	[−214]	[−4]
$r_{C9,O15}$	1.1995(147)	1.1880	1.2045	[115]	[−50]
$A_{O15,C9,C5}$	122.73(139)	125.13	123.27	[−239]	[−54]
$A_{C6,C5,C1}$	124.08(42)	124.74	124.12	[−67]	[−4]
$A_{C9,C5,C1}$	115.14(105)	112.39	114.84	[275]	[29]
$A_{C11,O10,C9}$	115.53(60)	115.78	115.53	[−25]	[0]
$A_{O10,C9,C5}$	113.97(116)	111.88	113.91	[209]	[6]

Kapitel 5

Fazit

5.1 Synopse

Aus den Mikrowellenspektren von Methylmethacrylat (MMA) Monomer und Dimer wurden Rotationskonstanten erhalten. Diese Rotationskonstanten wurden mit Vorhersagen verschiedener quantenchemischer Methoden verglichen. Der Vergleich zeigt, welche Methoden nicht für Vorhersagen großer, flexibler Systeme geeignet sind. Dies spiegelt sich in der mittleren Abweichung Q der vorhergesagten zu den experimentellen Rotationskonstanten des MMA Dimers wider. Hierzu gehören MN15($Q = 19\%$), DF-MP2(18%), M06-2X-D3(16%) sowie MP2(8%). Werden die Daten des Monomers einbezogen zeigen insgesamt drei der getesteten Methoden exzellente Übereinstimmung. Die Methoden mit der besten Übereinstimmung sind CAM-B3LYP-D3BJ, ω B97XD und B3PW91-D3. Aufgrund der guten Vorhersagen für das MMA-System wurde die CAM-B3LYP-D3BJ Methode für Vorhersagen der Methacrylsäure (MAA) verwendet. Hier lag eine gute Übereinstimmung für *s-trans* und *s-cis* mit jeweils 0.4% vor. Damit lässt sich die CAM-B3LYP-D3BJ Methode für Vorhersagen von Systemen die MMA und MAA ähneln empfehlen.

Die CAM-B3LYP-D3BJ-Methode wurde außerdem für die Schwingungskorrekturen der Rotationskonstanten von MMA und MAA verwendet. Aus den korrigierten Rotationskonstanten wurden je zwei semi-experimentelle Gleichgewichtsstrukturen für die *s-trans*- und *s-cis*-Konformere von MMA und MAA bestimmt. Eine Struktur wurde mit Hilfe von Kraitchmans Gleichungen ($r_{s \rightarrow e, SE}$), die andere mit Hilfe einer Anpassungsrechnung durch Minimierung

der Fehlerquadrate ($r_{0 \rightarrow e, SE}$) berechnet. Die $r_{s \rightarrow e, SE}$ ist wesentlich anfälliger gegenüber Fehlern in den Rotationskonstanten, sodass ausschließlich die $r_{0 \rightarrow e, SE}$ als semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur empfohlen wird. Die Differenzen zwischen $r_{0 \rightarrow e, SE}$ und $r_{s \rightarrow e, SE}$ können ein zusätzlicher Indikator sein, ob die ermittelten Strukturen dicht an der Gleichgewichtsstruktur sind; wären die Strukturen exakt so würde die Differenz verschwinden. Da sowohl die 3σ -Unsicherheiten als auch die Differenzen zwischen $r_{0 \rightarrow e, SE}$ und $r_{s \rightarrow e, SE}$ in keiner Bindungslänge der schweren Atome 1 pm überschreiten, liegen hoch präzise Strukturen vor, die sich zur Beurteilung von quantenchemischen Methoden eignen. Koordinaten von Wasserstoffkernen sollten dabei jedoch nicht herangezogen werden, da diese nicht genau bestimmt wurden. Der experimentelle Beitrag zu den Fehlern in den Strukturen des MAA ist sehr gering, sodass diese bei Verfügbarkeit von genaueren Schwingungskorrekturen verbessert werden können. Für MMA und insbesondere *s-cis* MMA ist der experimentelle Beitrag zu den Fehlern in vergleichbarer Größe wie der Beitrag zu den Fehlern durch die Schwingungskorrekturen, daher müssten für eine Verbesserung der Strukturen zusätzlich weitere Messungen durchgeführt werden.

5.2 Ausblick

Die präsentierten Ergebnisse können bei weiteren Untersuchungen des MMA Polymerisationssystems helfen. So kann CAM-B3LYP-D3BJ für Vorhersagen des Trimers empfohlen werden. Eine kleine Menge des Trimers wurde im Zuge dieser Arbeit bereits synthetisiert und destillativ abgetrennt. Eine experimentelle Untersuchung des Trimers würde allerdings sehr lange dauern, da die Substanz einen sehr geringen Dampfdruck aufweist und die rotatorische Zustandssumme groß ist. Es ist außerdem zu erwarten, dass mehrere Konformere vorliegen. Wäre die Übereinstimmung zwischen CAM-B3LYP-D3BJ Vorhersage und Experiment ebenfalls bei dem Trimer gut, so könnte zudem der Ansatz verfolgt werden makroskopische Eigenschaften, wie Dichten des flüssigen Monomers und Dimers oder Schermodul des Polymers, mit Moleküldynamik-Simulationen vorherzusagen und mit Literaturdaten zu vergleichen. Hierfür könnte es nützlich sein, zunächst ein Kraftfeld abzuleiten und dieses anstelle des Dichtefunktionalis zu verwenden. Eine effiziente

Methode zur Ableitung von Kraftfeldern basierend auf *ab initio* Methoden ist in [80] zu finden.

Da die Untersuchung des Trimers sehr zeitaufwendig ist, scheint es sinnvoll zunächst andere Polymerisationssysteme zu betrachten. Insbesondere bietet sich die Dimerisierung der Methacrylsäure an. Ein alternatives System, welches nahe an MMA/MAA angelehnt ist, ist Polymethacrylamid. Aus den Untersuchungen an MMA/MAA lässt sich schließen, dass CAM-B3LYP-D3BJ-Vorhersagen sehr genau sein sollten, wodurch eine Untersuchung des Monomers schnell durchzuführen wäre. Auch Vinylacetat[81–83], dessen Isotopologe kürzlich in einer Studie untersucht wurden [50], wäre für weitere Untersuchungen denkbar. Wird das Molekül von Vinylacetat um eine Methylgruppe erweitert, so gelangt man zum Isopropenylacetat. Das Hauptisotopologe dieser Verbindung wurde ebenfalls bereits untersucht [84], jedoch wurden noch keine ^{13}C - und ^{18}O -Spektren für eine Strukturbestimmung aufgenommen.

Ein Weiteres interessantes System stellt das Polydimethylsiloxan (Silikonöl) dar. Silikonöle finden in vielen Bereichen Anwendung und wurden bereits im Zuge von vielen Studien untersucht, so sind beispielsweise die Dichten und Viskositäten für ein breites Spektrum an Kettenlängen bekannt [85]. Für Polydimethylsiloxane wurden bereits 1996 Kraftfelder [86] parametrisiert, und im COMPASS Kraftfeld [87] festgehalten, welches 2016 zu COMPASS II weiterentwickelt wurde [88]. Die beiden hier genannten Veröffentlichungen zu COMPASS und COMPASS II wurden gemeinsam bereits etwa 3000 mal zitiert¹, so dass eine Verbesserung des Kraftfeldes auf breites Interesse stoßen würde. Eine solche Verbesserung ließe sich durch eine Neu-Parametrisierung des Kraftfeldes basierend auf einer DFT Methode erreichen, deren Anwendbarkeit durch Vergleich mit experimentellen Daten bestätigt wurde. Hierfür könnten unter anderem experimentelle Rotationskonstanten verwendet werden. Die ersten drei Bausteine Trimethylsilanol (CAS: 1066-40-6, etwa 100€/10ml), Hexamethyldisiloxan (CAS: 107-46-0, 45€/10ml), und Octamethyltrisiloxan (CAS: 107-51-7, 60€/10ml) sind dabei kommerziell zu erwerben und weisen bei einfachem Aufheizen auf Temperaturen unter 100°C hinreichenden Dampfdruck auf, um

¹Scopus, Januar 2019

der Molekularstrahl-Mikrowellenspektroskopie zugänglich zu sein. Verbindungen mit größeren Kettenlängen sind ebenfalls kommerziell erhältlich, werden aber mittels Mikrowellenspektroskopie nur noch mit enormem Zeitaufwand zu untersuchen sein.

Anhang A

Im Zuge dieser Doktorarbeit wurden enorme Mengen an Daten verwendet, welche nicht alle im Anhang gegeben werden. Üblicherweise lassen sich Listen und Eingabe-/Ausgabedateien von Anpassungsprogrammen wie XIAM und SPFIT als Zusatzmaterial online bei den entsprechenden Veröffentlichungen finden. Der hier präsentierte Anhang beschränkt sich daher auf drei Teile. Als erstes werden die Tabellen zu den Rotationskonstanten gegeben, die für die semi-experimentellen Strukturen von MMA und MAA verwendet wurden. Dieser Teil wird gefolgt von den kartesischen Koordinaten der Substitutionsstrukturen und semi-experimentellen Gleichgewichtsstrukturen nach Kraitchman. Als letzter Teil im Anhang sind die im theoretischen Hintergrund erwähnten XIAM Eingabe- und Ausgabedateien für 2,4,5-Trifluorotoluol gegeben. Die Ausgabedatei wurde auf den letzten Iterationsschritt gekürzt. Weitere Daten können unter „sven.herbers@web.de“ per Email angefragt werden.

A.1 Schwingungskorrigierte Rotationskonstanten von MMA und MAA

Tabelle A.1: *s-trans* MMA: Gleichgewichts- und Schwingungsgrundzustands-Rotationskonstanten A , B , C aus CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Vorhersage (pred) und Experiment (exp) sowie semi-experimentelle Werte (SE) und Differenzen $\Delta_B = B_{0,pred} - B_{e,pred}$. 1σ -Unsicherheiten der experimentellen Werte sind in Klammern gegeben. Alle Werte in MHz.

Isotopolog	$A_{e,pred}$	$B_{e,pred}$	$C_{e,pred}$	$A_{0,pred}$	$B_{0,pred}$	$C_{0,pred}$	Δ_A	Δ_B	Δ_C
Haupt	5170.747	1975.873	1455.213	5129.302	1959.169	1444.360	-41.445	-16.704	-10.853
13C1	5139.751	1938.061	1432.203	5099.146	1921.664	1421.547	-40.605	-16.397	-10.656
13C5	5167.314	1965.559	1449.341	5126.048	1949.076	1438.613	-41.266	-16.483	-10.728
13C6	5047.125	1960.931	1437.240	5006.603	1944.542	1426.602	-40.522	-16.389	-10.638
13C9	5166.628	1975.478	1454.672	5125.355	1958.858	1443.882	-41.273	-16.620	-10.790
18O10	5125.782	1955.043	1440.354	5085.672	1938.595	1429.744	-40.110	-16.448	-10.610
13C11	5168.925	1928.328	1429.119	5127.498	1912.020	1418.434	-41.427	-16.308	-10.685
18O15	4959.530	1972.285	1436.076	4919.181	1955.749	1425.393	-40.349	-16.536	-10.683

Isotopolog	$A_{0,exp}$	$B_{0,exp}$	$C_{0,exp}$	$A_{e,SE}$	$B_{e,SE}$	$C_{e,SE}$
Haupt	5096.4782(8)	1961.9608(5)	1443.3845(4)	5137.9232	1978.6648	1454.2375
13C1	5065.7395(74)	1924.4871(20)	1420.6004(6)	5106.3445	1940.8841	1431.2564
13C5	5093.4834(52)	1951.8587(16)	1437.6728(5)	5134.7494	1968.3417	1448.4008
13C6	4974.9900(61)	1947.0561(19)	1425.4964(6)	5015.5120	1963.4451	1436.1344
13C9	5092.6684(57)	1961.6805(17)	1442.9286(6)	5133.9414	1978.3005	1453.7186
18O10	5051.2151(133)	1941.4616(48)	1428.6880(20)	5091.3251	1957.9096	1439.2980
13C11	5094.7299(59)	1914.9296(18)	1417.6316(6)	5136.1569	1931.2376	1428.3166
18O15	4889.3359(82)	1958.3236(31)	1424.3652(11)	4929.6849	1974.8596	1435.0482

Tabelle A.2: *s-cis* MMA: Gleichgewichts- und Schwingungsgrundzustands-Rotationskonstanten A , B , C aus CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Vorhersage (pred) und Experiment (exp) sowie semi-experimentelle Werte (SE) und Differenzen $\Delta_B = B_{0,pred} - B_{e,pred}$. 1σ -Unsicherheiten der experimentellen Werte sind in Klammern gegeben. Alle Werte in MHz.

Isotopolog	$A_{e,pred}$	$B_{e,pred}$	$C_{e,pred}$	$A_{0,pred}$	$B_{0,pred}$	$C_{0,pred}$	Δ_A	Δ_B	Δ_C
Haupt	4825.831	2061.201	1470.501	4784.606	2043.847	1459.260	-41.225	-17.354	-11.241
13C1	4721.903	2042.051	1451.060	4681.510	2024.966	1439.996	-40.393	-17.085	-11.064
13C5	4825.597	2049.303	1464.413	4784.587	2032.173	1453.298	-41.010	-17.130	-11.115
13C6	4791.584	2024.281	1448.498	4751.055	2007.234	1437.455	-40.529	-17.047	-11.043
13C9	4819.910	2060.754	1469.723	4778.890	2043.495	1458.548	-41.020	-17.259	-11.175
18O10	4783.816	2042.445	1457.055	4743.787	2025.272	1446.014	-40.029	-17.173	-11.041
13C11	4819.832	2011.912	1444.702	4778.613	1994.957	1433.623	-41.219	-16.955	-11.079
18O15	4631.579	2054.723	1448.727	4591.651	2037.645	1437.722	-39.928	-17.078	-11.005

Isotopolog	$A_{0,exp}$	$B_{0,exp}$	$C_{0,exp}$	$A_{e,SE}$	$B_{e,SE}$	$C_{e,SE}$
Haupt	4771.0192(19)	2042.7125(19)	1457.6061(5)	4812.2442	2060.0665	1468.8471
13C1	4668.8824(159)	2023.6989(48)	1438.3447(10)	4709.2754	2040.7839	1449.4087
13C5	4771.0398(75)	2031.1033(26)	1451.6885(6)	4812.0498	2048.2333	1462.8035
13C6	4736.6702(22)	2006.1371(7)	1435.7556(2)	4777.1992	2023.1841	1446.7986
13C9	4765.5133(106)	2042.3749(32)	1456.9210(7)	4806.5333	2059.6339	1468.0960
18O10	4728.5076(135)	2024.2867(48)	1444.2768(11)	4768.5366	2041.4597	1455.3178
13C11	4765.3101(156)	1994.0421(47)	1432.1368(10)	4806.5291	2010.9971	1443.2158
18O15	4580.0839(117)	2036.2325(48)	1436.0718(12)	4620.0119	2053.3105	1447.0768

Tabelle A.3: *s-trans* MAA: Gleichgewichts- und Schwingungsgrundzustands-Rotationskonstanten A , B , C aus CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Vorhersage (pred) und Experiment (exp) sowie semi-experimentelle Werte (SE) und Differenzen $\Delta_B = B_{0,pred} - B_{e,pred}$. 1σ -Unsicherheiten der experimentellen Werte sind in Klammern gegeben. Alle Werte in MHz.

Isotopolog	$A_{e,pred}$	$B_{e,pred}$	$C_{e,pred}$	$A_{0,pred}$	$B_{0,pred}$	$C_{0,pred}$	Δ_A	Δ_B	Δ_C
Haupt	5443.936	3525.036	2167.785	5409.283	3496.666	2153.539	-34.653	-28.370	-14.246
13C1	5388.114	3455.815	2132.716	5354.107	3428.108	2118.749	-34.007	-27.707	-13.967
13C5	5442.264	3510.580	2162.046	5407.815	3482.638	2147.980	-34.449	-27.942	-14.066
13C6	5330.522	3490.037	2136.508	5296.523	3462.166	2122.526	-33.999	-27.871	-13.982
13C9	5442.545	3513.859	2163.333	5408.091	3485.807	2149.226	-34.454	-28.052	-14.107
18O10	5356.294	3418.056	2113.339	5322.990	3390.010	2099.338	-33.304	-28.046	-14.001
18O11	5271.114	3462.926	2116.801	5237.259	3435.697	2103.068	-33.855	-27.229	-13.733

Isotopolog	$A_{0,exp}$	$B_{0,exp}$	$C_{0,exp}$	$A_{e,SE}$	$B_{e,SE}$	$C_{e,SE}$
Haupt	5368.1583(2)	3494.4050(2)	2146.3410(2)	5402.8113	3522.7750	2160.5870
13C1	5313.0174(16)	3426.0791(14)	2111.7118(4)	5347.0244	3453.7861	2125.6788
13C5	5366.8647(4)	3480.4123(4)	2140.8521(2)	5401.3137	3508.3543	2154.9181
13C6	5256.6711(15)	3459.4804(14)	2115.2883(5)	5290.6701	3487.3514	2129.2703
13C9	5367.0563(5)	3483.5172(4)	2142.0540(2)	5401.5103	3511.5692	2156.1610
18O10	5281.0480(47)	3388.9833(32)	2092.5880(8)	5314.3520	3417.0293	2106.5890
18O11	5198.6648(36)	3432.4988(29)	2095.8165(7)	5232.5198	3459.7278	2109.5495

Tabelle A.4: *s-cis* MAA: Gleichgewichts- und Schwingungsgrundzustands-Rotationskonstanten A , B , C aus CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pVTZ Vorhersage (pred) und Experiment (exp) sowie semi-experimentelle Werte (SE) und Differenzen $\Delta_B = B_{0,pred} - B_{e,pred}$. 1σ -Unsicherheiten der experimentellen Werte sind in Klammern gegeben. Alle Werte in MHz.

Isotopolog	$A_{e,pred}$	$B_{e,pred}$	$C_{e,pred}$	$A_{0,pred}$	$B_{0,pred}$	$C_{0,pred}$	Δ_A	Δ_B	Δ_C
Haupt	5377.480	3557.403	2169.330	5342.206	3527.984	2154.905	-35.274	-29.419	-14.425
13C1	5308.038	3496.538	2135.393	5273.201	3467.801	2121.222	-34.837	-28.737	-14.171
13C5	5376.426	3542.298	2163.533	5341.494	3513.163	2149.254	-34.932	-29.135	-14.279
13C6	5280.677	3512.410	2136.836	5246.572	3483.239	2122.649	-34.105	-29.171	-14.187
13C9	5377.199	3545.027	2164.676	5342.244	3515.855	2150.380	-34.955	-29.172	-14.296
18O10	5229.380	3488.691	2119.655	5195.786	3459.423	2105.509	-33.594	-29.268	-14.146
18O11	5274.378	3452.588	2113.536	5239.275	3424.733	2099.629	-35.103	-27.855	-13.907

Isotopolog	$A_{0,exp}$	$B_{0,exp}$	$C_{0,exp}$	$A_{e,SE}$	$B_{e,SE}$	$C_{e,SE}$
Haupt	5306.0045(2)	3523.3095(2)	2147.6086(2)	5341.2785	3552.7285	2162.0336
13C1	5237.3353(20)	3463.4250(8)	2114.1117(3)	5272.1723	3492.1620	2128.2827
13C5	5305.2906(6)	3508.7042(5)	2142.0618(1)	5340.2226	3537.8392	2156.3408
13C6	5210.8658(43)	3478.4207(18)	2115.3433(5)	5244.9708	3507.5917	2129.5303
13C9	5306.0146(10)	3511.2269(7)	2143.1182(2)	5340.9696	3540.3989	2157.4142
18O10	5160.6578(21)	3455.0029(8)	2098.4250(3)	5194.2518	3484.2709	2112.5710
18O11	5203.5621(52)	3420.1423(22)	2092.4933(7)	5238.6651	3447.9973	2106.4003

A.2 Kraitchman Strukturen - Kartesische Koordinaten für MMA und MAA

Tabelle A.5: Kartesische Koordinaten der schweren Atome von MMA für die vorhergesagte CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pCTZ Gleichgewichtsstruktur $r_{e,pred}$ sowie für r_s und semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur $r_{s \rightarrow e,SE}$. Vorzeichen wurden der $r_{e,pred}$ -Struktur entnommen. In Klammern sind für die r_s Strukturen die Summe aus dem Beitrag der experimentellen Unsicherheiten der Rotationskonstanten berechnet durch das Programm KRA sowie Costains Schätzfehler gegeben; für $r_{s \rightarrow e,SE}$ sind lediglich die Beiträge der Unsicherheiten der Rotationskonstanten gegeben.

Position	<i>s-trans</i> r_s		<i>s-trans</i> $r_{s \rightarrow e,SE}$		<i>s-trans</i> $r_{e,pred}$	
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
C1	-2.24276(67)	-0.79050(190)	-2.23282(6)	-0.79481(9)	-2.2371	-0.7823
C5	-1.15826(30)	0.24328(617)	-1.16100(9)	0.24844(21)	-1.1621	0.2567
C6	-1.39808(8)	1.57098(96)	-1.40091(9)	1.56433(4)	-1.3901	1.5619
C9	0.19247(82)	-0.27330(549)	0.21754(53)	-0.27716(20)	0.2269	-0.2801
O10	1.17322(29)	0.67823(221)	1.17050(14)	0.68269(10)	1.1745	0.6662
C11	2.52333(60)	0.18874(795)	2.51253(5)	0.18818(32)	2.5193	0.1899
O15	0.48686(9)	-1.46443(102)	0.49380(20)	-1.45645(3)	0.4802	-1.4576

Position	<i>s-cis</i> r_s		<i>s-cis</i> $r_{s \rightarrow e,SE}$		<i>s-cis</i> $r_{e,pred}$	
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
C1	-1.51711(101)	1.53981(98)	-1.51499(20)	1.53288(12)	-1.5089	1.5357
C5	-1.19311(127)	0.02159i(6960)	-1.19443(16)	0.06568(131)	-1.1971	0.0719
C6	-2.12509(73)	-0.89326(170)	-2.11594(19)	-0.89457(28)	-2.1160	-0.8817
C9	0.20281(748)	-0.35104(429)	0.22765(98)	-0.35448(33)	0.2315	-0.3599
O10	1.06696(141)	0.70171(214)	1.06309(15)	0.70548(11)	1.0670	0.6896
C11	2.46442(62)	0.36497(414)	2.45366(13)	0.36203(50)	2.4579	0.3699
O15	0.62305(242)	-1.50330(100)	0.63088(24)	-1.49556(5)	0.6174	-1.4992

Tabelle A.6: Kartesischen Koordinaten der schweren Atome von MAA für die vorhergesagte CAM-B3LYP-D3BJ/aug-cc-pCTZ Gleichgewichtsstruktur $r_{e,pred}$ sowie für r_s und semi-experimentelle Gleichgewichtsstruktur $r_{s\rightarrow e,SE}$. Vorzeichen wurden der $r_{e,pred}$ -Struktur entnommen. In Klammern sind für die r_s Strukturen die Summe aus dem Beitrag der experimentellen Unsicherheiten der Rotationskonstanten berechnet durch das Programm KRA sowie Costains Schätzfehler gegeben; für $r_{s\rightarrow e,SE}$ sind lediglich die Beiträge der Unsicherheiten der Rotationskonstanten gegeben.

Position	<i>s-trans</i> r_s		<i>s-trans</i> $r_{s\rightarrow e,SE}$		<i>s-trans</i> $r_{e,pred}$	
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
C1	-1.68874(89)	-1.02051(147)	-1.68311(2)	-1.02005(1)	-1.6853	-1.0123
C5	-0.76551(196)	0.15213(986)	-0.77088(1)	0.16267(2)	-0.7713	0.1706
C6	-1.18908(126)	1.43925(104)	-1.18783(2)	1.43438(1)	-1.1802	1.4311
C9	0.67498(222)	-0.14024(1070)	0.67925(1)	-0.15141(3)	0.6779	-0.1554
O10	1.49208(101)	0.92925(161)	1.48190(2)	0.93040(3)	1.4907	0.9189
O11	1.11837(134)	-1.28378(117)	1.11954(3)	-1.27894(1)	1.1108	-1.2779

Position	<i>s-cis</i> r_s		<i>s-cis</i> $r_{s\rightarrow e,SE}$		<i>s-cis</i> $r_{e,pred}$	
	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$
C1	1.56073(96)	-1.15064(130)	1.55653(1)	-1.14685(2)	1.5587	-1.1417
C5	0.77579(193)	0.11438(1311)	0.77678(1)	0.13820(4)	0.7814	0.1372
C6	1.34128(112)	1.34935(111)	1.33355(3)	1.34873(3)	1.3301	1.3427
C9	-0.70546(213)	0.01361i(11021)	-0.70671(2)	0.07466(11)	-0.7071	0.0708
O10	-1.16931(128)	-1.20425(125)	-1.16049(1)	-1.20318(1)	-1.1617	-1.1992
O11	-1.45710(103)	1.02143(147)	-1.45609(2)	1.01591(3)	-1.4553	1.0110

A.3 XIAM Eingabe- und Ausgabedatei von 2,4,5-Trifluortoluol

Eingabedatei - 245TFT.xi

2,4,5-tft

ntop 1
red 1
ncyc 100
adj 4
print 4
nfold 3

BJ	0.872410432	!0.871838626	
BK	1.396943438	!1.396168673	
B-	0.159782539	!0.159697438	
DJ	0.012990E-6	!1.2568520E-08	!predicted b3lyp values
DJK	0.026564E-6	!2.5149954E-08	!predicted b3lyp values
DK	0.281423E-6	!3.0761883E-07	!predicted b3lyp values
dj	-0.004444E-6	!-4.4219071E-09	!predicted b3lyp values
dk	-0.000795E-6	!-7.9821862E-10	!predicted b3lyp values
F0	159.265047157		
delta	0.525856345	! 0.258319711	
Dpi2J	-16.129702E-6		
Dpi2K	0.000303834		
Dpi2-	-23.323382E-6		
V1n	5717.458876	! 6784.994319	
mu_x	1.00		
mu_y	0.00		
mu_z	1.90		

fit BJ
fit BK
fit B-
fit V1n
fit delta
fit Dpi2-
fit DJ
fit DJK
fit DK
fit dj
fit dk
fit Dpi2K
fit Dpi2J
fit F0

/A S 0
/E S 1

V 0

5	0	5	4	0	4	S 1 =	7.92441493
						S 2 =	7.92351623
5	1	5	4	1	4	S 1 =	7.74049706
						S 2 =	7.74076496
5	2	4	4	2	3	S 1 =	8.60424375
						S 2 =	8.62454061
5	1	4	4	1	3	S 1 =	9.22313713
						S 2 =	9.22016705
5	2	3	4	2	2	S 1 =	9.40024760
						S 2 =	9.37875377
6	0	6	5	0	5	S 1 =	9.31801881
						S 2 =	9.31719318
6	1	6	5	1	5	S 1 =	9.20873990
						S 2 =	9.20860282
6	2	5	5	2	4	S 1 =	10.23001019
						S 2 =	10.23730376
6	1	5	5	1	4	S 1 =	10.84255457
						S 2 =	10.83981490
6	3	4	5	3	3	S 1 =	10.63388645
						S 2 =	10.71262467
6	3	3	5	3	2	S 1 =	10.91755788
						S 2 =	10.83790115
6	4	3	5	4	2	S 1 =	10.64843536
						S 2 =	10.65909491
6	4	2	5	4	1	S 1 =	10.66662530
						S 2 =	10.65450985
7	0	7	6	0	6	S 1 =	10.71718657
						S 2 =	10.71646360
6	2	4	5	2	3	S 1 =	11.36327021
						S 2 =	11.35349461
7	2	6	6	2	5	S 1 =	11.81167609
						S 2 =	11.81409739
7	1	6	6	1	5	S 1 =	12.33937999
						S 2 =	12.33677331
7	3	5	6	3	4	S 1 =	12.38713933
						S 2 =	12.44774483
7	4	4	6	4	3	S 1 =	12.46306203
						S 2	
7	5	3	6	5	2	S 1 =	12.40888412
						S 2 =	12.41102099
7	5	2	6	5	1	S 1 =	12.41114285
						S 2 =	12.40719642
7	4	3	6	4	2	S 1 =	12.52134460
						S 2	
8	0	8	7	0	7	S 1 =	12.12640195
						S 2 =	12.12575599
8	1	8	7	0	7	S 1 =	12.15173373
						S 2 =	12.15089462
8	0	8	7	1	7	S 1 =	12.07196846
						S 2 =	12.07172010
8	1	8	7	1	7	S 1 =	12.09730082
						S 2 =	12.09685749
9	5	5	9	4	6	S 1 =	12.28358939

					S 2 = 12.00212238	
10	5	6	10	4	7	S 1 = 12.29738454
						S 2
11	5	7	11	4	8	S 1 = 12.40055522
						S 2
7	3	4	6	3	3	S 1 = 12.94186593
						S 2 = 12.88024955
8	1	7	7	2	6	S 1 = 12.78318942
						S 2 = 12.78765836
7	2	5	6	2	4	S 1 = 13.25054378
						S 2 = 13.24421017
8	2	7	7	2	6	S 1 = 13.35071131
						S 2 = 13.35106345
7	2	6	6	1	5	S 1 = 13.29916568
						S 2 = 13.28955968
9	1	9	8	1	8	S 1 = 13.52909769
						S 2 = 13.52860354
9	0	9	8	0	8	S 1 = 13.54295416
						S 2 = 13.54235538
8	1	7	7	1	6	S 1 = 13.74297504
						S 2 = 13.74044249
8	3	6	7	3	5	S 1 = 14.10531748
						S 2 = 14.13418145
8	6	2	7	6	1	S 1 = 14.16706921
						S 2 = 14.16423776
8	6	3	7	6	2	S 1 = 14.16682968
						S 2 = 14.16753293
8	5	4	7	5	3	S 1 = 14.22549599
						S 2 = 14.23176939
8	5	3	7	5	2	S 1 = 14.23433805
						S 2 = 14.22606367
8	4	5	7	4	4	S 1 = 14.28172377
						S 2 = 14.34610456
8	2	7	7	1	6	S 1 = 14.31049461
						S 2 = 14.30384999
8	4	4	7	4	3	S 1 = 14.43199989
						S 2 = 14.36605895
9	2	8	8	2	7	S 1 = 14.85262137
						S 2 = 14.85198420
10	0	10	9	1	9	S 1 = 14.95226696
						S 2 = 14.95179232
10	1	10	9	1	9	S 1 = 14.95736016
						S 2 = 14.95684290
10	0	10	9	0	9	S 1 = 14.96374333
						S 2 = 14.96317585
10	1	10	9	0	9	S 1 = 14.96883795
						S 2 = 14.96822552
8	3	5	7	3	4	S 1 = 15.00799815
						S 2 = 14.97741208
8	2	6	7	2	5	S 1 = 15.03307031
						S 2 = 15.02777251
9	1	8	8	1	7	S 1 = 15.10772768
						S 2 = 15.10532481

9	2	8	8	1	7	S 1 = 15.42014287
						S 2 = 15.41539006
9	3	7	8	3	6	S 1 = 15.77920028
						S 2 = 15.79103339
9	6	3	8	6	2	S 1 = 15.97909363
						S 2 = 15.97502297
9	6	4	8	6	3	S 1 = 15.97796848
						S 2 = 15.97969103
9	5	5	8	5	4	S 1 = 16.05630994
						S 2 = 16.07290499
9	5	4	8	5	3	S 1 = 16.08399569
						S 2 = 16.06525814
9	4	6	8	4	5	S 1 = 16.09336440
						S 2 = 16.18398437
10	1	9	9	2	8	S 1 = 16.16260893
						S 2 = 16.16274081
10	2	9	9	2	8	S 1 = 16.32551381
						S 2 = 16.32436355
9	4	5	8	4	4	S 1 = 16.41898759
						S 2 = 16.32691600
11	0	11	10	0	10	S 1 = 16.38674738
						S 2 = 16.38619772
11	1	11	10	0	10	S 1 = 16.38897160
						S 2 = 16.38839973
11	0	11	10	1	10	S 1 = 16.38165620
						S 2 = 16.38114730
11	1	11	10	1	10	S 1 = 16.38387815
						S 2 = 16.38335101
10	2	9	9	1	8	S 1 = 16.63792906
						S 2 = 16.63442798
10	1	9	9	1	8	S 1 = 16.47502151
						S 2 = 16.47280621
9	2	7	8	2	6	S 1 = 16.68710906
						S 2 = 16.68230411
9	3	6	8	3	5	S 1 = 17.04970589
						S 2 = 17.03459903
10	3	8	9	3	7	S 1 = 17.40390325
						S 2 = 17.40822000
10	4	7	9	4	6	S 1 = 17.88453912
						S 2 = 17.95865610
10	5	6	9	5	5	S 1 = 17.89833516
						S 2 = 17.93683523
10	5	5	9	5	4	S 1 = 17.97177761
						S 2 = 17.93107354
10	6	5	9	6	4	S 1 = 17.80315659
						S 2 = 17.80715287
10	6	4	9	6	3	S 1 = 17.80725016
						S 2 = 17.80071736
10	7	4	9	7	3	S 1 = 17.73220410
						S 2 = 17.73296882
10	7	3	9	7	2	S 1 = 17.73232114
						S 2 = 17.72891091
11	1	10	10	1	9	S 1 = 17.85932766

S 2 = 17.85729210
 11 2 10 10 1 9 S 1 = 17.94090463
 S 2 = 17.93818910
 11 1 10 10 2 9 S 1
 S 2 = 17.69566908
 11 2 10 10 2 9 S 1 = 17.77799427
 S 2 = 17.77656703
 11 2 9 10 3 8 S 1 = 17.94423323
 S 2 = 17.95318790
 12 0 12 11 0 11 S 1 = 17.81085098
 S 2 = 17.81031041
 12 1 12 11 0 11 S 1 = 17.81180908
 S 2 = 17.81126211
 12 0 12 11 1 11 S 1 = 17.80862655
 S 2 = 17.80810718
 12 1 12 11 1 11 S 1 = 17.80958499
 S 2 = 17.80905599
 10 2 8 9 2 7 S 1 = 18.20270556
 S 2 = 18.19820990
 10 4 6 9 4 5 S 1 = 18.48858719
 S 2 = 18.41301070
 5 4 1 4 3 2 S 1 = 18.55496532
 S 2
 5 4 2 4 3 2 S 2 = 18.42799479 !
 8 3 6 7 2 5 S 1 = 18.39840569
 S 2 = 18.35437944
 5 4 2 4 3 1 S 1 = 18.50995897
 5 4 1 4 3 1 S 2 = 18.60958986
 10 3 7 9 3 6 S 1 = 19.00915970
 S 2 = 18.99960559
 11 3 9 10 3 8 S 1 = 18.97936376
 S 2 = 18.98021114
 9 3 7 8 2 6 S 1 = 19.14453737
 S 2 = 19.11764463
 11 9 3 10 9 2 S 1 = 19.44731501
 11 9 2 10 9 1 S 1 = 19.44731501
 12 1 11 11 1 10 S 1 = 19.25944851
 S 2 = 19.25754041
 12 2 11 11 1 10 S 1 = 19.29905033
 S 2 = 19.29679563
 12 1 11 11 2 10 S 1 = 19.17787280
 S 2 = 19.17664305
 12 2 11 11 2 10 S 1 = 19.21747300
 S 2 = 19.21589690
 13 0 13 12 0 12 S 1 = 19.23549175
 S 2 = 19.23496609
 13 1 13 12 0 12 S 1 = 19.23590282
 S 2 = 19.23536784
 13 1 13 12 1 12 S 1 = 19.23493868
 S 2 = 19.23441533
 10 3 8 9 2 7 S 1 = 19.86133102
 S 2 = 19.84355685
 11 2 9 10 2 8 S 1 = 19.60285971

S 2 = 19.59853263
 11 4 8 10 4 7 S 1 = 19.64188047
 S 2 = 19.68151172
 11 5 7 10 5 6 S 1 = 19.74505038
 S 2 = 19.81841782
 11 5 6 10 5 5 S 1 = 19.91485745
 S 2 = 19.83934356
 11 6 6 10 6 5 S 1 = 19.64309627
 S 2 = 19.65237265
 11 6 5 10 6 4 S 1 = 19.65574481
 S 2 = 19.64377380
 11 7 5 10 7 4 S 1 = 19.55023930
 S 2 = 19.55175957
 11 7 4 10 7 3 S 1 = 19.55076425
 S 2 = 19.54638030
 12 2 10 11 3 9 S 1 = 19.90707011
 S 2 = 19.91103230
 6 4 2 5 3 3 S 1 = 20.36362994
 6 4 3 5 3 2 S 1 = 20.18486038
 6 4 3 5 3 3 S 2 = 20.17839610
 6 4 2 5 3 2 S 2 = 20.34225813
 11 3 8 10 3 7 S 1 = 20.84970554
 S 2 = 20.84196225
 11 4 7 10 4 6 S 1 = 20.61158077
 S 2 = 20.56985976
 12 2 10 11 2 9 S 1 = 20.94219965
 S 2 = 20.93805532
 12 3 10 11 3 9 S 1 = 20.51006395
 S 2 = 20.50917333
 13 1 12 12 1 11 S 1 = 20.67022677
 S 2 = 20.66839878
 13 2 12 12 1 11 S 1 = 20.68898197
 S 2 = 20.68698756
 13 1 12 12 2 11 S 1 = 20.63061805
 S 2 = 20.62914610
 13 2 12 12 2 11 S 1 = 20.64938374
 S 2 = 20.64772925
 14 0 14 13 0 13 S 1 = 20.66039477
 S 2 = 20.65987202
 14 1 14 13 1 13 S 1 = 20.66015591
 S 2 = 20.65963464
 5 5 0 4 4 1 S 1 = 21.31758881
 5 5 1 4 4 0 S 1 = 21.31701521
 5 5 1 4 4 1 S 2 = 21.20923919
 5 5 0 4 4 0 S 2 = 21.39078794
 12 4 9 11 4 8 S 1 = 21.35448027
 S 2 = 21.37221935
 12 6 7 11 6 6 S 1
 S 2 = 21.51815335
 12 7 6 11 7 5 S 1 = 21.38140945
 S 2 = 21.38430005
 12 7 5 11 7 4 S 1 = 21.38324838
 S 2 = 21.37729249

12 8 5 11 8 4 S 1 = 21.30124715
 S 2 = 21.30205657
 12 8 4 11 8 3 S 1 = 21.30129500
 S 2 = 21.29731535
 12 9 4 11 9 3 S 1 = 21.24707088
 S 2 = 21.24719932
 12 9 3 11 9 2 S 1 = 21.24707088
 S 2 = 21.24372658
 7 4 4 6 3 3 S 1 = 21.73035977
 7 4 4 6 3 4 S 2 = 21.95912849
 7 4 3 6 3 3 S 2 = 21.99383895
 7 4 3 6 3 4 S 1 = 22.25109142
 12 3 10 11 2 9 S 1
 S 2 = 21.53619710
 12 5 8 11 5 7 S 1 = 21.58623987
 S 2 = 21.68773819
 12 5 7 11 5 6 S 1 = 21.93299428
 S 2 = 21.82952461
 12 6 6 11 6 5 S 1 = 21.53134210
 S 2 = 21.50757343
 13 2 11 12 3 10 S 1 = 21.67144866
 S 2 = 21.67243148
 13 2 11 12 2 10 S 1 = 22.27444383
 S 2 = 22.27057371
 13 3 11 12 3 10 S 1 = 22.00382256
 S 2 = 22.00200815
 14 1 13 13 1 12 S 1 = 22.08729513
 S 2 = 22.08551675
 14 2 13 13 1 12 S 1 = 22.09600493
 S 2 = 22.09414211
 14 1 13 13 2 12 S 1 = 22.06853919
 S 2 = 22.06692996
 14 2 13 13 2 12 S 1 = 22.07724653
 S 2 = 22.07555497
 15 0 15 14 0 14 S 1 = 22.08542620
 S 2 = 22.08490674
 15 1 15 14 1 14 S 1 = 22.08532845
 S 2 = 22.08480889
 6 5 2 5 4 2 S 2 = 22.96897406 !
 12 3 9 11 3 8 S 1 = 22.54736937
 S 2 = 22.54037846
 12 4 8 11 4 7 S 1 = 22.72354646
 S 2 = 22.70206216
 6 5 1 5 4 2 S 1 = 23.07994606
 6 5 2 5 4 1 S 1 = 23.07482380
 6 5 1 5 4 1 S 2 = 23.15090388 !
 8 4 5 7 3 4 S 1 = 23.07022187
 13 4 10 12 4 9 S 1 = 23.01553969
 S 2 = 23.02258511
 13 5 9 12 5 8 S 1 = 23.40898246
 S 2
 13 6 8 12 6 7 S 1 = 23.36257657
 S 2 = 23.40645517

13 6 7 12 6 6 S 1 = 23.44491314
 S 2 = 23.39820917
 13 7 7 12 7 6 S 1 = 23.22677719
 S 2 = 23.23247433
 13 7 6 12 7 5 S 1 = 23.23240025
 S 2 = 23.22346896
 13 8 6 12 8 5 S 1 = 23.12468790
 S 2 = 23.12611090
 13 8 5 12 8 4 S 1 = 23.12492715
 S 2 = 23.12011354
 13 9 5 12 9 4 S 1 = 23.05531340
 S 2 = 23.05575898
 13 9 4 12 9 3 S 1 = 23.05531340
 S 2 = 23.05142029
 14 2 12 13 3 11 S 1 = 23.29435837
 S 2 = 23.29358134
 14 3 12 13 3 11 S 1 = 23.46990285
 S 2 = 23.46757467
 13 5 8 12 5 7 S 2 = 23.94519384
 14 2 12 13 2 11 S 1 = 23.62673171
 S 2 = 23.62315513
 15 1 14 14 1 13 S 1 = 23.50784838
 S 2 = 23.50609714
 15 2 14 14 2 13 S 1 = 23.50311897
 S 2 = 23.50140278
 13 3 10 12 3 9 S 1 = 24.09098279
 S 2 = 24.08444535
 13 5 8 12 5 7 S 1 = 24.03630342
 13 4 9 12 4 8 S 1 = 24.75616723
 S 2 = 24.74297472
 14 4 11 13 4 10 S 1 = 24.62320124
 S 2 = 24.62503938
 14 8 7 13 8 6 S 1 = 24.96027277
 S 2 = 24.96263923
 14 8 6 13 8 5 S 1
 S 2 = 24.95513454
 15 3 13 14 3 12 S 1 = 24.91711661
 S 2 = 24.91450161
 16 1 15 15 1 14 S 1 = 24.93029067
 S 2 = 24.92855407
 16 2 15 15 1 14 S 1 = 24.93208063
 S 2
 16 1 15 15 2 14 S 1
 S 2 = 24.92461575
 16 2 15 15 2 14 S 1 = 24.92810306
 S 2 = 24.92638899
 17 0 17 16 0 16 S 1 = 24.93567047
 S 2 = 24.93515810
 17 1 17 16 1 16 S 1 = 24.93564772
 S 2 = 24.93513535
 14 5 10 13 5 9 S 1 = 25.19964231
 S 2 = 25.25217937
 14 6 9 13 6 8 S 1 = 25.23332590

S 2 = 25.31265237
 14 6 8 13 6 7 S 1
 S 2 = 25.33048911
 14 7 8 13 7 7 S 1 = 25.08686433
 S 2 = 25.09853750
 14 7 7 13 7 6 S 1 = 25.10223702
 S 2 = 25.08719221
 14 5 9 13 5 8 S 1 = 26.20469915
 S 2 = 26.14983161
 15 4 12 14 4 11 S 1 = 26.18048868
 S 2 = 26.17964614
 16 2 14 15 2 13 S 1 = 26.39767597
 S 2 = 26.39450439
 16 3 14 15 3 13 S 1 = 26.35260635
 S 2 = 26.34983026
 17 1 16 16 1 15 S 1 = 26.35375438
 S 2 = 26.35202883
 17 2 16 16 2 15 S 1 = 26.35275972
 S 2 = 26.35104609
 18 0 18 17 0 17 S 1 = 26.36081986
 S 2 = 26.36031581
 18 1 18 17 1 17 S 1 = 26.36081986
 S 2 = 26.36031581
 15 3 12 14 3 11 S 1 = 26.81802804
 S 2
 15 5 11 14 5 10 S 1 = 26.94620953
 S 2 = 26.97148147
 15 7 9 14 7 8 S 1 = 26.96103136
 S 2
 15 6 10 14 6 9 S 1 = 27.10003134
 S 2

Ausgabedatei - 245TFT.xo

...
...

Recalculation of the spectrum

#####

End at Cycle 34

	J	K-	K+	J	K-	K+	Sym	calc/GHz	diff/MHz	obs/GHz	Err		
1:	5	0	5	4	0	4	/A	7.9244196	-0.0047	7.9244149	Err 0.1D-04	/A	-/A
2:	5	K	0	4	K	0	/E	7.9235153	0.0009	7.9235162	Err 0.1D-04	/E	-/E
3:	5	1	5	4	1	4	/A	7.7404991	-0.0020	7.7404971	Err 0.1D-04	/A	-/A
4:	5	K	1	4	K	1	/E	7.7407694	-0.0045	7.7407650	Err 0.1D-04	/E	-/E
5:	5	2	4	4	2	3	/A	8.6042409	0.0028	8.6042438	Err 0.1D-04	/A	-/A
6:	5	K	2	4	K	2	/E	8.6245419	-0.0012	8.6245406	Err 0.1D-04	/E	-/E
7:	5	1	4	4	1	3	/A	9.2231359	0.0013	9.2231371	Err 0.1D-04	/A	-/A
8:	5	K	-1	4	K	-1	/E	9.2201654	0.0017	9.2201671	Err 0.1D-04	/E	-/E
9:	5	2	3	4	2	2	/A	9.4002469	0.0007	9.4002476	Err 0.1D-04	/A	-/A
10:	5	K	-2	4	K	-2	/E	9.3787538	-0.0000	9.3787538	Err 0.1D-04	/E	-/E
11:	6	0	6	5	0	5	/A	9.3180179	0.0009	9.3180188	Err 0.1D-04	/A	-/A
12:	6	K	0	5	K	0	/E	9.3171932	-0.0000	9.3171932	Err 0.1D-04	/E	-/E
13:	6	1	6	5	1	5	/A	9.2087408	-0.0009	9.2087399	Err 0.1D-04	/A	-/A
14:	6	K	1	5	K	1	/E	9.2086015	0.0013	9.2086028	Err 0.1D-04	/E	-/E
15:	6	2	5	5	2	4	/A	10.2300096	0.0006	10.2300102	Err 0.1D-04	/A	-/A
16:	6	K	2	5	K	2	/E	10.2373024	0.0013	10.2373038	Err 0.1D-04	/E	-/E
17:	6	1	5	5	1	4	/A	10.8425555	-0.0010	10.8425546	Err 0.1D-04	/A	-/A
18:	6	K	-1	5	K	-1	/E	10.8398150	-0.0001	10.8398149	Err 0.1D-04	/E	-/E
19:	6	3	4	5	3	3	/A	10.6338867	-0.0003	10.6338865	Err 0.1D-04	/A	-/A
20:	6	K	3	5	K	3	/E	10.7126255	-0.0008	10.7126247	Err 0.1D-04	/E	-/E
21:	6	3	3	5	3	2	/A	10.9175576	0.0003	10.9175579	Err 0.1D-04	/A	-/A
22:	6	K	-3	5	K	-3	/E	10.8379036	-0.0024	10.8379012	Err 0.1D-04	/E	-/E
23:	6	4	3	5	4	2	/A	10.6484353	0.0001	10.6484354	Err 0.1D-04	/A	-/A
24:	6	K	4	5	K	4	/E	10.6590966	-0.0017	10.6590949	Err 0.1D-04	/E	-/E
25:	6	4	2	5	4	1	/A	10.6666248	0.0005	10.6666253	Err 0.1D-04	/A	-/A
26:	6	K	-4	5	K	-4	/E	10.6545113	-0.0014	10.6545099	Err 0.1D-04	/E	-/E
27:	7	0	7	6	0	6	/A	10.7171878	-0.0012	10.7171866	Err 0.1D-04	/A	-/A
28:	7	K	0	6	K	0	/E	10.7164637	-0.0001	10.7164636	Err 0.1D-04	/E	-/E
29:	6	2	4	5	2	3	/A	11.3632696	0.0006	11.3632702	Err 0.1D-04	/A	-/A
30:	6	K	-2	5	K	-2	/E	11.3534941	0.0005	11.3534946	Err 0.1D-04	/E	-/E
31:	7	2	6	6	2	5	/A	11.8116777	-0.0016	11.8116761	Err 0.1D-04	/A	-/A
32:	7	K	2	6	K	2	/E	11.8140980	-0.0006	11.8140974	Err 0.1D-04	/E	-/E
33:	7	1	6	6	1	5	/A	12.3393789	0.0011	12.3393800	Err 0.1D-04	/A	-/A
34:	7	K	-1	6	K	-1	/E	12.3367727	0.0006	12.3367733	Err 0.1D-04	/E	-/E
35:	7	3	5	6	3	4	/A	12.3871376	0.0017	12.3871393	Err 0.1D-04	/A	-/A
36:	7	K	3	6	K	3	/E	12.4477414	0.0034	12.4477448	Err 0.1D-04	/E	-/E
37:	7	4	4	6	4	3	/A	12.4630609	0.0012	12.4630620	Err 0.1D-04	/A	-/A
38:	7	K	4	6	K	4	/E	12.4933595	---	---	---	/E	-/E
39:	7	5	3	6	5	2	/A	12.4088808	0.0033	12.4088841	Err 0.1D-04	/A	-/A
40:	7	K	5	6	K	5	/E	12.4110206	0.0004	12.4110210	Err 0.1D-04	/E	-/E

41:	7	5	2	6	5	1	/A	12.4111459	-0.0031	12.4111428	Err 0.1D-04	/A	-/A
42:	7	K	-5	6	K	-5	/E	12.4071943	0.0022	12.4071964	Err 0.1D-04	/E	-/E
43:	7	4	3	6	4	2	/A	12.5213470	-0.0024	12.5213446	Err 0.1D-04	/A	-/A
44:	7	K	-4	6	K	-4	/E	12.4894881	---	---	---	/E	-/E
45:	8	0	8	7	0	7	/A	12.1264020	-0.0001	12.1264019	Err 0.1D-04	/A	-/A
46:	8	K	0	7	K	0	/E	12.1257562	-0.0002	12.1257560	Err 0.1D-04	/E	-/E
47:	8	1	8	7	0	7	/A	12.1517336	0.0001	12.1517337	Err 0.1D-04	/A	-/A
48:	8	K	1	7	K	0	/E	12.1508927	0.0019	12.1508946	Err 0.1D-04	/E	-/E
49:	8	0	8	7	1	7	/A	12.0719694	-0.0010	12.0719685	Err 0.1D-04	/A	-/A
50:	8	K	0	7	K	1	/E	12.0717211	-0.0010	12.0717201	Err 0.1D-04	/E	-/E
51:	8	1	8	7	1	7	/A	12.0973011	-0.0002	12.0973008	Err 0.1D-04	/A	-/A
52:	8	K	1	7	K	1	/E	12.0968576	-0.0001	12.0968575	Err 0.1D-04	/E	-/E
53:	9	5	5	9	4	6	/A	12.2835888	0.0006	12.2835894	Err 0.1D-04	/A	-/A
54:	9	K	5	9	K	4	/E	12.0021222	0.0001	12.0021224	Err 0.1D-04	/E	-/E
55:	10	5	6	10	4	7	/A	12.2973848	-0.0003	12.2973845	Err 0.1D-04	/A	-/A
56:	10	K	5	10	K	4	/E	11.9803030	---	---	---	/E	-/E
57:	11	5	7	11	4	8	/A	12.4005554	-0.0002	12.4005552	Err 0.1D-04	/A	-/A
58:	11	K	5	11	K	4	/E	12.1172097	---	---	---	/E	-/E
59:	7	3	4	6	3	3	/A	12.9418661	-0.0002	12.9418659	Err 0.1D-04	/A	-/A
60:	7	K	-3	6	K	-3	/E	12.8802504	-0.0008	12.8802496	Err 0.1D-04	/E	-/E
61:	8	1	7	7	2	6	/A	12.7831904	-0.0010	12.7831894	Err 0.1D-04	/A	-/A
62:	8	K	-1	7	K	2	/E	12.7876553	0.0031	12.7876584	Err 0.1D-04	/E	-/E
63:	7	2	5	6	2	4	/A	13.2505427	0.0011	13.2505438	Err 0.1D-04	/A	-/A
64:	7	K	-2	6	K	-2	/E	13.2442100	0.0002	13.2442102	Err 0.1D-04	/E	-/E
65:	8	2	7	7	2	6	/A	13.3507108	0.0005	13.3507113	Err 0.1D-04	/A	-/A
66:	8	K	2	7	K	2	/E	13.3510629	0.0006	13.3510634	Err 0.1D-04	/E	-/E
67:	7	2	6	6	1	5	/A	13.2991644	0.0013	13.2991657	Err 0.1D-04	/A	-/A
68:	7	K	2	6	K	-1	/E	13.2895600	-0.0003	13.2895597	Err 0.1D-04	/E	-/E
69:	9	1	9	8	1	8	/A	13.5290990	-0.0013	13.5290977	Err 0.1D-04	/A	-/A
70:	9	K	1	8	K	1	/E	13.5286047	-0.0011	13.5286035	Err 0.1D-04	/E	-/E
71:	9	0	9	8	0	8	/A	13.5429538	0.0003	13.5429542	Err 0.1D-04	/A	-/A
72:	9	K	0	8	K	0	/E	13.5423575	-0.0021	13.5423554	Err 0.1D-04	/E	-/E
73:	8	1	7	7	1	6	/A	13.7429759	-0.0009	13.7429750	Err 0.1D-04	/A	-/A
74:	8	K	-1	7	K	-1	/E	13.7404425	-0.0001	13.7404425	Err 0.1D-04	/E	-/E
75:	8	3	6	7	3	5	/A	14.1053177	-0.0002	14.1053175	Err 0.1D-04	/A	-/A
76:	8	K	3	7	K	3	/E	14.1341802	0.0012	14.1341814	Err 0.1D-04	/E	-/E
77:	8	6	2	7	6	1	/A	14.1670711	-0.0019	14.1670692	Err 0.1D-04	/A	-/A
78:	8	K	-6	7	K	-6	/E	14.1642397	-0.0020	14.1642378	Err 0.1D-04	/E	-/E
79:	8	6	3	7	6	2	/A	14.1668266	0.0031	14.1668297	Err 0.1D-04	/A	-/A
80:	8	K	6	7	K	6	/E	14.1675315	0.0014	14.1675329	Err 0.1D-04	/E	-/E
81:	8	5	4	7	5	3	/A	14.2254964	-0.0004	14.2254960	Err 0.1D-04	/A	-/A
82:	8	K	5	7	K	5	/E	14.2317673	0.0021	14.2317694	Err 0.1D-04	/E	-/E
83:	8	5	3	7	5	2	/A	14.2343354	0.0026	14.2343380	Err 0.1D-04	/A	-/A
84:	8	K	-5	7	K	-5	/E	14.2260644	-0.0007	14.2260637	Err 0.1D-04	/E	-/E
85:	8	4	5	7	4	4	/A	14.2817232	0.0006	14.2817238	Err 0.1D-04	/A	-/A
86:	8	K	4	7	K	4	/E	14.3461040	0.0006	14.3461046	Err 0.1D-04	/E	-/E
87:	8	2	7	7	1	6	/A	14.3104963	-0.0017	14.3104946	Err 0.1D-04	/A	-/A
88:	8	K	2	7	K	-1	/E	14.3038501	-0.0001	14.3038500	Err 0.1D-04	/E	-/E
89:	8	4	4	7	4	3	/A	14.4319984	0.0015	14.4319999	Err 0.1D-04	/A	-/A

90:	8	K	-4	7	K	-4	/E	14.3660587	0.0002	14.3660589	Err 0.1D-04	/E	-/E
91:	9	2	8	8	2	7	/A	14.8526221	-0.0007	14.8526214	Err 0.1D-04	/A	-/A
92:	9	K	2	8	K	2	/E	14.8519844	-0.0002	14.8519842	Err 0.1D-04	/E	-/E
93:	10	0	10	9	1	9	/A	14.9522672	-0.0003	14.9522670	Err 0.1D-04	/A	-/A
94:	10	K	0	9	K	1	/E	14.9517928	-0.0005	14.9517923	Err 0.1D-04	/E	-/E
95:	10	1	10	9	1	9	/A	14.9573606	-0.0004	14.9573602	Err 0.1D-04	/A	-/A
96:	10	K	1	9	K	1	/E	14.9568428	0.0001	14.9568429	Err 0.1D-04	/E	-/E
97:	10	0	10	9	0	9	/A	14.9637440	-0.0007	14.9637433	Err 0.1D-04	/A	-/A
98:	10	K	0	9	K	0	/E	14.9631765	-0.0007	14.9631759	Err 0.1D-04	/E	-/E
99:	10	1	10	9	0	9	/A	14.9688374	0.0006	14.9688379	Err 0.1D-04	/A	-/A
100:	10	K	1	9	K	0	/E	14.9682265	-0.0010	14.9682255	Err 0.1D-04	/E	-/E
101:	8	3	5	7	3	4	/A	15.0079977	0.0005	15.0079982	Err 0.1D-04	/A	-/A
102:	8	K	-3	7	K	-3	/E	14.9774124	-0.0003	14.9774121	Err 0.1D-04	/E	-/E
103:	8	2	6	7	2	5	/A	15.0330700	0.0003	15.0330703	Err 0.1D-04	/A	-/A
104:	8	K	0	7	K	-2	/E	15.0277729	-0.0004	15.0277725	Err 0.1D-04	/E	-/E
105:	9	1	8	8	1	7	/A	15.1077274	0.0002	15.1077277	Err 0.1D-04	/A	-/A
106:	9	K	-1	8	K	-1	/E	15.1053245	0.0004	15.1053248	Err 0.1D-04	/E	-/E
107:	9	2	8	8	1	7	/A	15.4201425	0.0004	15.4201429	Err 0.1D-04	/A	-/A
108:	9	K	2	8	K	-1	/E	15.4153919	-0.0019	15.4153901	Err 0.1D-04	/E	-/E
109:	9	3	7	8	3	6	/A	15.7792011	-0.0008	15.7792003	Err 0.1D-04	/A	-/A
110:	9	K	3	8	K	3	/E	15.7910326	0.0008	15.7910334	Err 0.1D-04	/E	-/E
111:	9	6	3	8	6	2	/A	15.9790906	0.0030	15.9790936	Err 0.1D-04	/A	-/A
112:	9	K	-6	8	K	-6	/E	15.9750250	-0.0020	15.9750230	Err 0.1D-04	/E	-/E
113:	9	6	4	8	6	3	/A	15.9779704	-0.0019	15.9779685	Err 0.1D-04	/A	-/A
114:	9	K	6	8	K	6	/E	15.9796920	-0.0009	15.9796910	Err 0.1D-04	/E	-/E
115:	9	5	5	8	5	4	/A	16.0563102	-0.0003	16.0563099	Err 0.1D-04	/A	-/A
116:	9	K	5	8	K	5	/E	16.0729056	-0.0006	16.0729050	Err 0.1D-04	/E	-/E
117:	9	5	4	8	5	3	/A	16.0839946	0.0011	16.0839957	Err 0.1D-04	/A	-/A
118:	9	K	-5	8	K	-5	/E	16.0652584	-0.0003	16.0652581	Err 0.1D-04	/E	-/E
119:	9	4	6	8	4	5	/A	16.0933652	-0.0008	16.0933644	Err 0.1D-04	/A	-/A
120:	9	K	4	8	K	4	/E	16.1839819	0.0025	16.1839844	Err 0.1D-04	/E	-/E
121:	10	1	9	9	2	8	/A	16.1626049	0.0040	16.1626089	Err 0.1D-04	/A	-/A
122:	10	K	-1	9	K	2	/E	16.1627393	0.0015	16.1627408	Err 0.1D-04	/E	-/E
123:	10	2	9	9	2	8	/A	16.3255137	0.0001	16.3255138	Err 0.1D-04	/A	-/A
124:	10	K	2	9	K	2	/E	16.3243628	0.0008	16.3243636	Err 0.1D-04	/E	-/E
125:	9	4	5	8	4	4	/A	16.4189861	0.0015	16.4189876	Err 0.1D-04	/A	-/A
126:	9	K	-4	8	K	-4	/E	16.3269152	0.0008	16.3269160	Err 0.1D-04	/E	-/E
127:	11	0	11	10	0	10	/A	16.3867472	0.0002	16.3867474	Err 0.1D-04	/A	-/A
128:	11	K	0	10	K	0	/E	16.3861967	0.0010	16.3861977	Err 0.1D-04	/E	-/E
129:	11	1	11	10	0	10	/A	16.3889708	0.0008	16.3889716	Err 0.1D-04	/A	-/A
130:	11	K	1	10	K	0	/E	16.3884004	-0.0007	16.3883997	Err 0.1D-04	/E	-/E
131:	11	0	11	10	1	10	/A	16.3816538	0.0024	16.3816562	Err 0.1D-04	/A	-/A
132:	11	K	0	10	K	1	/E	16.3811467	0.0006	16.3811473	Err 0.1D-04	/E	-/E
133:	11	1	11	10	1	10	/A	16.3838774	0.0007	16.3838782	Err 0.1D-04	/A	-/A
134:	11	K	1	10	K	1	/E	16.3833504	0.0006	16.3833510	Err 0.1D-04	/E	-/E
135:	10	2	9	9	1	8	/A	16.6379288	0.0003	16.6379291	Err 0.1D-04	/A	-/A
136:	10	K	2	9	K	-1	/E	16.6344302	-0.0023	16.6344280	Err 0.1D-04	/E	-/E
137:	10	1	9	9	1	8	/A	16.4750200	0.0015	16.4750215	Err 0.1D-04	/A	-/A
138:	10	K	-1	9	K	-1	/E	16.4728068	-0.0006	16.4728062	Err 0.1D-04	/E	-/E

139:	9	2	7	8	2	6	/A	16.6871088	0.0003	16.6871091	Err 0.1D-04	/A	-/A
140:	9	K	0	8	K	0	/E	16.6823053	-0.0011	16.6823041	Err 0.1D-04	/E	-/E
141:	9	3	6	8	3	5	/A	17.0497055	0.0004	17.0497059	Err 0.1D-04	/A	-/A
142:	9	K	-3	8	K	-3	/E	17.0345996	-0.0005	17.0345990	Err 0.1D-04	/E	-/E
143:	10	3	8	9	3	7	/A	17.4039031	0.0002	17.4039032	Err 0.1D-04	/A	-/A
144:	10	K	3	9	K	3	/E	17.4082194	0.0006	17.4082200	Err 0.1D-04	/E	-/E
145:	10	4	7	9	4	6	/A	17.8845394	-0.0003	17.8845391	Err 0.1D-04	/A	-/A
146:	10	K	4	9	K	4	/E	17.9586542	0.0019	17.9586561	Err 0.1D-04	/E	-/E
147:	10	5	6	9	5	5	/A	17.8983355	-0.0003	17.8983352	Err 0.1D-04	/A	-/A
148:	10	K	5	9	K	5	/E	17.9368349	0.0003	17.9368352	Err 0.1D-04	/E	-/E
149:	10	5	5	9	5	4	/A	17.9717770	0.0006	17.9717776	Err 0.1D-04	/A	-/A
150:	10	K	-5	9	K	-5	/E	17.9310738	-0.0003	17.9310735	Err 0.1D-04	/E	-/E
151:	10	6	5	9	6	4	/A	17.8031559	0.0007	17.8031566	Err 0.1D-04	/A	-/A
152:	10	K	6	9	K	6	/E	17.8071504	0.0025	17.8071529	Err 0.1D-04	/E	-/E
153:	10	6	4	9	6	3	/A	17.8072507	-0.0005	17.8072502	Err 0.1D-04	/A	-/A
154:	10	K	-6	9	K	-6	/E	17.8007183	-0.0010	17.8007174	Err 0.1D-04	/E	-/E
155:	10	7	4	9	7	3	/A	17.7322040	0.0001	17.7322041	Err 0.1D-04	/A	-/A
156:	10	K	7	9	K	7	/E	17.7329697	-0.0008	17.7329688	Err 0.1D-04	/E	-/E
157:	10	7	3	9	7	2	/A	17.7323298	-0.0086	17.7323211	Err 0.1D-04	/A	-/A
158:	10	K	-7	9	K	-7	/E	17.7289119	-0.0010	17.7289109	Err 0.1D-04	/E	-/E
159:	11	1	10	10	1	9	/A	17.8593280	-0.0003	17.8593277	Err 0.1D-04	/A	-/A
160:	11	K	3	10	K	-1	/E	17.8572923	-0.0002	17.8572921	Err 0.1D-04	/E	-/E
161:	11	2	10	10	1	9	/A	17.9409032	0.0014	17.9409046	Err 0.1D-04	/A	-/A
162:	11	K	2	10	K	-1	/E	17.9381907	-0.0016	17.9381891	Err 0.1D-04	/E	-/E
163:	11	1	10	10	2	9	/A	17.6964192	---	---	---	/A	-/A
164:	11	K	3	10	K	2	/E	17.6956689	0.0002	17.6956691	Err 0.1D-04	/E	-/E
165:	11	2	10	10	2	9	/A	17.7779944	-0.0002	17.7779943	Err 0.1D-04	/A	-/A
166:	11	K	2	10	K	2	/E	17.7765673	-0.0002	17.7765670	Err 0.1D-04	/E	-/E
167:	11	2	9	10	3	8	/A	17.9442347	-0.0015	17.9442332	Err 0.1D-04	/A	-/A
168:	11	K	0	10	K	3	/E	17.9531876	0.0003	17.9531879	Err 0.1D-04	/E	-/E
169:	12	0	12	11	0	11	/A	17.8108512	-0.0002	17.8108510	Err 0.1D-04	/A	-/A
170:	12	K	0	11	K	0	/E	17.8103114	-0.0010	17.8103104	Err 0.1D-04	/E	-/E
171:	12	1	12	11	0	11	/A	17.8118090	0.0001	17.8118091	Err 0.1D-04	/A	-/A
172:	12	K	1	11	K	0	/E	17.8112603	0.0018	17.8112621	Err 0.1D-04	/E	-/E
173:	12	0	12	11	1	11	/A	17.8086276	-0.0011	17.8086265	Err 0.1D-04	/A	-/A
174:	12	K	0	11	K	1	/E	17.8081077	-0.0005	17.8081072	Err 0.1D-04	/E	-/E
175:	12	1	12	11	1	11	/A	17.8095854	-0.0005	17.8095850	Err 0.1D-04	/A	-/A
176:	12	K	1	11	K	1	/E	17.8090566	-0.0006	17.8090560	Err 0.1D-04	/E	-/E
177:	10	2	8	9	2	7	/A	18.2027050	0.0005	18.2027056	Err 0.1D-04	/A	-/A
178:	10	K	0	9	K	0	/E	18.1982094	0.0005	18.1982099	Err 0.1D-04	/E	-/E
179:	10	4	6	9	4	5	/A	18.4885869	0.0003	18.4885872	Err 0.1D-04	/A	-/A
180:	10	K	-4	9	K	-4	/E	18.4130112	-0.0005	18.4130107	Err 0.1D-04	/E	-/E
181:	5	4	1	4	3	2	/A	18.5549632	0.0021	18.5549653	Err 0.1D-04	/A	-/A
182:	5	K	-4	4	K	3	/E	19.1533596	---	---	---	/E	-/E
183:	5	K	4	4	K	3	/E	18.4279923	0.0024	18.4279948	Err 0.1D-04	/E	-/E
184:	8	3	6	7	2	5	/A	18.3984053	0.0004	18.3984057	Err 0.1D-04	/A	-/A
185:	8	K	3	7	K	-2	/E	18.3543815	-0.0021	18.3543794	Err 0.1D-04	/E	-/E
186:	5	4	2	4	3	1	/A	18.5099582	0.0008	18.5099590	Err 0.1D-04	/A	-/A
187:	5	K	-4	4	K	-3	/E	18.6095905	-0.0006	18.6095899	Err 0.1D-04	/E	-/E

188:	10	3	7	9	3	6	/A	19.0091595	0.0002	19.0091597	Err 0.1D-04	/A	-/A
189:	10	K	-1	9	K	-3	/E	18.9996054	0.0002	18.9996056	Err 0.1D-04	/E	-/E
190:	11	3	9	10	3	8	/A	18.9793638	-0.0000	18.9793638	Err 0.1D-04	/A	-/A
191:	11	K	3	10	K	3	/E	18.9802105	0.0006	18.9802111	Err 0.1D-04	/E	-/E
192:	9	3	7	8	2	6	/A	19.1445364	0.0010	19.1445374	Err 0.1D-04	/A	-/A
193:	9	K	3	8	K	0	/E	19.1176412	0.0034	19.1176446	Err 0.1D-04	/E	-/E
194:	11	9	3	10	9	2	/A	19.4473150	-0.0000	19.4473150	Err 0.1D-04	/A	-/A
195:	11	9	2	10	9	1	/A	19.4473152	-0.0002	19.4473150	Err 0.1D-04	/A	-/A
196:	12	1	11	11	1	10	/A	19.2594476	0.0010	19.2594485	Err 0.1D-04	/A	-/A
197:	12	K	3	11	K	3	/E	19.2575399	0.0005	19.2575404	Err 0.1D-04	/E	-/E
198:	12	2	11	11	1	10	/A	19.2990479	0.0024	19.2990503	Err 0.1D-04	/A	-/A
199:	12	K	-2	11	K	3	/E	19.2967953	0.0004	19.2967956	Err 0.1D-04	/E	-/E
200:	12	1	11	11	2	10	/A	19.1778723	0.0005	19.1778728	Err 0.1D-04	/A	-/A
201:	12	K	3	11	K	2	/E	19.1766415	0.0016	19.1766430	Err 0.1D-04	/E	-/E
202:	12	2	11	11	2	10	/A	19.2174727	0.0003	19.2174730	Err 0.1D-04	/A	-/A
203:	12	K	-2	11	K	2	/E	19.2158969	0.0000	19.2158969	Err 0.1D-04	/E	-/E
204:	13	0	13	12	0	12	/A	19.2354919	-0.0001	19.2354918	Err 0.1D-04	/A	-/A
205:	13	K	0	12	K	0	/E	19.2349598	0.0063	19.2349661	Err 0.1D-04	/E	-/E
206:	13	1	13	12	0	12	/A	19.2358999	0.0030	19.2359028	Err 0.1D-04	/A	-/A
207:	13	K	1	12	K	0	/E	19.2353638	0.0041	19.2353678	Err 0.1D-04	/E	-/E
208:	13	1	13	12	1	12	/A	19.2349421	-0.0034	19.2349387	Err 0.1D-04	/A	-/A
209:	13	K	1	12	K	1	/E	19.2344149	0.0004	19.2344153	Err 0.1D-04	/E	-/E
210:	10	3	8	9	2	7	/A	19.8613307	0.0003	19.8613310	Err 0.1D-04	/A	-/A
211:	10	K	3	9	K	0	/E	19.8435554	0.0015	19.8435568	Err 0.1D-04	/E	-/E
212:	11	2	9	10	2	8	/A	19.6028604	-0.0007	19.6028597	Err 0.1D-04	/A	-/A
213:	11	K	0	10	K	0	/E	19.5985336	-0.0009	19.5985326	Err 0.1D-04	/E	-/E
214:	11	4	8	10	4	7	/A	19.6418809	-0.0004	19.6418805	Err 0.1D-04	/A	-/A
215:	11	K	4	10	K	4	/E	19.6815112	0.0005	19.6815117	Err 0.1D-04	/E	-/E
216:	11	5	7	10	5	6	/A	19.7450514	-0.0010	19.7450504	Err 0.1D-04	/A	-/A
217:	11	K	5	10	K	5	/E	19.8184179	-0.0001	19.8184178	Err 0.1D-04	/E	-/E
218:	11	5	6	10	5	5	/A	19.9148573	0.0001	19.9148574	Err 0.1D-04	/A	-/A
219:	11	K	-5	10	K	-5	/E	19.8393429	0.0006	19.8393436	Err 0.1D-04	/E	-/E
220:	11	6	6	10	6	5	/A	19.6430983	-0.0021	19.6430963	Err 0.1D-04	/A	-/A
221:	11	K	6	10	K	6	/E	19.6523725	0.0001	19.6523727	Err 0.1D-04	/E	-/E
222:	11	6	5	10	6	4	/A	19.6557465	-0.0017	19.6557448	Err 0.1D-04	/A	-/A
223:	11	K	-6	10	K	-6	/E	19.6437755	-0.0017	19.6437738	Err 0.1D-04	/E	-/E
224:	11	7	5	10	7	4	/A	19.5502423	-0.0030	19.5502393	Err 0.1D-04	/A	-/A
225:	11	K	7	10	K	7	/E	19.5517590	0.0006	19.5517596	Err 0.1D-04	/E	-/E
226:	11	7	4	10	7	3	/A	19.5507664	-0.0021	19.5507643	Err 0.1D-04	/A	-/A
227:	11	K	-7	10	K	-7	/E	19.5463812	-0.0009	19.5463803	Err 0.1D-04	/E	-/E
228:	12	2	10	11	3	9	/A	19.9070704	-0.0003	19.9070701	Err 0.1D-04	/A	-/A
229:	12	K	0	11	K	3	/E	19.9110328	-0.0005	19.9110323	Err 0.1D-04	/E	-/E
230:	6	4	2	5	3	3	/A	20.3636306	-0.0006	20.3636299	Err 0.1D-04	/A	-/A
231:	6	4	3	5	3	2	/A	20.1848597	0.0007	20.1848604	Err 0.1D-04	/A	-/A
232:	6	K	4	5	K	3	/E	20.1783962	-0.0001	20.1783961	Err 0.1D-04	/E	-/E
233:	6	K	-4	5	K	-3	/E	20.3422575	0.0006	20.3422581	Err 0.1D-04	/E	-/E
234:	11	3	8	10	3	7	/A	20.8497060	-0.0005	20.8497055	Err 0.1D-04	/A	-/A
235:	11	K	-1	10	K	-1	/E	20.8419637	-0.0015	20.8419623	Err 0.1D-04	/E	-/E
236:	11	4	7	10	4	6	/A	20.6115806	0.0001	20.6115808	Err 0.1D-04	/A	-/A

237:	11	K	-4	10	K	-4	/E	20.5698611	-0.0014	20.5698598	Err 0.1D-04	/E	-/E
238:	12	2	10	11	2	9	/A	20.9421995	0.0002	20.9421996	Err 0.1D-04	/A	-/A
239:	12	K	0	11	K	0	/E	20.9380557	-0.0004	20.9380553	Err 0.1D-04	/E	-/E
240:	12	3	10	11	3	9	/A	20.5100650	-0.0010	20.5100639	Err 0.1D-04	/A	-/A
241:	12	K	3	11	K	3	/E	20.5091765	-0.0032	20.5091733	Err 0.1D-04	/E	-/E
242:	13	1	12	12	1	11	/A	20.6702269	-0.0001	20.6702268	Err 0.1D-04	/A	-/A
243:	13	K	3	12	K	3	/E	20.6683996	-0.0008	20.6683988	Err 0.1D-04	/E	-/E
244:	13	2	12	12	1	11	/A	20.6889846	-0.0027	20.6889820	Err 0.1D-04	/A	-/A
245:	13	K	-2	12	K	3	/E	20.6869862	0.0014	20.6869876	Err 0.1D-04	/E	-/E
246:	13	1	12	12	2	11	/A	20.6306266	-0.0085	20.6306180	Err 0.1D-04	/A	-/A
247:	13	K	3	12	K	-2	/E	20.6291442	0.0019	20.6291461	Err 0.1D-04	/E	-/E
248:	13	2	12	12	2	11	/A	20.6493843	-0.0006	20.6493837	Err 0.1D-04	/A	-/A
249:	13	K	-2	12	K	-2	/E	20.6477308	-0.0015	20.6477293	Err 0.1D-04	/E	-/E
250:	14	0	14	13	0	13	/A	20.6603943	0.0004	20.6603948	Err 0.1D-04	/A	-/A
251:	14	K	0	13	K	0	/E	20.6598685	0.0035	20.6598720	Err 0.1D-04	/E	-/E
252:	14	1	14	13	1	13	/A	20.6601585	-0.0026	20.6601559	Err 0.1D-04	/A	-/A
253:	14	K	1	13	K	1	/E	20.6596349	-0.0003	20.6596346	Err 0.1D-04	/E	-/E
254:	5	5	0	4	4	1	/A	21.3175859	0.0029	21.3175888	Err 0.1D-04	/A	-/A
255:	5	5	1	4	4	0	/A	21.3170201	-0.0048	21.3170152	Err 0.1D-04	/A	-/A
256:	5	K	5	4	K	4	/E	21.2092362	0.0030	21.2092392	Err 0.1D-04	/E	-/E
257:	5	K	-5	4	K	-4	/E	21.3907904	-0.0025	21.3907879	Err 0.1D-04	/E	-/E
258:	12	4	9	11	4	8	/A	21.3544790	0.0013	21.3544803	Err 0.1D-04	/A	-/A
259:	12	K	4	11	K	4	/E	21.3722182	0.0011	21.3722194	Err 0.1D-04	/E	-/E
260:	12	6	7	11	6	6	/A	21.4971863	---	---	---	/A	-/A
261:	12	K	6	11	K	6	/E	21.5181519	0.0014	21.5181533	Err 0.1D-04	/E	-/E
262:	12	7	6	11	7	5	/A	21.3814079	0.0015	21.3814094	Err 0.1D-04	/A	-/A
263:	12	K	7	11	K	7	/E	21.3842982	0.0018	21.3843001	Err 0.1D-04	/E	-/E
264:	12	7	5	11	7	4	/A	21.3832459	0.0025	21.3832484	Err 0.1D-04	/A	-/A
265:	12	K	-7	11	K	-7	/E	21.3772907	0.0018	21.3772925	Err 0.1D-04	/E	-/E
266:	12	8	5	11	8	4	/A	21.3012404	0.0068	21.3012471	Err 0.1D-04	/A	-/A
267:	12	K	8	11	K	8	/E	21.3020557	0.0009	21.3020566	Err 0.1D-04	/E	-/E
268:	12	8	4	11	8	3	/A	21.3013008	-0.0058	21.3012950	Err 0.1D-04	/A	-/A
269:	12	K	-8	11	K	-8	/E	21.2973160	-0.0007	21.2973154	Err 0.1D-04	/E	-/E
270:	12	9	4	11	9	3	/A	21.2470702	0.0007	21.2470709	Err 0.1D-04	/A	-/A
271:	12	K	9	11	K	9	/E	21.2471981	0.0012	21.2471993	Err 0.1D-04	/E	-/E
272:	12	9	3	11	9	2	/A	21.2470714	-0.0005	21.2470709	Err 0.1D-04	/A	-/A
273:	12	K	-9	11	K	-9	/E	21.2437255	0.0011	21.2437266	Err 0.1D-04	/E	-/E
274:	7	4	4	6	3	3	/A	21.7303630	-0.0032	21.7303598	Err 0.1D-04	/A	-/A
275:	7	K	4	6	K	3	/E	21.9591303	-0.0018	21.9591285	Err 0.1D-04	/E	-/E
276:	7	K	-4	6	K	-3	/E	21.9938420	-0.0031	21.9938390	Err 0.1D-04	/E	-/E
277:	7	4	3	6	3	4	/A	22.2510908	0.0006	22.2510914	Err 0.1D-04	/A	-/A
278:	12	3	10	11	2	9	/A	21.5451940	---	---	---	/A	-/A
279:	12	K	3	11	K	0	/E	21.5361994	-0.0023	21.5361971	Err 0.1D-04	/E	-/E
280:	12	5	8	11	5	7	/A	21.5862413	-0.0015	21.5862399	Err 0.1D-04	/A	-/A
281:	12	K	5	11	K	5	/E	21.6877381	0.0001	21.6877382	Err 0.1D-04	/E	-/E
282:	12	5	7	11	5	6	/A	21.9329940	0.0003	21.9329943	Err 0.1D-04	/A	-/A
283:	12	K	-5	11	K	-5	/E	21.8295252	-0.0006	21.8295246	Err 0.1D-04	/E	-/E
284:	12	6	6	11	6	5	/A	21.5313441	-0.0020	21.5313421	Err 0.1D-04	/A	-/A
285:	12	K	-6	11	K	-6	/E	21.5075760	-0.0025	21.5075734	Err 0.1D-04	/E	-/E

286:	13	2	11	12	3	10	/A	21.6714490	-0.0004	21.6714487	Err 0.1D-04	/A	-/A
287:	13	K	0	12	K	3	/E	21.6724300	0.0014	21.6724315	Err 0.1D-04	/E	-/E
288:	13	2	11	12	2	10	/A	22.2744436	0.0003	22.2744438	Err 0.1D-04	/A	-/A
289:	13	K	0	12	K	0	/E	22.2705737	-0.0000	22.2705737	Err 0.1D-04	/E	-/E
290:	13	3	11	12	3	10	/A	22.0038237	-0.0011	22.0038226	Err 0.1D-04	/A	-/A
291:	13	K	-3	12	K	3	/E	22.0020087	-0.0005	22.0020082	Err 0.1D-04	/E	-/E
292:	14	1	13	13	1	12	/A	22.0872952	-0.0001	22.0872951	Err 0.1D-04	/A	-/A
293:	14	K	3	13	K	3	/E	22.0855153	0.0015	22.0855168	Err 0.1D-04	/E	-/E
294:	14	2	13	13	1	12	/A	22.0960045	0.0004	22.0960049	Err 0.1D-04	/A	-/A
295:	14	K	-2	13	K	3	/E	22.0941414	0.0007	22.0941421	Err 0.1D-04	/E	-/E
296:	14	1	13	13	2	12	/A	22.0685375	0.0017	22.0685392	Err 0.1D-04	/A	-/A
297:	14	K	3	13	K	-2	/E	22.0669287	0.0012	22.0669300	Err 0.1D-04	/E	-/E
298:	14	2	13	13	2	12	/A	22.0772468	-0.0002	22.0772465	Err 0.1D-04	/A	-/A
299:	14	K	-2	13	K	-2	/E	22.0755549	0.0001	22.0755550	Err 0.1D-04	/E	-/E
300:	15	0	15	14	0	14	/A	22.0854273	-0.0011	22.0854262	Err 0.1D-04	/A	-/A
301:	15	K	0	14	K	0	/E	22.0849071	-0.0003	22.0849067	Err 0.1D-04	/E	-/E
302:	15	1	15	14	1	14	/A	22.0853272	0.0013	22.0853284	Err 0.1D-04	/A	-/A
303:	15	K	1	14	K	1	/E	22.0848080	0.0009	22.0848089	Err 0.1D-04	/E	-/E
304:	6	K	5	5	K	4	/E	22.9689708	0.0032	22.9689741	Err 0.1D-04	/E	-/E
305:	12	3	9	11	3	8	/A	22.5473714	-0.0020	22.5473694	Err 0.1D-04	/A	-/A
306:	12	K	-1	11	K	-1	/E	22.5403804	-0.0019	22.5403785	Err 0.1D-04	/E	-/E
307:	12	4	8	11	4	7	/A	22.7235472	-0.0007	22.7235465	Err 0.1D-04	/A	-/A
308:	12	K	-4	11	K	-4	/E	22.7020635	-0.0014	22.7020622	Err 0.1D-04	/E	-/E
309:	6	5	1	5	4	2	/A	23.0799465	-0.0005	23.0799461	Err 0.1D-04	/A	-/A
310:	6	5	2	5	4	1	/A	23.0748258	-0.0020	23.0748238	Err 0.1D-04	/A	-/A
311:	6	K	-5	5	K	-4	/E	23.1509032	0.0007	23.1509039	Err 0.1D-04	/E	-/E
312:	8	4	5	7	3	4	/A	23.0702201	0.0018	23.0702219	Err 0.1D-04	/A	-/A
313:	13	4	10	12	4	9	/A	23.0155405	-0.0008	23.0155397	Err 0.1D-04	/A	-/A
314:	13	K	4	12	K	4	/E	23.0225856	-0.0005	23.0225851	Err 0.1D-04	/E	-/E
315:	13	5	9	12	5	8	/A	23.4089825	0.0000	23.4089825	Err 0.1D-04	/A	-/A
316:	13	K	5	12	K	5	/E	23.4982290	---	---	---	/E	-/E
317:	13	6	8	12	6	7	/A	23.3625757	0.0009	23.3625766	Err 0.1D-04	/A	-/A
318:	13	K	6	12	K	6	/E	23.4064550	0.0002	23.4064552	Err 0.1D-04	/E	-/E
319:	13	6	7	12	6	6	/A	23.4449108	0.0023	23.4449131	Err 0.1D-04	/A	-/A
320:	13	K	-6	12	K	-6	/E	23.3982086	0.0006	23.3982092	Err 0.1D-04	/E	-/E
321:	13	7	7	12	7	6	/A	23.2267761	0.0011	23.2267772	Err 0.1D-04	/A	-/A
322:	13	K	7	12	K	7	/E	23.2324729	0.0015	23.2324743	Err 0.1D-04	/E	-/E
323:	13	7	6	12	7	5	/A	23.2324005	-0.0002	23.2324003	Err 0.1D-04	/A	-/A
324:	13	K	-7	12	K	-7	/E	23.2234695	-0.0005	23.2234690	Err 0.1D-04	/E	-/E
325:	13	8	6	12	8	5	/A	23.1246869	0.0010	23.1246879	Err 0.1D-04	/A	-/A
326:	13	K	8	12	K	8	/E	23.1261116	-0.0007	23.1261109	Err 0.1D-04	/E	-/E
327:	13	8	5	12	8	4	/A	23.1249235	0.0036	23.1249272	Err 0.1D-04	/A	-/A
328:	13	K	-8	12	K	-8	/E	23.1201149	-0.0013	23.1201135	Err 0.1D-04	/E	-/E
329:	13	9	5	12	9	4	/A	23.0553109	0.0025	23.0553134	Err 0.1D-04	/A	-/A
330:	13	K	9	12	K	9	/E	23.0557567	0.0023	23.0557590	Err 0.1D-04	/E	-/E
331:	13	9	4	12	9	3	/A	23.0553174	-0.0040	23.0553134	Err 0.1D-04	/A	-/A
332:	13	K	-9	12	K	-9	/E	23.0514192	0.0011	23.0514203	Err 0.1D-04	/E	-/E
333:	14	2	12	13	3	11	/A	23.2943579	0.0004	23.2943584	Err 0.1D-04	/A	-/A
334:	14	K	0	13	K	-3	/E	23.2935789	0.0024	23.2935813	Err 0.1D-04	/E	-/E

335:	14	3	12	13	3	11	/A	23.4699023	0.0005	23.4699029	Err 0.1D-04	/A	-/A
336:	14	K	-3	13	K	-3	/E	23.4675736	0.0011	23.4675747	Err 0.1D-04	/E	-/E
337:	13	K	-5	12	K	-5	/E	23.9451939	-0.0001	23.9451938	Err 0.1D-04	/E	-/E
338:	14	2	12	13	2	11	/A	23.6267326	-0.0008	23.6267317	Err 0.1D-04	/A	-/A
339:	14	K	0	13	K	0	/E	23.6231575	-0.0024	23.6231551	Err 0.1D-04	/E	-/E
340:	15	1	14	14	1	13	/A	23.5078500	-0.0016	23.5078484	Err 0.1D-04	/A	-/A
341:	15	K	3	14	K	3	/E	23.5060976	-0.0005	23.5060971	Err 0.1D-04	/E	-/E
342:	15	2	14	14	2	13	/A	23.5031177	0.0013	23.5031190	Err 0.1D-04	/A	-/A
343:	15	K	-2	14	K	-2	/E	23.5014088	-0.0061	23.5014028	Err 0.1D-04	/E	-/E
344:	13	3	10	12	3	9	/A	24.0909828	-0.0000	24.0909828	Err 0.1D-04	/A	-/A
345:	13	K	-1	12	K	-1	/E	24.0844462	-0.0008	24.0844453	Err 0.1D-04	/E	-/E
346:	13	5	8	12	5	7	/A	24.0363028	0.0006	24.0363034	Err 0.1D-04	/A	-/A
347:	13	4	9	12	4	8	/A	24.7561680	-0.0007	24.7561672	Err 0.1D-04	/A	-/A
348:	13	K	-2	12	K	-4	/E	24.7429756	-0.0009	24.7429747	Err 0.1D-04	/E	-/E
349:	14	4	11	13	4	10	/A	24.6232024	-0.0011	24.6232012	Err 0.1D-04	/A	-/A
350:	14	K	4	13	K	4	/E	24.6250403	-0.0009	24.6250394	Err 0.1D-04	/E	-/E
351:	14	8	7	13	8	6	/A	24.9602758	-0.0031	24.9602728	Err 0.1D-04	/A	-/A
352:	14	K	8	13	K	8	/E	24.9626398	-0.0006	24.9626392	Err 0.1D-04	/E	-/E
353:	14	8	6	13	8	5	/A	24.9610824	---	---	---	/A	-/A
354:	14	K	-8	13	K	-8	/E	24.9551370	-0.0024	24.9551345	Err 0.1D-04	/E	-/E
355:	15	3	13	14	3	12	/A	24.9171177	-0.0011	24.9171166	Err 0.1D-04	/A	-/A
356:	15	K	-3	14	K	-3	/E	24.9145021	-0.0005	24.9145016	Err 0.1D-04	/E	-/E
357:	16	1	15	15	1	14	/A	24.9302905	0.0002	24.9302907	Err 0.1D-04	/A	-/A
358:	16	K	3	15	K	3	/E	24.9285549	-0.0009	24.9285541	Err 0.1D-04	/E	-/E
359:	16	2	15	15	1	14	/A	24.9320811	-0.0004	24.9320806	Err 0.1D-04	/A	-/A
360:	16	K	-2	15	K	3	/E	24.9303269	---	---	---	/E	-/E
361:	16	1	15	15	2	14	/A	24.9263135	---	---	---	/A	-/A
362:	16	K	3	15	K	-2	/E	24.9246176	-0.0018	24.9246158	Err 0.1D-04	/E	-/E
363:	16	2	15	15	2	14	/A	24.9281041	-0.0010	24.9281031	Err 0.1D-04	/A	-/A
364:	16	K	-2	15	K	-2	/E	24.9263896	-0.0006	24.9263890	Err 0.1D-04	/E	-/E
365:	17	0	17	16	0	16	/A	24.9356656	0.0049	24.9356705	Err 0.1D-04	/A	-/A
366:	17	K	0	16	K	0	/E	24.9351562	0.0019	24.9351581	Err 0.1D-04	/E	-/E
367:	17	1	17	16	1	16	/A	24.9356480	-0.0003	24.9356477	Err 0.1D-04	/A	-/A
368:	17	K	1	16	K	1	/E	24.9351388	-0.0034	24.9351353	Err 0.1D-04	/E	-/E
369:	14	5	10	13	5	9	/A	25.1996414	0.0009	25.1996423	Err 0.1D-04	/A	-/A
370:	14	K	5	13	K	5	/E	25.2521793	0.0000	25.2521794	Err 0.1D-04	/E	-/E
371:	14	6	9	13	6	8	/A	25.2333257	0.0002	25.2333259	Err 0.1D-04	/A	-/A
372:	14	K	6	13	K	6	/E	25.3126496	0.0028	25.3126524	Err 0.1D-04	/E	-/E
373:	14	6	8	13	6	7	/A	25.4125275	---	---	---	/A	-/A
374:	14	K	-6	13	K	-6	/E	25.3304881	0.0010	25.3304891	Err 0.1D-04	/E	-/E
375:	14	7	8	13	7	7	/A	25.0868621	0.0023	25.0868643	Err 0.1D-04	/A	-/A
376:	14	K	7	13	K	7	/E	25.0985377	-0.0002	25.0985375	Err 0.1D-04	/E	-/E
377:	14	7	7	13	7	6	/A	25.1022368	0.0002	25.1022370	Err 0.1D-04	/A	-/A
378:	14	K	-7	13	K	-7	/E	25.0871963	-0.0041	25.0871922	Err 0.1D-04	/E	-/E
379:	14	5	9	13	5	8	/A	26.2046985	0.0006	26.2046991	Err 0.1D-04	/A	-/A
380:	14	K	-5	13	K	-5	/E	26.1498289	0.0027	26.1498316	Err 0.1D-04	/E	-/E
381:	15	4	12	14	4	11	/A	26.1804903	-0.0016	26.1804887	Err 0.1D-04	/A	-/A
382:	15	K	-4	14	K	4	/E	26.1796472	-0.0010	26.1796461	Err 0.1D-04	/E	-/E
383:	16	2	14	15	2	13	/A	26.3976732	0.0028	26.3976760	Err 0.1D-04	/A	-/A

384:	16	K	4	15	K	0	/E	26.3945022	0.0022	26.3945044	Err 0.1D-04	/E	-/E
385:	16		3	14	15	3	/A	26.3526038	0.0025	26.3526063	Err 0.1D-04	/A	-/A
386:	16	K	-3	15	K	-3	/E	26.3498309	-0.0007	26.3498303	Err 0.1D-04	/E	-/E
387:	17		1	16	16	1	/A	26.3537527	0.0016	26.3537544	Err 0.1D-04	/A	-/A
388:	17	K	3	16	K	3	/E	26.3520283	0.0005	26.3520288	Err 0.1D-04	/E	-/E
389:	17		2	16	16	2	/A	26.3527586	0.0011	26.3527597	Err 0.1D-04	/A	-/A
390:	17	K	-2	16	K	-2	/E	26.3510442	0.0019	26.3510461	Err 0.1D-04	/E	-/E
391:	18		0	18	17	0	/A	26.3608252	-0.0053	26.3608199	Err 0.1D-04	/A	-/A
392:	18	K	0	17	K	0	/E	26.3603210	-0.0052	26.3603158	Err 0.1D-04	/E	-/E
393:	18		1	18	17	1	/A	26.3608179	0.0020	26.3608199	Err 0.1D-04	/A	-/A
394:	18	K	1	17	K	1	/E	26.3603138	0.0020	26.3603158	Err 0.1D-04	/E	-/E
395:	15		3	12	14	3	/A	26.8180248	0.0032	26.8180280	Err 0.1D-04	/A	-/A
396:	15	K	-1	14	K	-1	/E	26.8119884	---	---	---	/E	-/E
397:	15		5	11	14	5	/A	26.9462102	-0.0006	26.9462095	Err 0.1D-04	/A	-/A
398:	15	K	5	14	K	5	/E	26.9714815	-0.0001	26.9714815	Err 0.1D-04	/E	-/E
399:	15		7	9	14	7	/A	26.9610298	0.0016	26.9610314	Err 0.1D-04	/A	-/A
400:	15	K	7	14	K	7	/E	26.9850644	---	---	---	/E	-/E
401:	15		6	10	14	6	/A	27.1000334	-0.0021	27.1000313	Err 0.1D-04	/A	-/A
402:	15	K	6	14	K	6	/E	27.2107900	---	---	---	/E	-/E

Maximum (obs-calc)/err in line 157 0.0000086

RMS deviations (MHz), B and V sorted

B V n splittings MHz

B V n abs. freq. MHz

1 1 386 0.001773 0.001838

Parameters and Errors

BJ	0.872410414	{ 0.000000051}
BK	1.396943013	{ 0.000001381}
B-	0.159782586	{ 0.000000049}
DJ	0.012986E-6	{ 0.000050E-6}
DJK	0.026530E-6	{ 0.000293E-6}
DK	0.278669E-6	{ 0.004536E-6}
dj	-0.004514E-6	{ 0.000039E-6}
dk	-0.000831E-6	{ 0.000021E-6}
mu_x	100.00000000	{ fixed }
mu_z	190.00000000	{ fixed }
\F	161.206976842	{ derived}
V1n	5716.057675	{ 5.859149}
\rho	0.012749205	{ derived}
\beta	0.258080616	{ derived}
\gamma	0.014901E-6	{ derived}
Dpi2J	-16.041203E-6	{ 0.239313E-6}
Dpi2K	0.000305322	{ 0.000006580}
Dpi2-	-23.457213E-6	{ 0.245412E-6}
F0	159.224956877	{ 0.166375860}
delta	0.525847143	{ 0.000079560}

Standard Deviation 0.001807 MHz

```

----- B = 1
Rotational Constants and Errors (in GHz)
  B_z      2.269353427    0.000001335
  B_x      1.032193000    0.000000098
  B_y      0.712627827    0.000000022
Ray's kappa -0.58944
F0(calc)   159.224956877  0.166375860
I_alpha    3.173994077    0.003316540
<(i,x) <(i,y) <(i,z)    59.8712    90.0000    30.1288
d<(i,x) d<(i,y) d<(i,z)  0.0046    0.0000    0.0046

Vin_1      2.280886 kj +/- 0.002338 kj          0.544767 kcal +/- 0.000558 kcal
          190.667134 cm +/- 0.1954 cm      s= 15.759058
...
...

```


Anhang B

B.1 Liste bereits erschienener Publikationen

Im Zuge der Doktorarbeit wurden bereits mehrere Artikel publiziert oder an Publikationen mitgewirkt, welche über das in dieser Arbeit exemplarisch analysierte MMA-Polymerisationssystem [68, 69] hinausgehen, jedoch dem Thema dieser Arbeit inhaltlich zuzuordnen sind. Hierzu gehören die Untersuchungen an den substituierten Toluolen 2,3-, 2,4-, und 3,4-Difluortoluol [60, 89, 90]. Neben der Analyse der internen Rotation in diesen Studien wurden außerdem r_s - und r_o -Struktur bestimmt. Die *ortho*-substituierten Toluole mit $V_3 = 211 \text{ cm}^{-1}$ sowie $V_3 = 234 \text{ cm}^{-1}$ weisen eine im Vergleich zum 3,4-Difluortoluol mit $V_3 = 32 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich höhere Barriere zur internen Rotation auf. Für 3,4-Difluortoluol führt die sehr geringe Barriere dazu, dass sich sehr große Aufspaltungen im Spektrum bemerkbar machen. Diese Aufspaltungen ließen sich mittels XIAM nicht mehr mit experimenteller Genauigkeit erfassen und eine Standardabweichung von 45 kHz verblieb.

Die Untersuchung von Pentafluoro-orthotellursäure TeF_5OH stellt einen Grenzfall der internen Rotation dar (siehe Kapitel 2.6). Dieses Projekt wurde im Zuge einer Masterarbeit [91] begonnen und lieferte Strukturparameter für eine Te(VI)-Verbindung in der Gasphase. Bis zur Untersuchung von TeF_5OH waren nur von zwei weiteren Te(VI)-Verbindungen präzise experimentelle Gasphasen-Strukturdaten bekannt, diese sind TeF_6 [92] und TeF_5Cl [93].

Weiterhin interessant sind die Beobachtungen an Benzanilid ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$) im Molekularstrahl, dieses wurde zunächst im Zuge einer Bachelorarbeit untersucht [94]. Mit 15 schweren Atomen weist Benzanilid ein schweres Atom mehr

auf als das Dimer des MMA. Im Mikrowellenspektrum machen sich nicht nur Aufspaltungen durch die Quadrupolkopplung des Stickstoffs bemerkbar sondern ebenfalls Aufspaltungen durch eine Tunnelbewegung entlang einer der Schwingungskordinaten, die zwei Enantiomere des Moleküls ineinander überführt. An dieser Tunnelbewegung ist ein ganzer Phenylring beteiligt; dies demonstriert, dass selbst wenn große Massen involviert sind, Tunnelbewegungen Enantiomere ineinander umwandeln können, wenn die Barriere schmal und niedrig genug ist. Die Aufspaltung der Schwingungsniveaus betrug 4.1 MHz. Nicht nur kovalente Verbindungen sind von Interesse. Für die Untersuchungen von dispersiven Wechselwirkungen bieten sich Studien an Komplexen an. Die Experimente am Formamid – CO₂ Komplex [95], sowie Dimethylsulfid – SO₂ Komplex [96] warfen hierfür wertvolle strukturelle Daten ab. Zu jeder der im Folgenden chronologisch absteigend aufgelisteten Publikationen findet sich im nachfolgenden Kapitel eine Reproduktion des Abdrucks.

- [95] S. Gao, D. A. Obenchain, J. Lei, G. Feng, S. Herbers, Q. Gou, und J.-U. Grabow „Tetrel Bond and Conformational Equilibria in the Formamide – CO₂ Complex: A Rotational Study“ *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, online verfügbar DOI:10.1039/C9CP00055K
- [90] K.P.R. Nair, S. Herbers, und J.-U. Grabow „Structure and methyl torsion of halogenated toluenes: Rotational spectrum of 3,4-difluorotoluene“ *J. Mol. Spectrosc.* 2019, **355**, 19-25, DOI:10.1016/j.jms.2018.11.007
- [96] D. A. Obenchain, L. Spada, S. Alessandrini, S. Rampino, S. Herbers, N. Tasinato, M. Mendolicchio, P. Kraus, J. Gauss, C. Puzzarini, J.-U. Grabow, und V. Barone „Unveiling the Sulfur–Sulfur Bridge: Accurate Structural and Energetic Characterization of a Homochalcogen Intermolecular Bond“ *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 15822-15826, DOI:10.1002/anie.201810637
- [69] S. Herbers, D. A. Obenchain, K. G. Lengsfeld, H. Kuper, J. A. Becker, und J.-U. Grabow „Thermal self polymerization investigated by microwave molecular spectroscopy – Rotational characterization of the methyl methacrylate dimer“ *J. Mol. Spectrosc.* 2018, **351**, 49-54, DOI:10.1016/j.jms.2018.07.007

- [97] S. Herbers, D. Wachsmuth, M. K. Jahn, und J.-U. Grabow „Transient chirality of anilides - The rotational spectrum of trans-benzanilide“ *J. Mol. Spectrosc.* 2018, **351**, 8-13, DOI:10.1016/j.jms.2018.07.003
- [60] K. P. R. Nair, S. Herbers, J.-U. Grabow, und A. Lesarri „Internal rotation in halogenated toluenes: Rotational spectrum of 2,3-difluorotoluene“ *J. Mol. Spectrosc.* 2018, **349**, 37-42, DOI:10.1016/j.jms.2018.04.007
- [46] S. Herbers, D. A. Obenchain, P. Kraus, D. Wachsmuth, und J.-U. Grabow „Blurring out hydrogen: The dynamical structure of teflic acid“ *J. Chem. Phys.* 2018, **148**, 194307, DOI:10.1063/1.5027487
- [89] K. P. R. Nair, S. Herbers, D. A. Obenchain, J.-U. Grabow, und A. Lesarri „The low internal rotation barriers of halogenated toluenes: Rotational spectrum of 2,4-difluorotoluene“ *J. Mol. Spectrosc.* 2018, **344**, 21-26, DOI:10.1016/j.jms.2017.10.003
- [68] S. Herbers, D. Wachsmuth, D. A. Obenchain, und J.-U. Grabow „Rotational characterization of methyl methacrylate: Internal dynamics and structure determination“ *J. Mol. Spectrosc.* 2018, **343**, 96-101, DOI:10.1016/j.jms.2017.10.006

B.2 Abdrucke bereits erschienener Publikationen

Urheberrechtsschutz

Die Verwendung von Gesamtausdrücken eigener Artikel in Doktorarbeiten ist von den Verlagen genehmigt.

PCCP

ARTICLE

Tetrel Bond and Conformational Equilibria in the Formamide – CO₂ Complex: A Rotational Study

 Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

 Shuang Gao,^{a,†} Daniel A. Obenchain,^{b,†} Juncheng Lei,^a Gang Feng,^{a*} Sven Herbers,^b Qian Gou,^{a*}
Jens-Uwe Grabow^{b*}

The rotational spectra of the complex formamide-CO₂ have been measured and assigned by pulsed jet Fourier transform microwave spectroscopy. Two isomers of the complex have been detected where C...O tetrel bond dominates the interactions, and either the N-H...O or the C-H...O forms a secondary linkage. Bader's quantum theory of atoms in molecules and Johnson's non-covalent interaction analyses were applied to unveil the intermolecular binding sites and energetic properties in the complex. Relative intensity measurements on a set of μ_a -type transitions allowed estimating the relative population of the observed two isomer as $N_i/N_{i+1} \approx 18/1$.

Introduction

The annual global emission of the greenhouse gas CO₂ has escalated dramatically during the last few decades, despite the widespread public concern on the risk of irreversible global warming. The urgent need for strategies to reduce global atmospheric concentrations of CO₂ has prompted actions from governments and industries worldwide. The CO₂ capture and storage (CCS) has been widely recognized as a crucial technology for decreasing the CO₂ emission, reducing its concentration in ambient air.^{1,2} A key to demanded capture abilities is the intrinsic strength of the non-covalent interactions between CO₂ and adsorbents. To understand the mechanics of the CO₂ capture, investigations of the interaction sites specifying the minimum-energy arrangements of the monomers forming a complex and revealing the intermolecular forces at play are crucial. For the purpose of a quantitative rather than just qualitative understanding, high resolution rotational spectroscopic studies combined with quantum chemical calculations provide an unrivalled ability to yield accurate descriptions of the inherent factors governing the structures and energetics of such non-covalent bonded complexes.

Plenty of rotational data is available for the nature of non-covalent interactions between CO₂ and partner molecules, free

from solvent or lattice effects. CO₂ links with HF³ or HCl⁴ through the C=O...H hydrogen bonds (HBs), forming almost linear configurations. Very differently, a C...Br tetrel bond (TB) is the dominating interaction between CO₂ and HBr⁵ resulting in a T-shaped configuration: CO₂ has an electrophilic region associated with a carbon atom which is ready to interact with the mildly nucleophilic region of the Br atom.⁶ A similar behavior is found in the complexes of CO₂ with SO₂,⁷ H₂O,⁸ H₂S,⁹ and some ethers including (CH₃)₂O,¹⁰ propylene oxide,¹¹ ethylene oxide and ethylene sulphide.¹² All these complexes share a T-shaped configuration, forming a C...X (X=S and O) TB. Complexes with nitrogenous compounds, including but not limited to HCN,^{13,14} N₂O,¹⁵ NH₃,¹⁶ and pyridine¹⁷ prefer to link the CO₂ via an C...N interaction.

Investigations on separation and capture of CO₂ from gas streams have unveiled that amines are the most suitable adsorbent for combustion based power plants.¹⁸⁻²² The introduction of other functional groups into amines may provide additional sites of non-covalent interactions with CO₂. Formamide (FM) is a simple molecule containing a carbonyl group in addition to the amide group, which makes it a good prototype for testing the adsorption capacity of adsorbent candidates with multiple functional groups. Beyond the rotational spectroscopic investigations of the FM monomer,²³ the literature on complexes of FM with formic acid,²⁴ water,^{25,26} and methanol²⁷ suggests that both the oxygen of the C=O group and the nitrogen of the -NH₂ group engage their lone pairs of electrons in attractive interactions with the electrophiles. Naturally, these interesting questions arise: Is there an C...N or C...O TB between CO₂ with FM? If competition between simultaneous interactions is subtle, which would be the primary over the secondary one? In this study the answers to these questions are provided, thereby revealing the interaction topologies and conformational equilibria of the complex FM-CO₂, investigated by means of pulsed jet Fourier transform microwave (FTMW)

^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Daxuecheng South Rd. 55, 401331, Chongqing, China. Email: qian.gou@cqu.edu.cn; fengg@cqu.edu.cn

^b Institut für Physikalische Chemie & Elektrochemie, Leibniz-Universität Hannover, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany. Email: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de

[†] These authors contributed equally to this work.

Electronic Supplementary Information (ESI) available: Tables of experimental transition frequencies of both observed isomers of FM-CO₂, tables of full geometries of both observed isomers with partial fitted r_0 structures and table of intensity measurements. See DOI: 10.1039/x0xx00000x

spectroscopy combined with quantum chemical calculations.

Methods

Experimental details

Rotational spectra were recorded using a high-resolution Fourier-transform microwave (FTMW)²⁸ spectrometer configured in a coaxially oriented beam-resonator arrangement (COBRA)²⁹ built at Leibniz-University Hannover (Germany). The spectrometer, covering the frequency range of 2 – 26.5 GHz, has been described in detail elsewhere.³⁰ About 1% CO₂ in helium at a stagnation pressure of 0.2 MPa is passed over the sample of FM at room temperature and supersonically expanded through a solenoid valve into the Fabry-Pérot type resonator. Due to the Doppler effect of the velocity equilibrated jet propagation along the resonator axis, each rotational transition is split into two very narrow component lines. The frequency is calculated from the arithmetic mean of the frequencies of the Doppler components. The accuracy of frequency measurements is better than 1 kHz and line separations of more than 5 kHz are resolvable.

Computational details

To aid the analysis of rotational spectra, geometry optimizations of the FM-CO₂ complex were performed by using the Gaussian16 suite of programs.³¹ Several levels of theory were chosen including B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p), B3LYP-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ, MP2/6-311++G(d,p), MP2/aug-cc-pVTZ, M06-2X/6-311++G(d,p), M06-2X/aug-cc-pVTZ, ωB97XD/6-311++G(d,p) and ωB97XD/aug-cc-pVTZ, to confirm the molecular structures and energy ordering. Harmonic frequency calculations at the same level were also carried out to confirm the predicted isomers to be real minima and provide the relative zero-point corrected energies (ΔE_0). The relative Gibbs free energies were calculated at ambient temperature of 298.15 K ($\Delta G_{298.15K}^0$).

In order to better understand the intermolecular interactions, quantum theory of atoms in molecules (QTAIM)³² and Johnson's non-covalent interaction (NCI) analysis³³ were applied by using the Multiwfn program.³⁴

Results and discussion

Theoretical calculations

Three stationary points (as shown in Fig. 1) were found on the potential energy surfaces at all performed levels of theory, which all give the same energy ordering. The theoretical rotational constants and relative energies of the three isomers, calculated at different levels of theory, are summarized in the ESI.†. The global minimum, isomer I, is stabilized by one N-H...O HB and one C...O TB, forming a six-membered ring. Isomer II is characterized by a C-H...O HB and a C...O TB resulting in a five-membered ring, which is somewhat higher in energy than isomer I. When CO₂ links with FM just through the single N-H...O HB, the local minimum-energy configuration, isomer III, lies at much higher energy.

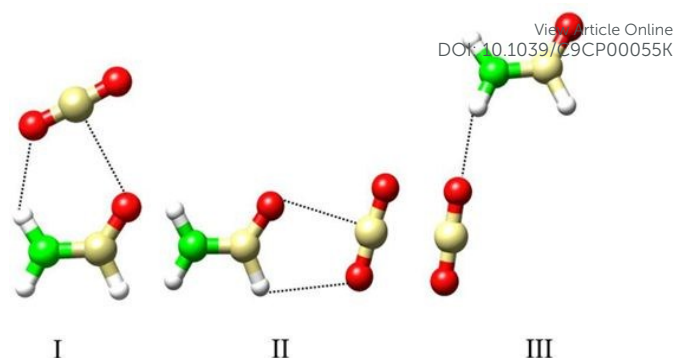


Fig. 1 Shapes of the three plausible isomers of FM-CO₂.

The B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) predicted relative energies, rotational and ¹⁴N nuclear quadrupole coupling constants, as well as electric dipole moment components of the three plausible isomers are summarized in Table 1. The evaluated zero-point dissociation energies inclusive of the basis set superposition error (BSSE) corrections,³⁵ E_D , are also reported. The values of planar moments of inertia $P_{cc} = \sum_i m_i r_i^2$ which account for the mass distribution perpendicular to the *ab*-inertial plane of the complex, have been calculated from rotational constants, i.e. $P_{cc} = h/[(16\pi^2) (-1/C+1/A+1/B)]$.

Table 1 B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) calculated spectroscopic parameters of the three isomers of the FM-CO₂ complex.

	I	II	III
$\Delta E_0/\text{cm}^{-1}$	0 ^a	271	819
$\Delta G_{298.15K}^0/\text{cm}^{-1}$	0	399	931
A/MHz^b	6975.1	10023.8	19862.0
B/MHz	1952.8	1481.9	778.1
C/MHz	1525.6	1291.0	753.1
χ_{aa}/MHz	1.99	2.19	1.86
$(\chi_{bb}\cdot\chi_{cc})/\text{MHz}$	6.24	6.39	5.47
$ \mu_a /\text{D}$	2.9	3.9	4.3
$ \mu_b /\text{D}$	2.7	2.0	1.5
$ \mu_c /\text{D}$	0.0	0.0	0.1
$P_{cc}/\text{u}\text{\AA}^2$	0.0	0.0	0.0
$E_D/\text{kJ mol}^{-1c}$	12.2	9.2	2.7

^a The absolute energy for the global minimum is -358.557254 E_h . ^b A , B , and C represent the rotational constants; μ_a , μ_b , and μ_c are the electric dipole moment components; P_{cc} is the planar moment of inertia; and χ_{aa} , χ_{bb} , and χ_{cc} are the diagonal elements of the ¹⁴N nuclear quadrupole coupling tensors. ^c The evaluated zero-point dissociation energies including the BSSE corrections.

Rotational spectra

Following the theoretical predictions, the preliminary spectral search was aimed at the *a*-type *R*-branch transitions of isomer I, which were predicted to be the most intense. Based on the ¹⁴N, exhibiting a nuclear spin $I = 1$, nuclear quadrupole hyperfine (nq-hfs) patterns, as shown in the left part of Fig. 2 for the $J_{K_a, K_c} = 5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ transition of isomer I, it was easy to assign *a*-type transitions with J_{lower} ranging from 1 to 7 and K_a up to 3. The measurements were then extended to 77 less intense *b*-type

transitions. No *c*-type transitions were observed, which is consistent with the planar configurations.

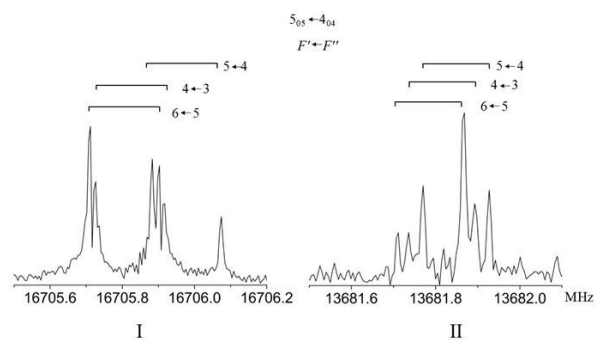


Fig. 2 Recorded $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$ rotational transitions of the two observed isomers of FM-CO₂, showing the hyperfine structures that originated from the ^{14}N ($I = 1$) nucleus coupling to the end-over-end rotation ($F = J + 1$) of the complexes. Each hfs component exhibits Doppler doubling.

Once the lines belonging to isomer I were removed from the spectrum, the remaining weaker rotational signals could easily be assigned to isomer II. In total, 63 *a*- and *b*-type transitions with the ^{14}N nq-hfs structure were measured for isomer II (see the right part of Fig. 2 for the transition $5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$).

All measured transition frequencies (ESI.†) were fitted with Pickett's SPFIT program,³⁶ employing the Hamiltonian:

$$H = H_R + H_{CD} + H_Q \quad (1)$$

where H_R represents the rigid rotational parts of the Hamiltonian. The centrifugal distortion contributions (using Watson's *S*-reduced Hamiltonian in the I' representation)³⁷ are represented by H_{CD} . H_Q is the operator associated with nuclear quadrupole interaction of the ^{14}N nuclear spin with the overall rotation. The obtained rotational, centrifugal distortion and nuclear quadrupole coupling constants are reported in the Table 2.

Table 2 Experimental spectroscopic constants of the observed two isomers of FM-CO₂ (*S*-reduction, I' representation).^a

	I	II
A/MHz	6926.137(1) ^b	9936.570(2)
B/MHz	1928.0018(2)	1468.5180(5)
C/MHz	1509.1883(2)	1280.3426(5)
χ_{aa}/MHz	1.626(5)	1.88(5)
$(\chi_{bb} - \chi_{cc})/\text{MHz}$	5.396(1)	5.242(4)
D_J/kHz	2.384(2)	1.374(3)
D_{JK}/kHz	0.57(2)	3.23(6)
D_K/kHz	23.4(2)	-
d_1/kHz	-0.60(1)	-0.203(4)
d_2/kHz	-0.069(1)	-0.019(4)
$P_{cc}/\text{u}\text{\AA}^2$	0.11	0.14
N^c	160	63
σ^d/kHz	2.2	2.9

^a D_J , D_{JK} , D_K , d_1 and d_2 are the asymmetric top quartic centrifugal distortion constants of Watson's *S* reduction Hamiltonian in the I' representation; P_{cc} is the planar inertia moment. ^b Errors in parenthesis are 1σ uncertainties expressed in units of the last digit. ^c Number of lines in the fit. ^d RMS error of the fit.

Conformational and Structural Information

View Article Online

DOI: 10.1039/C9CP00055K

The comparison of theoretical and experimental values of the spectroscopic parameters in Tables 1 (Table S1 in ESI.†) and 2 enables straightforward assignment of the observed spectra to isomers I and II, respectively. We can also draw some conclusion about the performance of the computational levels of theory used for the complex of FM-CO₂: Our experimental evidence indicates that the equilibrium rotational constants obtained using the B3LYP-D3(BJ) method are in good agreement with experimental vibrational ground state values for such kind of complex. In particular, the B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) predicted the rotational constants most reliably with the largest discrepancy being only $\sim 1\%$. The molecular geometries of the isomers observed are shown in Fig. 3 where the principal inertial axes and the atomic numbering are also given.

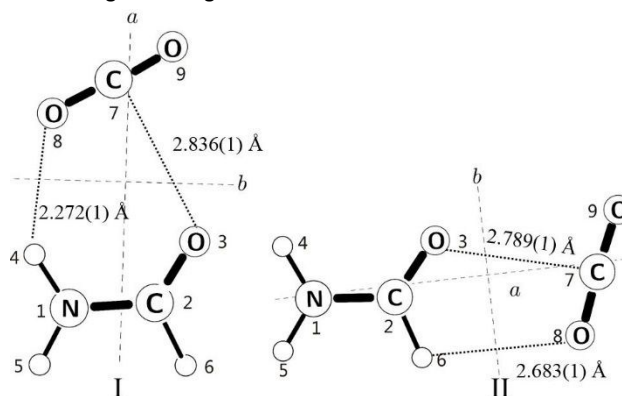


Fig. 3 Sketch of the observed isomers I and II of FM-CO₂ with principal axes and atom numbering.

The semi-experimental $r_{0,\text{semi-exp}}$ structures on the vibrational ground state ($\nu = 0$) of both isomers have been obtained based on theoretical geometries of the complex (equilibrium structure, r_e , available in ESI.†), from which it differs by the modifications of the parameters concerning the intermolecular internal coordinates only. Although the r_e and $r_{0,\text{semi-exp}}$ parameters are different by definition, the "mixed" structures of Tables S4 and S5 in the ESI.† have the merit of effectively providing effectively good values of all experimental rotational constants. With the $r_{0,\text{semi-exp}}$ values (Table 3, compared to the predicted r_e values) of the distances C7O3 and the angles $\angle \text{O8C7O3}$, the experimental rotational constants of both observed isomers can be well reproduced with the largest discrepancy of about 2 MHz only.

Table 3 Partial experimental ($r_{0,\text{semi-exp}}$) and theoretical (r_e) structural parameters of the two observed isomers.

	I		II	
	$r_{0,\text{semi-exp}}$	r_e	$r_{0,\text{semi-exp}}$	r_e
$R_{\text{C7O3}}/\text{\AA}$	2.836(1) ^a	2.809	2.789(1)	2.767
$\angle \text{O8C7O3}/\text{deg}$	90.22(1)	89.88	88.79(1)	88.15

^a Error in parentheses in units of the last digit.

The intermolecular coordinates within the r_0 structure of FM-CO₂ reveal the C...O distances of isomer I and isomer II to be 2.836(1) Å and 2.789(1) Å, respectively. It should be emphasized that the uncertainties of the intermolecular distances given here

are subject to the constraints used in the fit and to the fact, that vibrational effects are not treated explicitly. Realistically, the error margin might amount to as much as a few mÅ. However, the determined C...O distances are about 0.3 Å thus shorter than the sum of the Pauling van der Waals radii for a carbon atom and an oxygen atom (~3.1 Å).³⁸ These differences are far larger than even a conservative error estimation. This relatively short bond lengths indicate a fairly strong binding between the FM and the CO₂. Meanwhile, the secondary interactions, N-H...O or C-H...O HBs, also serve in pulling the monomers even closer.

Assuming that collisional transfer during the early stages of the supersonic expansion has frozen the entire vibrational populations to the respective ground states of each isomer, the information of conformational population prior to the jet expansion can be derived from the relative intensity of the rotational transitions.³⁹ Relative intensity measurements of several nearby μ_a -type transitions (ESI†) with helium as the carrier gas allowed estimating the relative population of the observed two isomers in the pulsed jet, as $N_I/N_{II} \approx 18/1$, which provides a lower limit for the relative Gibbs free energy of isomer II, $\Delta G^0 \approx 560(50) \text{ cm}^{-1}$, taking into account the possible collisional relaxation upon supersonic expansion.

Non-covalent interactions

The NCI isosurfaces of both observed isomers were visualized based on the electron density and its derivatives of the corresponding interactions, as graphically reported in the upper part of Figure 4. One can note that both isomers are stabilized by the C...O TBs. In addition, the N-H...O HB also contributes to the stability of isomer I, while the C-H...O interaction contributes to the stability of isomer II. Sterically, repulsive forces are acting between the carbon atom of CO₂ and that of FM.

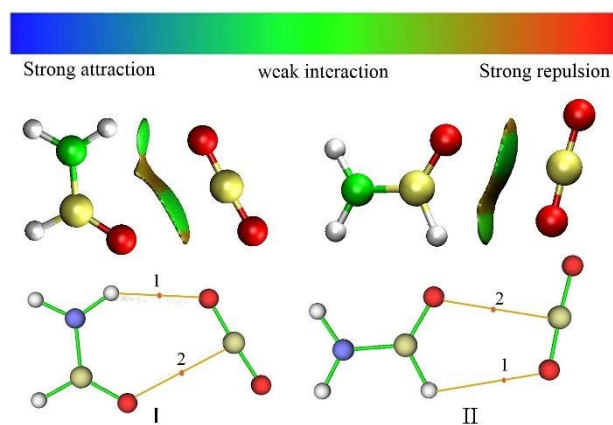


Fig. 4 NCI and QTAIM analyses of isomers I and II of FM-CO₂. The BCPs are indicated with orange dots. The bond paths are shown in orange lines.

Two bond critical points (BCPs) and corresponding bond paths, from the QTAIM analysis, of the non-covalent interactions contributing to the stability of isomers I and II are shown in the lower part of Fig. 4. The strengths of the non-covalent interactions were estimated according to:

$$E = 0.5 V(r) \quad (3)$$

in which $V(r)$ is the electron potential density at the corresponding

BCPs. Although E values based on $V(r)$ are known to be overestimated, the relative magnitudes nevertheless show the contributions of TBs and WHBs in both isomers (Table 4). The C...O TBs are the dominating interactions in both isomers with similar energies. The difference of binding energies between these two isomers is mainly attributed to the secondary interactions: the C-H...O HB of isomer II is 3.1 kJ mol⁻¹ weaker with respect to the N-H...O HB of isomer I. This can be reasoned with an N-H proton generally being more acidic than the C-H proton. The interactions energies in the complexes formed between CO₂ and molecules with the C=O group (formic acid and formaldehyde) are also evaluated with the reported geometries optimized at the B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) level of theory. One can note that, the TB is quite competitive with the HB. In the formic acid-CO₂ complex, the O-H...O HB is the dominating interaction due to the carboxylic -OH group being a strong proton donor, while the secondary C...O TB also contributes to its stability. On the contrary, when the N-H...O or C-H...O HBs are present, the C...O link dominates and becomes the characterizing interactions in the complexes formed between CO₂ with formaldehyde and formamide. Because the C...O distance in formaldehyde-CO₂, $R_{CO} = 3.17 \text{ Å}$, is comparable with the sum of the van der Waals radii of the involved atoms, $R_O + R_C = 3.1 \text{ Å}$,³⁸ it seems more proper to classify it as a van der Waals interaction rather than a tetrel bond.

Table 4 Corresponding energy values for all non-covalent interactions of CO₂ complexes using the QTAIM analyses based on B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(d,p) geometries.

	Interaction	Distance (Å)	E (kJ mol ⁻¹)	sum	Ref
FM-CO ₂ (I)	N-H...O	2.24	-9.9	-20.1	This work
	C...O	2.81	-10.2		
FM-CO ₂ (II)	C-H...O	2.65	-6.2	-17.6	
	C...O	2.77	-11.4		
Formic Acid-CO ₂	O-H...O	2.07	-15.5	-24.2	40
	C...O	2.87	-8.7		
Formaldehyde-CO ₂	C-H...O	2.66	-5.9	-15.4	41
	C...O	3.17	-9.5		

Conclusions

The non-covalent bonding complex formed between FM and CO₂ was investigated by pulsed jet Fourier transform microwave spectroscopy combined with quantum theoretical calculations. Two isomers have been observed in the supersonic jet, with their rotational spectra displaying the resolved ¹⁴N quadrupole coupling hyperfine structure. Unlike N₂O-CO₂,¹⁵ NH₃-CO₂¹⁶ and pyridine-CO₂¹⁷ characterized by a single C...N TB, the stabilization of both observed isomers is dominated by a primary C...O TB. Secondary N-H...O (for isomer I) or C-H...O (for isomer II) HBs also contribute to the interactions between the two moieties, forming a stable six or five-membered ring, respectively. The energy preference on isomer I over II is rationalized by relative intensity measurements, the pseudo diatomic dissociation energy, as well as QTAIM and NCI analyses.

Conflicts of interest

Authors declare that there are no conflicts of interest.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from: National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21703021); Foundation of 100 Young Chongqing University; Fundamental and Frontier Research Fund of Chongqing (Grant No. cstc2017jcyjAX0068 and No. cstc2018jcyjAX0050); Venture & Innovation Support Program for Chongqing Overseas Returns (Grant No. cx2018064); Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 106112017CDJQJ228807 and 2018CDQYHG0009); Alexander von Humboldt Foundation; the Land Niedersachsen and the DFG.

Notes and references

- J. C. M. Pires, F. G. Martins, M. C. M. Alvim-Ferraz, and M. Simões, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, **89**, 1446-1460.
- J. Gibbins, and H. Chalmers, *Energ. Policy*, 2008, **36**, 4317-4322.
- F. A. Baiocchi, T. A. Dixon, C. H. Joyner, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 6544-6549.
- R. S. Altman, M. D. Marshall, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 4344-4349.
- J. K. Rice, F. J. Lovas, G. T. Fraser, and R. D. Suenram, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 3877-3884.
- A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14884-14896.
- L. Sun, *Mol. Phys.*, 1996, **88**, 255-268.
- G. Columberg, A. Bauder, N. Heineking, W. Stahl, and J. Makarewicz, *Mol. Phys.*, 1998, **93**, 215-228.
- J. K. Rice, L. H. Coudert, K. Matsumura, R. D. Suenram, F. J. Lovas, W. Stahl, D. J. Pauley, and S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 6408-6419.
- J. J. Newby, R. A. Peebles, and S. A. Peebles, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 11234-11240.
- Y. Orita, Y. Kawashima, and E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.*, 2011, **268**, 78-84.
- Y. Kawashima, A. Sato, Y. Orita, and E. Hirota, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 1224-1236.
- K. R. Leopold, G. T. Fraser, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 1039-1046.
- T. D. Klots, R. S. Ruoff, and H. S. Gutows, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 4216-4221.
- H. O. Leung, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 3955-3961.
- G. T. Fraser, K. R. Leopold, and W. Klemperer, *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 2577-2584.
- J. L. Doran, B. Hon, and K. R. Leopold, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1019**, 191-195.
- A. B. Rao, and E. S. Rubin, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 4467-4475.
- X. M. Wu, Y. S. Yu, Z. Qin, and Z. X. Zhang, *Energy Procedia.*, 2014, **63**, 1339-1346.
- J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, 2008, **2**, 9-20.
- G. T. Rochelle, *Science*, 2009, **325**, 1652-1654. [View Article Online](#)
- H. Lepaumier, D. Picq, P. L. Carrette, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 9061-9067. DOI: 10.1039/C9CY00055K
- S. G. Kukolich and A. C. Nelson, *Chem. Phys. Lett.*, 1971, **11**, 383-384.
- A. M. Daly, B. A. Sargus, and S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 174304.
- S. Blanco, J. C. López, A. Lesarri, and J. L. Alonso, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 12111-12121.
- S. Blanco, P. Pinacho, and J. C. López, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 6060-6066.
- F. J. Lovas, R. D. Suenram, G. T. Fraser, C. W. Gillies, and J. Zozom, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 722-799.
- T. J. Balle, and W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.*, 1981, **52**, 33-45.
- J. U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**, 4072-4084.
- M. Schnell, D. Banser and J. U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 2111-2115.
- 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.
- R. F. W. Bader, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 893-928.
- (a) E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sanchez, J. Contreras-Garcia, A. J. Cohen, and W. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6498-6506; (b) T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580-592.
- T. Lu and F. Chen, *J. Comput. Chem.*, 2012, **33**, 580-592.
- S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.*, 1970, **19**, 553-566.
- H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **148**, 371-377.
- J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure Vol. 6* (Ed. J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, pp. 1-89.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca: Cornell Univ., 1960, 3rd ed.
- W. Caminati, J. U. Grabow, *Microwave spectroscopy: Molecular systems in Frontiers of molecular spectroscopy*, Ed. J. Lanne, Elsevier, Amsterdam, 2008, Chapter 15, pp. 455-552.
- A. Vigorito, Q. Gou, C. Calabrese, S. Melandri, A. Maris, and W. Caminati, *ChemPhysChem.*, 2015, **16**, 2961-2967.
- T. A. Blake, and S. E. Novic, *J. Mol. Spectrosc.*, 1992, **154**, 72-82.



Structure and methyl torsion of halogenated toluenes: Rotational spectrum of 3,4-difluorotoluene

K.P. Rajappan Nair^{a,b,*}, Sven Herbers^a, Jens-Uwe Grabow^a

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

^b Department of Atomic and Molecular Physics, Manipal Academy of Higher Education, Manipal 576104, India

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 September 2018

In revised form 10 October 2018

Accepted 12 November 2018

Available online 22 November 2018

Keywords:

3,4-Difluorotoluene

Internal rotation

Microwave spectroscopy

Molecular structure

ABSTRACT

The rotational spectrum of 3,4-difluorotoluene, final in the series of difluorotoluenes to be studied in the microwave region, has been investigated using Fourier transform microwave spectroscopy on a pulsed supersonic jet in the region 5–25 GHz. The tunneling splitting due to the methyl internal rotation in the ground torsional state could be unambiguously identified and the three-fold (V_3) potential barrier hindering the internal rotation of the methyl top was determined as $406.280(37)$ J mol⁻¹. The ground-state rotational constants for the parent and seven ¹³C isotopic species in natural abundance were determined with high accuracy. The electric dipole moment $\mu = 3.0396(51)$ D was obtained from Stark effect measurements. The structure of the C-atom frame was derived using the substitution (r_s) method. Supporting *ab initio* (B3LYP/MP2) calculations provided comparative values for the potential barrier and molecular parameters.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Microwave Rotational Spectroscopy is an unrivaled technique in the determination of potential barriers of internal rotation in molecules. Fourier Transform Microwave Spectroscopy with its sub-doppler resolution and sensitivity makes this method unparalleled among experimental techniques [1–5]. The structure and internal motions in toluene and substituted toluenes were subject of interest recently. The internal rotation in toluene was first studied by Rudolph et al. [6]. Toluene has a methyl group attached to a C_{2v} -symmetric planar benzene ring, such that the V_3 potential term vanishes due to symmetry and only a tiny V_6 potential barrier of $13.832068(3)$ cal/mol ($57.873372(13)$ J mol⁻¹) remains, determined from the splitting between the pairs of lines belonging to $|m| = 3n$ states (with n being positive integer) [6–12]. However, when substituents are introduced on toluene, the symmetry may reduce and a V_3 potential barrier appears. The barrier height may change considerably depending on the number and relative position of the substituent. We have recently studied a number of doubly fluorinated toluenes and determined the potential barrier and structure of these molecules [13–16]. Among the six doubly fluorinated toluenes, only 3,4-difluorotoluene (Fig. 1) has not been

studied yet and in this paper we report the potential barrier and structure of 3,4-difluorotoluene as studied by microwave rotational spectroscopy. The results are compared with *ab initio* calculations.

2. Experimental

There were no earlier microwave studies on 3,4-difluorotoluene. Hence the rotational constants of the molecule were estimated by *ab initio* calculations and the rotational transition frequencies were predicted from these constants. Commercial samples of 3,4-difluorotoluene obtained from Alfa-Aesar GmbH were used without further purification.

The spectra were taken on a pulsed supersonic jet Fourier transform microwave spectrometer in Hannover, using the coaxially oriented beam and resonator arrangement (COBRA) [17–20] described before. The principal advantage in the COBRA arrangement is the longer transit time of the molecular jet, which can also be exploited for very precise Stark effect experiments. In this experimental setup, rather than using external electrode plates, the spherical reflectors forming the resonator are utilized as high-voltage electrodes (Coaxially Aligned Electrodes for Stark effect Applied in Resonators, CAESAR [20]). In the experiment the direction of the electric Stark field is perpendicular to the polarized microwave field, leading exclusively to the $\Delta M_J = \pm 1$ transitions. The substance was kept in a small reservoir at the nozzle orifice,

* Corresponding author at: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Wilhelm-Gottfried-Leibniz-Universität Hannover, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany.

E-mail address: kpr.nair@pci.uni-hannover.de (K.P.R. Nair).

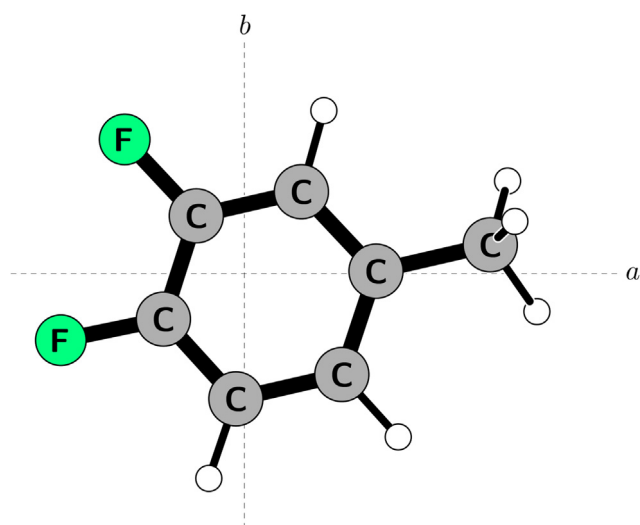


Fig. 1. Structure of 3,4-difluorotoluene in its principal axes system. Projection on to the a-b plane.

using neon or helium as carrier gas (stagnation pressures of 1 bar). The spectra were measured in the frequency range 5–25 GHz. All frequency measurements were referenced to a GPS-disciplined rubidium frequency standard and have an estimated uncertainty of <1 kHz. Lines separated less than ~5 kHz are not resolved. The adiabatic expansion simultaneously reduces the collisional as well as Doppler line width and the molecules experience a strong rovibrational cooling, populating only the lowest-lying rovibrational levels, and thus efficiently simplifying the observed spectrum. Indeed, it was comparatively easy to identify the rotational lines and assign quantum numbers as only the $v = 0$ state is significantly occupied. The rotational analysis was supplemented by the determination of the molecular electric dipole moments using the Stark effect.

Stark effect measurements in the $J = 1 \leftarrow 0$ rotational transitions of the OC^{36}S and ^{18}OCS isotopologues of OCS were used to calibrate the electric field strength in the cell using a dipole moment value of $\mu = 0.71519$ (3) D [21], as described in Ref [22].

3. Results

3.1. The spectrum

The lines were initially searched in the frequency region 10–20 GHz. As the predicted rotational constants from *ab initio* calculations were assumed to be reliable, the lines were searched in the neighborhood of their calculated positions and could easily be identified. However, in order to rationalize the spectrum some considerations should be given on the torsional fine structure. The internal rotation governed by a pure V_3 barrier splits the threefold degeneracy of the ground vibrational state ($v = 0$) in two (A, E) C_3 -symmetry components of which the lines of the A symmetry species follow an effective rigid rotor pattern. Hence, the A symmetry species were successfully fitted by an asymmetric rotor pattern for the parent and for its isotopologues. The potential barrier calculated from *ab initio* methods was helpful in identifying and assigning the E symmetry species of the parent molecule and of its isotopologues. An illustrative typical A-E torsional splitting is shown in Fig. 2.

The rotational lines measured and their assignments are given in the Supplementary Material (Tables S1–S8). For the fit of the internal rotation splitting we have used the program XIAM written by Hartwig and Dreizler [23].

The Hamiltonian for an asymmetric rotor exhibiting a symmetric internal rotor, e.g. CH_3 , can be written as

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

where the standard rigid frame-rigid top Hamiltonian is given by [23–26]

$$H_{\text{rr}} + H_{\text{ir}} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 + F\pi_\alpha^2 + V(\alpha) \quad (2)$$

which contains the rotational constants of the molecule (A, B, C) and the reduced rotational constant F of the methyl top. P_a, P_b and P_c are the components of the total angular momentum and refer to the principal inertia axes a, b and c . $\pi_\alpha = p_\alpha - \rho_a P_a - \rho_b P_b$ contains the angular momentum p_α of the methyl top with $\rho_g = \lambda_g I_g / I_g$ ($g = a, b$), I_α being the moment of inertia of the methyl top, I_g the components of principal moments of inertia of the molecule, and λ_g , the direction cosines between the internal rotation axis i and the respective inertial axes ($\lambda_a = \cos \delta$, $\lambda_b = \sin \delta$, $\delta = \angle(a, i)$; $\lambda_c = 0$ by symmetry). According to the threefold symmetry, the leading term of the hindering potential $V(\alpha)$ is written as

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

where α is the internal rotation angle of the methyl group relative to the frame. Generally higher order potential terms (V_6, V_9 etc.) cannot be determined from the $v = 0$ state alone and thus are normally neglected. The centrifugal distortion term H_{cd} in the Hamiltonian comprises standard fourth order terms for a semi-rigid rotor according to Watson's S-reduction [26]:

$$H_{\text{cd}} = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_a^2 - D_K P_a^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \quad (4)$$

H_{ird} gives the empirical internal rotation - overall rotation distortion operator in the principal axis system [23–26]

$$\begin{aligned} H_{\text{ird}} = & 2D_{\pi 2J} (p_\alpha - \rho P_r)^2 P^2 \\ & + D_{\pi 2K} [(p_\alpha - \rho P_r)^2 P_a^2 + P_a^2 (p_\alpha - \rho P_r)^2] \\ & + D_{\pi 2-} [(p_\alpha - \rho P_r)^2 (P_b^2 - P_c^2) + (P_b^2 - P_c^2) (p_\alpha - \rho P_r)^2] \\ & + D_{c3J} \cos(3\alpha) P^2 \end{aligned} \quad (5)$$

as used in the XIAM code with P_r being the angular momentum vector along the rho axis.

The spectral analysis was performed within the ‘‘Combined Axis Method’’ implemented in XIAM, as described in detail by Hartwig and Dreizler [23–26].

The A state transitions were first fitted by the standard Watson Hamiltonian [4,26] (S-reduction, I^r representation) and later the E state transitions were included using the internal rotation XIAM Hamiltonian. The least square fit provided the rotational and internal rotation parameters. The centrifugal distortion constants were kept fixed as from DFT calculations. The results for the parent molecule are given in Table 1. The complete list of rotational transitions is available as supplementary material [Tables S1–S8]. The obtained V_3 potential barrier amounts to 406.280 (37) J mol⁻¹ which equals 33.9623 (31) cm⁻¹, from a fit accounting for a V_6 contribution of -160.177 J mol⁻¹ taken from *ab initio* MP2 calculations. An independent fit of the line frequencies with V_3 alone ($V_6 = 0$) gives a value of 384.786 (39) J mol⁻¹ which equals 32.1655 (32) cm⁻¹. The results obtained from both fits are given in Table 1.

Transitions originating from ¹³C isotopologues of seven inequivalent substitution positions of the carbon skeleton have also been measured in natural abundance (1%). A total of 14–18 individual transitions have been measured for each mono-substituted

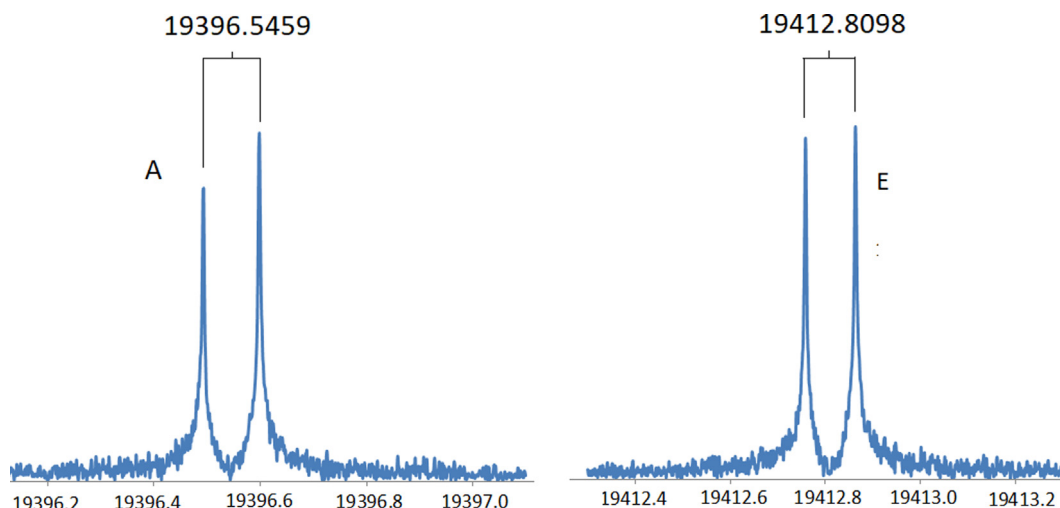


Fig. 2. Internal rotation splitting (A-E splitting) of the $9_{1,8} - 8_{1,7}$ rotational transition of 3,4-difluorotoluene $J'_{K^+,K^-} - J''_{K^+,K^-}$.

Table 1

Experimental and theoretical rotational parameters for the most abundant isotopologue (parent species) of 3,4-difluorotoluene. The rotational constants predicted from theory are equilibrium (eq) constants. Results of two different fits are given. One neglecting V_6 and one including V_6 fixed on the predicted MP2 value. $1-\sigma$ errors are given in parentheses. Also the standard deviations σ for both fits are provided. The number of transitions used in the fits is 88.

Molecular parameters	Experiment		Theory	
	Xiam fit V3	Xiam fit V3 + V6	MP2/6-311++g(2d,2p)	B3LYP/6-311++g(2d,2p)
A_0 (MHz)	3037.0606(39)	3036.8884(37)	3033.019 (eq)	3042.004 (eq)
B_0 (MHz)	1290.69274(83)	1290.69139(79)	1288.541 (eq)	1290.314 (eq)
C_0 (MHz)	910.87427(42)	910.87413(40)	909.422 (eq)	911.101 (eq)
D_J (kHz)	0.02437(fixed)	0.02437(fixed)	0.024329	0.02437
D_{JK} (kHz)	0.09202(fixed)	0.09202(fixed)	0.098364	0.09202
D_K (kHz)	0.43096(fixed)	0.43096(fixed)	0.426809	0.43096
d_1 (kHz)	-0.00755(fixed)	-0.00755(fixed)	-0.007635	-0.00755
d_2 (kHz)	-0.00056(fixed)	-0.00056(fixed)	-0.000710	-0.00056
D_{e3J} (MHz)	2.095(1 6 6)	2.387(1 6 3)		
$D_{\pi 2J}$ (MHz)	-0.217(20)	-0.240(19)		
$D_{\pi 2-}$ (kHz)	12.43(57)	11.92(55)		
V_3 (kJ mol ⁻¹)	0.384786(39)	0.406280(37)	0.366755	
V_6 (kJ mol ⁻¹)	-	-0.160177(fixed)	-0.160177	
V_3 (cm ⁻¹)	32.1655(32)	33.9623(31)	30.66	
V_6 (cm ⁻¹)	-	-13.3897(fixed)	-13.3897	
F_0 (GHz)	160.390(17)	159.537(16)		
δ (rad)	0.219237(16)	0.219197(16)		
σ (kHz)	47	45		
$ \mu_a $ (D)	2.9588(43)		2.947	3.043
$ \mu_b $ (D)	0.6962(27)		-0.671	0.675
$ \mu_c $ (D)	0.0		0.021	-0.007
$ \mu $ (D)	3.0396(51)		3.023	3.117

XIAM is used to determine the rotational constants and the torsional barrier.

QSTARK is used to fit the electric dipole moment (see text).

Table 2

Experimental rotational constants and angle δ between a-axis and internal rotation axis for all single substituted carbon isotopologues. All other parameters were fixed on parent values of the fit. $1-\sigma$ errors in parentheses. Standard deviation σ and the number of transitions N used in the fit are also given. Results are for the fits including only the V_3 term (XIAM fit V_3).

Species	A_0 /MHz	B_0 /MHz	C_0 /MHz	δ /deg	σ /kHz	N
Parent	3037.0606(39)	1290.69274(83)	910.87427(42)	12.561(1)	47	88
13C1	3037.117(18)	1281.4656(23)	906.27075(42)	12.547(2)	15	18
13C2	3016.959(11)	1288.9777(14)	908.20594(27)	12.400(1)	9	14
13C3	3027.2252(54)	1289.47323(69)	909.38173(13)	12.683(2)	5	16
13C4	3031.1821(95)	1287.1651(12)	908.58694(23)	12.415(2)	8	18
13C5	2990.960(42)	1290.6819(57)	906.67243(94)	12.509(4)	19	18
13C6	3007.213(27)	1285.585(58)	905.63437(89)	12.899(3)	21	17
13C7	3034.6794(51)	1258.80999(65)	894.67041(15)	12.262(2)	5	16

Table 3
Experimental rotational constants and angle δ between a-axis and internal rotation axis for all single substituted carbon isotopologues. All other parameters were fixed on parent values of the fit. $1-\sigma$ errors in parentheses. Standard deviation σ and the number of transitions N used in the fit are also given. Results are for the fits including the V_6 term from *ab initio* calculations (XIAM fit $V_3 + V_6$).

Species	A_0 /MHz	B_0 /MHz	C_0 /MHz	δ /deg	σ /kHz	N
Parent	3036.8884(37)	1290.69139(79)	910.87413(40)	12.559(1)	45	88
13C1	3036.949(19)	1281.4650(24)	906.27040(44)	12.545(2)	16	18
13C2	3016.791(13)	1288.9769(16)	908.20566(30)	12.398(1)	10	14
13C3	3027.0577(63)	1289.47236(81)	909.38140(15)	12.681(2)	6	16
13C4	3031.013(11)	1287.1643(14)	908.58665(27)	12.412(2)	9	18
13C5	2990.797(43)	1290.6819(58)	906.67207(96)	12.507(4)	20	18
13C6	3007.047(28)	1285.5857(61)	905.63403(93)	12.896(4)	22	17
13C7	3034.5136(66)	1258.81043(85)	894.66999(19)	12.259(2)	6	16

Table 4
Stark effect measurements on the rotational transitions of parent 3,4-difluorotoluene.

$J' - J''$	Electric field (V cm ⁻¹)	Obs. (MHz)	Calc.(MHz)	Obs.-Calc.(MHz)
$2_{0,3} - 1_{0,2} M_F - M_{F'} = 2-1$	0.0	4349.5932	4349.5927	0.0006
	16.8209	4349.6074	4349.6077	-0.0003
	33.5773	4349.6529	4349.6527	0.0003
	50.3336	4349.7270	4349.7275	-0.0005
$3_{0,3} - 2_{0,2} M_F - M_{F'} = 3-2$	0.0000	6395.5244	6395.5240	0.0004
	16.8209	6395.5296	6395.5304	-0.0008
	33.5773	6395.5500	6395.5497	0.0003
	50.3336	6395.5820	6395.5818	0.0002
	67.0900	6395.6266	6395.6268	-0.0002
	83.8463	6395.6842	6395.6846	-0.0004
	100.6027	6395.7558	6395.7552	0.0006
$4_{1,4} - 3_{0,3} M_F - M_{F'} = 4-3$	0.0000	9025.9674	9025.9676	-0.0002
	16.8209	9025.9663	9025.9663	0.0000
	33.5773	9025.9616	9025.9625	-0.0009
	50.3336	9025.9566	9025.9562	0.0004
	67.0900	9025.9486	9025.9474	0.0013
	83.8463	9025.9364	9025.9360	0.0004
	100.6027	9025.9211	9025.9221	-0.0009

$$|\mu_a| (D) = 2.9588(43), |\mu_b| (D) = 0.6962(27), |\mu_c| (D) = 0.0, |\mu| (D) = 3.0396(51)$$

Table 5
Atomic coordinates for the substitution (r_s) and *ab initio* (r_e) structures of 3,4-difluorotoluene (principal inertial system of the parent species; axes labeled as a, b, c ; all coordinates in Å).

	r_s			B3LYP/6-311++g(2d,2p)		
	a	b	c	a	b	c
C1	1.68187(63)	-0.051(23)	[0]	1.6879	-0.0313	0.0025
C2	0.7151(19)	-1.0628(14)	[0]	0.7309	-1.0506	0.0020
C3	-0.6062(19)	-0.7404(17)	[0]	-0.6151	-0.7420	0.0000
C4	-1.0367(13)	-0.5747(26)	[0]	-1.0396	0.5798	0.0009
C5	-0.023(66)	1.6070(10)	[0]	-0.1115	1.6015	0.0004
C6	1.24469(96)	1.2942(10)	[0]	1.2464	1.2914	0.0020
C7	3.15506(21)	-0.3716(25)	[0]	3.1580	-0.3683	0.0035

isotopologue. The experimental rotational constants of the ¹³C species are collected in Table 2 and 3 for both sets of fits with V_3 and V_6 or V_3 alone. For the minor isotopologues all parameters except the rotational constants and the angle δ were kept at the respective values of the parent species.

3.2. Electric dipole moment

The electric dipole moment components of the molecule were evaluated using the Stark effect. For this analysis, we limit the measurements to low- J transitions, which reduced the number of spatial (M_J) components and thus removed blending. Transitions involving low- J values are also especially valuable when using coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied resonators (CAESAR), since the selection rule $\Delta M_J = \pm 1$ gives rise to a larger (approximately doubled) number of M_J components compared to

the common parallel plate arrangement where $\Delta M_J = 0$ transitions are usually observed. In order to determine the dipole moment we selected the set of rotational transitions and electric fields given in the Table 4. A fit of several A species transitions, each of them measured at different E -fields, was done with the program QSTAR by Kisiel [27], and yielded a total dipole moment of $|\mu| = 3.0396(51) D$ for 3,4-difluorotoluene.

3.3. Molecular structure

The molecular structure of the title compound was derived from all isotopic data. The rotational constants obtained for seven ¹³C isotopologues, substituted at all six ring positions and in the methyl group, which are collected in Table 2, were used to obtain the r_s and r_0 structures.

Table 6

Experimental substitution structure r_s from the program KRA, semi experimental r_0 structure from STRFIT and predicted equilibrium structure r_e . The determination of r_0 and r_s were each carried out twice, once based on the rotational constants provided from the XIAM fits including V3 and V6 and once based on the fits including only V3. Bond lengths r in Angstrom, angles A in degree. Dihedral angles for r_0 are fixed on predicted r_e values. A total of 7 structural parameters were used in the r_0 fits, reproducing the experimental rotational constants with a maximum deviation of 250 kHz in A of 13C6.

Parameter	$r_{0,STRFIT}$ V3	$r_{0,STRFIT}$ V3 + V6	r_s,KRA V3	r_s,KRA V3 + V6	r_e B3LYP/6311++g(2d,2p)
r_{C2-C1}	1.3991(17) ^a	1.3991(17) ^a	1.404(9)	1.409(12)	1.3982
r_{C3-C2}	1.3819(17) ^a	1.3819(17) ^a	1.3685(4)	1.3683(5)	1.3809
r_{C4-C3}	1.3892(17) ^a	1.3892(17) ^a	1.3770(5)	1.3774(6)	1.3883
r_{C5-C4}	1.3813(17) ^a	1.3813(17) ^a	1.425(10)	1.427(11)	1.3804
r_{C6-C5}	1.3938(17) ^a	1.3938(17) ^a	1.339(16)	1.336(16)	1.3929
r_{C6-C1}	1.3953(derived)	1.3953(derived)	1.396(14)	1.391(15)	1.3944
r_{C7-C1}	1.5069(17)	1.5069(17)	1.510(3)	1.512(4)	1.5082
r_{H-C2}	1.0843(9) ^b	1.0859(9) ^b			1.0815
r_{H-C5}	1.0832(9) ^b	1.0848(9) ^b			1.0804
r_{H-C6}	1.0841(9) ^b	1.0857(9) ^b			1.0813
r_{H11-C7}	1.0937(9) ^b	1.0953(9) ^b			1.0909
r_{H12-C7}	1.0943(9) ^b	1.0960(9) ^b			1.0916
r_{H13-C7}	1.0913(9) ^b	1.0929(9) ^b			1.0885
r_{F-C3}	1.3448(42) ^c	1.3446(42) ^c			1.3461
r_{F-C4}	1.3450(42) ^c	1.3448(42) ^c			1.3464
A_{C1C2C3}	120.28(fixed)	120.28(fixed)	119.7(7)	119.5(9)	120.28
A_{C2C3C4}	120.72(fixed)	120.72(fixed)	121.62(7)	121.61(7)	120.72
A_{C3C4C5}	119.94(fixed)	119.94(fixed)	118.4(8)	118.3(8)	119.94
A_{C4C5C6}	119.39(fixed)	119.39(fixed)	120(1)	120(1)	119.39
A_{C5C6C1}	121.32(derived)	121.32(derived)	122(2)	121(2)	121.32
A_{C6C1C2}	118.35(derived)	118.35(derived)	118(1)	119(1)	118.35
A_{C7C1C6}	121.27(22)	121.27(22)	121(1)	121(1)	121.37
A_{HC2C1}	121.30(fixed)	121.30(fixed)			121.30
A_{HC5C4}	119.04(fixed)	119.04(fixed)			119.04
A_{HC6C5}	119.07(fixed)	119.07(fixed)			119.07
$A_{H11C7C1}$	111.32(fixed)	111.32(fixed)			111.32
$A_{H12C7C1}$	111.22(fixed)	111.22(fixed)			111.22
$A_{H13C7C1}$	111.14(fixed)	111.14(fixed)			111.14
A_{FC3C2}	119.75(18)	119.76(18)			120.11
A_{FC4C3}	119.13(22)	119.13(22)			119.42

^{a,b,c} fixed at differences between B3LYP/6311++g(2d,2p) equilibrium structure values.

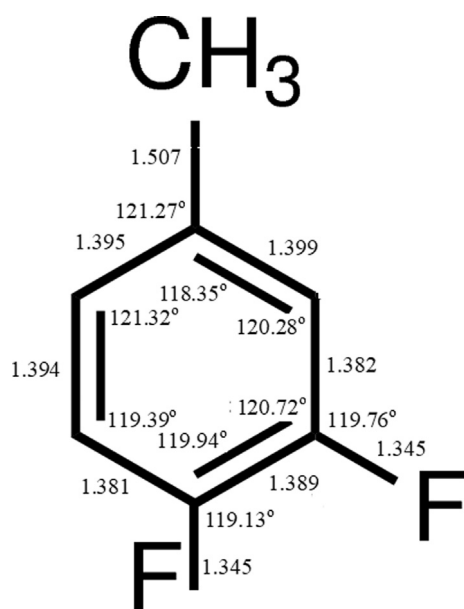


Fig. 3. Semi-experimental r_0 structure (bond lengths and bond angles) of 3,4-difluorotoluene.

The position of each substituted carbon atom was first calculated using the substitution method (r_s) of Kraitchman, which provides the absolute atomic coordinates in the principal axis system [28–30]. This approach exploits the differences in the moments of inertia upon isotopic substitution, thereby also achieving a partial cancellation of the zero-point vibrational contributions to the

ground-state moments of inertia. The resulting atomic coordinates are compared with the *ab initio* data in Table 5. The derived bond lengths and valence angles are collected in Table 6. We also provide a semi-experimental r_0 structure determined with the program STRFIT [31], in which several parameters were fixed to values from the B3LYP/6-311++g(2d,2p) geometry optimization. The dihedral angles in the B3LYP/6-311++g(2d,2p) optimized structure are in general not 180° or 0° (no Cs symmetry), and were used as fixed values in the r_0 fit. Fixing the Dihedrals to 0 or 180° (or for two of the hydrogens + -120) does not significantly change the structure (changes in angle < 0.1°, in bond lengths < 0.001 Å) except for the hydrogen related bond lengths, which increase by 0.005 Å. Hydrogen related coordinates cannot be expected to be well determined, since no deuterated species were measured. Also it should be highlighted here, that r_0 and r_s structures are not directly comparable to equilibrium r_e structures, since they are influenced by vibrational effects. These vibrational effects as well as the assumption that the r_s/r_0 structure is the same for each isotopologue cause errors like imaginary coordinates in the r_s structure. The derived bond lengths and valence angles are collected in Table 6, together with the theoretical equilibrium (r_e) *ab initio* values. The structure of 3,4-difluorotoluene is depicted in Fig. 3.

3.4. Theoretical predictions

To support this work, we used several computational models. *Ab initio* calculations are available for other dihalogenated toluenes [13–16], but there were no data on 3,4-difluorotoluene. We carried out calculations for this molecule with the GAUSSIAN09 package [32] and the split-valence triple-zeta basis set 6-311++G(2d,2p), previously used in the analysis of other difluorotoluenes (13–16),

Table 7
Comparison of V_3 potential in some halogenated toluene.

Molecule	V_3 Potential			References
	J mol^{-1}	Cal/mol	cm^{-1}	
2,3 difluorotoluene	2518.70 (14)	601.566 (34)	210.546(12)	[16]
2,4 difluorotoluene	2801.44 (82)	669.56 (20)	234.18 (68)	[15]
2,5 difluorotoluene	2580(12)	616.1 (2.8)	215.67(1.0)	[14]
3,4 difluorotoluene	406.280(37)	97.10(1)	33.9623(31)	present
o-fluorotoluene	2716.7	649.3	227.10	[8,41,42]
m-fluorotoluene	189.5	45.3	15.84	[9]
o-chlorotoluene	6146(32)	1468.93	514(3)	[43,44]

Table 8
Comparison of V_6 potential in some halogenated toluene.

Molecule	V_6 Potential			References
	J mol^{-1}	Cal/mol	cm^{-1}	
2,6 difluorotoluene	148.72(24)	35.54(6)	12.43(1)	[13]
3,5 difluorotoluene	85.6(1.0)	20.45(24)	7.15(9)	[13]
p-fluorotoluene	57.777(76)	13.81(2)	4.830(6)	[7,38]
p-chlorotoluene	58.28(17)	13.93(4)	4.87(2)	[39,40]
Toluene	57.87337(1)	13.832068(3)	4.8378349(8)	[6,12]

allowing for a direct comparison. The calculations were performed using the Kohn-Sham density functional theory [33] employing Becke's three parameter hybrid exchange functional [34] and the Lee-Yang-Parr correlation functional [35] (B3LYP), which is assumed to be adequate for our purposes [36]. For comparison, those calculations were replicated using the second order Møller-Plesset perturbation method (MP2) [37]. The agreement of the rotational parameters with the experimental constants is quite satisfactory and the isotopic dependence is well reproduced. Following a vibrational frequency calculation in the harmonic approximation we additionally calculated the quartic centrifugal distortion coefficients. Finally, we have also calculated the torsional barrier at the MP2/6-311++G(2d,2p) level of theory. The observed barrier $V_3(\text{exp}) = 406.280 (37) \text{ J mol}^{-1}$ is reasonably well reproduced by the *ab initio* calculations, which predict a barrier $V_3(\text{theor}) = 366.755 \text{ J mol}^{-1}$. The computational results are included in Table 1.

4. Conclusion/Discussion

3,4-difluorotoluene, the last of the series in difluorotoluene has been studied by microwave spectroscopy. The rotational spectra of the parent molecule and all seven ^{13}C isotopologues in natural abundance have been studied. Each rotational line is split into two components arising from internal rotation of the CH_3 group and the torsional doublings have been analysed to get the threefold potential barrier that is hindering the methyl group internal rotation. The experiment was conducted in a jet expansion, allowing the detection of the lowest-lying torsional sub-states of the ground vibrational state. Stark effect measurements yielded the dipole moments, which agree well with the *ab initio* calculations. Structural information, such as bond length and valence angles, could be determined from the r_s structure. The r_0 structure has also been derived by fitting 24 rotational constants from the parent and seven isotopologues. The main objectives of this work, including the rotational assignment of the title compound, the determination of molecular structure, the calculation of the electric dipole moment, and the comparison of the internal rotation potential barrier with that of toluene, are accomplished, both experimentally and theoretically. Comparisons are now available for the

experimental and theoretical predictions of the most relevant molecular properties of 3,4-difluorotoluene, shown in Tables 5 and 6 (structure) and Table 1 (rotational parameters and barrier to internal rotation). The *ab initio* predictions allow for a reasonable description of the rotational parameters (relative deviations below ca. 2% for the rotational constants). Although the barrier to internal rotation is very small, the MP2 prediction is in rather good agreement with the experimental value with a relative deviation of about 6% for the fit including V_3 and the V_6 value fixed at *ab initio* calculation. Comparisons of the barrier to internal rotation in toluene as well as mono and disubstituted halotoluenes are instructive. A comparison of available experimental data shows that *para*-monosubstituted fluoro- and chlorotoluenes [7,38–40] have barriers very similar to toluene (0.0577 and 0.0583 vs 0.05787 kJ mol^{-1} , respectively). This suggests that there is a small effect of the substituents in the *para* position on the bonding characteristics of the methyl group of toluene. Conversely, the introduction of two symmetric electronegative substituents in *meta* or *ortho* positions considerably increases the internal rotation barrier to 0.085 and 0.148 kJ mol^{-1} , in *meta* and *ortho* respectively [6] reflecting a larger influence in the molecular orbital distribution of the halotoluenes. Also in monosubstituted toluenes, the potential barrier V_3 are significantly higher in *ortho* substituents than in those with *meta* substituents. A comparison of all mono and doubly halogen substituted toluenes are given in Tables 7 and 8.

The investigation of internal rotation barriers in substituted toluenes will increase the empirical data required to provide a general view of the effects affecting intramolecular dynamics in these kinds of molecules.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Land Niedersachsen and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2018.11.007>.

References

- [1] D.G. Lister, J.N. MacDonald, N.L. Owen, *Internal Rotation and Inversion: An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- [2] J.-U. Grabow, W. Caminati, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009 (Chapter 14).
- [3] W. Caminati, J.-U. Grabow, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009 (Chapter 15).
- [4] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.
- [5] I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* 260 (2010) 1–18.
- [6] H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 940–944.
- [7] H.D. Rudolph, H. Seiler, *Z. Naturforsch.* 20a (1965) 1682–1686.
- [8] D. Schwoch, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 57 (1975) 47–74.
- [9] H.D. Rudolph, A. Trinkaus, *Z. Naturforsch.* 23a (1968) 68–76.
- [10] H.D. Rudolph, K. Walzer, I. Krutzik, *J. Mol. Spectrosc.* 47 (1973) 314–339.
- [11] W.A. Kreiner, B.T. Tan, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 48 (1973) 86–99.
- [12] Vadim Ilyushin, Zbigniew Kisiel, Lech Pszczolkowski, Heinrich Maeder, Jon T. Hougen, *J. Mol. Spect.* 259 (2010) 26–38.
- [13] K.P. Rajappan Nair, Michaela K. Jahn, Alberto Lesarri, Vadim V. Ilyushin, Jens-Uwe Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 26463–26470.
- [14] K.P. Rajappan Nair, Dennis Wachsmuth, Jens-Uwe Grabow, Alberto Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 337 (2017) 46–50.
- [15] K.P. Rajappan Nair, Sven Herbers, Dan A. Obenchain, J.-U. Grabow, A. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 344 (2018) 21–26.
- [16] K.P. Rajappan Nair, Sven Herbers, J.-U. Grabow, A. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 349 (2018) 37–42.
- [17] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A. Phys. Sci.* 45a (1990) 1043–1044.
- [18] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084.
- [19] J.-U. Grabow, *Habilitationschrift, Hannover University*, 1994.
- [20] M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 2111–2115.
- [21] J.M.L.J. Reinarts, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 346–351.
- [22] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B.A. Pietrewicz, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 523–530.
- [23] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 51a (1996) 923–932.
- [24] H. Dreizler, *Fortsch. Chem. Forsch.* 10 (1968) 59–155.
- [25] N. Hansen, H. Mäder, T. Bruhn, *Molec. Phys.* 97 (1999) 587–595.
- [26] *Vibrational Spectra and Structure* 6 (1997) 1–89.
- [27] Z. Kisiel, B.A. Pietrewicz, F.W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6970–6978.
- [28] J. Demaison, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 215 (2002) 78–84.
- [29] J. Kraitchman, Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data, *Am. J. Phys.* 21 (1953) 17–24.
- [30] Z. Kisiel, *Spectroscopy from space*, Kluwer Academic Publishers, 2001, pp. 91–106.
- [31] Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.* 218 (2003) 58–67.
- [32] Gaussian 09, Revision A.02, 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. 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. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [33] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1138.
- [34] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [35] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Paar, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [36] C.W. Bauschlicher, A. Ricca, H. Patridge, S.R. Langhoff, in: *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, 1997, pp. 165–227.
- [37] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [38] J. Rottstegge, H. Hartwig, H. Dreizler, *J. Mol. Struct.* 478 (1999) 37–47.
- [39] G.E. Heberich, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 761–764.
- [40] V. Alvin Schubert, David Schmitz, Melanie Schnell, *Mol. Phys.* 111 (2013) 2189–2197.
- [41] J. Susskind, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2492–2501.
- [42] S. Jacobsen, U. Andersen, H. Mäder, *Struct. Chem.* 14 (2003) 217–225.
- [43] K.P.R. Nair, K. Epple, *Chem. Phys. Lett* 166 (1990) 146–152.
- [44] K.P. Rajappan Nair, Jean Demaison, G. Włodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 237 (2006) 137–142.

Unveiling the Sulfur–Sulfur Bridge: Accurate Structural and Energetic Characterization of a Homochalcogen Intermolecular Bond

Daniel A. Obenchain⁺, Lorenzo Spada⁺, Silvia Alessandrini, Sergio Rampino, Sven Herbers, Nicola Tasinato, Marco Mendolicchio, Peter Kraus, Jürgen Gauss, Cristina Puzzarini, Jens-Uwe Grabow,^{*} and Vincenzo Barone^{*}

Abstract: By combining rotational spectroscopy in supersonic expansion with the capability of state-of-the-art quantum-chemical computations in accurately determining structural and energetic properties, the genuine nature of a sulfur–sulfur chalcogen bond between dimethyl sulfide and sulfur dioxide has been unveiled in a gas-jet environment free from collision, solvent and matrix perturbations. A SAPT analysis pointed out that electrostatic S⋯S interactions play the dominant role in determining the stability of the complex, largely overcoming dispersion and C–H⋯O hydrogen-bond contributions. Indeed, in agreement with the analysis of the quadrupole-coupling constants and of the methyl internal rotation barrier, the NBO and NOCV/CD approaches show a marked charge transfer between the sulfur atoms. Based on the assignment of the rotational spectra for 7 isotopologues, an accurate semi-experimental equilibrium structure for the heavy-atom backbone of the molecular complex has been determined, which is characterized by a S⋯S distance (2.947(3) Å) well below the sum of van der Waals radii.

Among chemical elements, sulfur is widespread in nature, and in particular in biologically active natural products,^[1] where it strongly affects molecular recognition mechanisms.^[1,2] As a consequence, the effect of substitution of oxygen by sulfur on many properties is of particular relevance in biochemistry^[3] and chemical reactivity.^[4] Therefore, the

investigation of the changes occurring in structural,^[5] chemical-physical^[6] and spectroscopic properties^[7] upon such substitution is of much general interest.

In parallel, non-covalent chalcogen-bond interactions have attracted much attention because of the fundamental role they play in different fields such as catalysis,^[8] drug design,^[1] self-assembly processes,^[9] and crystal packing.^[10] Understanding the mechanisms at the basis of these technological processes requires the characterization of the directionality, strength, and nature of such interactions^[11] as well as a comprehensive analysis of their competition with other non-covalent bonds, also taking into account the tuning of these properties by different environments. In this respect, in analogy to the halogen bond^[12] the sulfur atom can act either as a chalcogen bond donor (due to a σ -^[13,14] or π -hole^[13,15] on sulfur) or as acceptor (because of a lone-pair on sulfur, as in thioethers^[14]).

To summarize, the variety of sulfur compounds found in nature as well as the dual role that sulfur can play, call for a comprehensive analysis and characterization of the sulfur⋯sulfur noncovalent chalcogen interactions. A step forward in this direction requires, in addition to the elucidation of the contributions stabilizing the interaction, the accurate knowledge of the structural parameters involved in such a linkage. Dimethyl sulfide (DMS) is a good candidate because the lack of SH bonds avoids any competition between putative chalcogen and hydrogen bonds nearby the same sulfur atom. At the same time, the negatively charged sulfur atom of DMS should lead to a stabilizing electrostatic interaction with the strongly positive sulfur atom of sulfur dioxide (SO₂). The DMS–SO₂ complex has thus been studied by combining rotational spectroscopy in supersonic expansion and state-of-art quantum-chemical (QC) calculations, thus relying on their capability to unveil the genuine nature of non-covalent interactions in an environment free from solvation, matrix, and crystal-packing effects.

As a starting point, a full geometry optimization was performed by means of the so-called “cheap” composite scheme defined in Ref. [16], in which the CCSD(T)/cc-pVTZ^[17,18] geometrical parameters are improved by means of an extrapolation to the complete basis set (CBS) limit and by the inclusion of the core-valence (CV) contribution, both at the MP2 level.^[19] This optimized geometry (hereafter referred to as “cheap”) straightforwardly provided the equilibrium rotational constants (B_e), which were then corrected for vibrational effects^[20] obtained at the B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-dH level^[21,22] in order to obtain the vibrational ground-state rotational constants (B_0 , see

[*] Dr. D. A. Obenchain,^[†] S. Herbers, Dr. P. Kraus, Prof. Dr. J. U. Grabow
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
Leibniz Universität Hannover
Callinstraße 3A, 30167 Hannover (Germany)
E-mail: jens-uwe.grabow@pci.uni-hannover.de

Dr. L. Spada,^[†] Prof. Dr. C. Puzzarini
Dipartimento di Chimica “Giacomo Ciamician”
Università di Bologna
Via Selmi 2, 40126 Bologna (Italy)

Dr. L. Spada,^[†] S. Alessandrini, Dr. S. Rampino, Dr. N. Tasinato,
M. Mendolicchio, Prof. Dr. V. Barone
Scuola Normale Superiore
Piazza dei Cavalieri 7, 56126 Pisa (Italy)
E-mail: vincenzo.barone@sns.it

Prof. Dr. J. Gauss
Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Germany)

[†] These authors contributed equally to this work.

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/anie.201810637>.

Table 1). The B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H cubic and semi-diagonal quartic constants were also used to derive the centrifugal-distortion parameters by means of Watson *S*-reduced Hamiltonian^[23] in the framework of second-order vibrational perturbation theory (VPT2).^[24] A full account of the computational details together with the corresponding results is given in the Supporting Information (SI).

Table 1: Rotational constants^[a] of the SO₂...S(CH₃)₂ isotopologues.

	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)
SO ₂ ...S(CH ₃) ₂	3478.40 ^[b]	1504.90 ^[b]	1219.79 ^[b]
³⁴ SO ₂ ...S(CH ₃) ₂	3490.1920(16)	1497.76387(44)	1216.39695(35)
SO ₂ ... ³⁴ S(CH ₃) ₂	3484.0255(41)	1477.70534(28)	1203.85113(20)
SO ₂ ... ³³ S(CH ₃) ₂	3473.9912(39)	1475.64069(27)	1203.70117(19)
SO ₂ ... ³³ S(CH ₃) ₂	3481.9380(90)	1486.51807(47)	1209.96356(26)
³³ SO ₂ ...S(CH ₃) ₂	3487.028(10)	1487.57426(31)	1210.03633(20)
¹⁸ O ¹⁶ O...S(CH ₃) ₂	3414.9948(81)	1475.98433(27)	1194.47542(27)
SO ₂ ...S(¹³ CH ₃)(¹² CH ₃)	3438.8559(56)	1484.77801(20)	1203.33928(20)

[a] Numbers in parenthesis are 1σ uncertainties in the least significant digit. [b] Values obtained from theory (see text).

Guided by quantum-chemical calculations, the rotational spectrum of the main isotopic species of the DMS–SO₂ complex was recorded, as detailed in the *Experimental Section*, and assigned. The combination of experimental data for the most abundant isotopologue species and the accurate quantum-chemical predictions led to minimal amounts of searching on the narrow-bandwidth spectrometer, and to the detection of 7 isotopologues (i.e., the parent species, and the singly substituted ³⁴S, ³³S, ¹³C, ¹⁸O isotopologues) in natural abundance. Fits of the observed transitions (detailed lists, for each isotopologue, are given in Tables S1–S7 of the SI) were carried out using the XIAM^[25] program within the *I* representation of Watson's *S* reduction. The XIAM program was chosen for its capability to fit the methyl internal rotation coupling and, if a quadrupolar nucleus is present (as in the case of the single ³³S-substituted species), the nuclear hyperfine splitting (an example is shown in Figure 1 for the ³³SO₂...DMS species). This arises from the interaction of the non-spherical nuclear charge distribution (³³S nuclear spin, *I* = 3/2) with a nonzero electric field gradient at the nucleus, and the corresponding hyperfine components are labeled using the quantum number resulting from the *F* = *I* + *J* coupling scheme.

While a full account of the spectroscopic parameters resulting from the fits is provided in the SI, Table 1 collects the computed (only for the main isotopologue) and experimental rotational constants. The comparison between the calculated and experimentally derived rotational constants points out a good agreement with deviations well within 0.5%, thus demonstrating the important role played by accurate QC computations in guiding the recording and analysis of the rotational spectrum.

Similarly, computed spectroscopic constants were obtained for the other isotopic species investigated, also including, for the ³³S-containing isotopologues, the nuclear quadrupole coupling constants. The corresponding results are found in the SI.

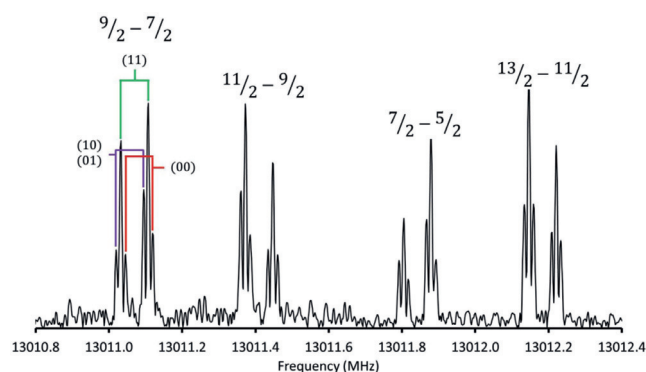


Figure 1. Combination of several spectra collected on the COBRA instrument for the *S*₀₅–*S*₀₄ transition of the ³³SO₂...DMS isotopologue. Each transition is split into a Doppler pair arising from the coaxial arrangement of the jet and resonator. The three closely spaced transitions are the internal rotation components labelled in the lowest frequency set (See Ref. [26] for labels). Each of the four sets represents a different *F*–*F*' component of the nuclear quadrupole hyperfine pattern.

Computations were also extended to the evaluation of the interaction electronic energy, there employing a composite scheme analogous to that used for the structural evaluation, with the only difference in the extrapolation to the CBS limit, which was estimated by a two-step procedure, with the HF-SCF and MP2 correlation energies extrapolated using different formulae.^[27,28] The total electronic energy was then corrected for the zero-point energy (ZPE) contribution obtained at the B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H anharmonic level as well as for the basis-set superposition error (BSSE),^[29] thus leading to a final value of 23.5 kJ mol⁻¹ (a full account is given in the SI).

The investigation of 7 isotopologues opens the way for a semi-experimental (SE) determination of the equilibrium structure. This was obtained by a least-squares fit of the *B*₀ values of the 7 isotopologues corrected by computed vibrational contributions, employing the MSR software,^[30] with all rotational constants being equally weighted. The lack of data due to the missing information on deuterated species has been overcome by fixing all parameters involving hydrogen atoms to the corresponding computed values. Two different SE equilibrium structures were determined by using fixed constraints for the hydrogen-related geometrical parameters calculated either at the B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H level (*r*_c^{SE}(B2PLYP)) or by means of the “cheap” scheme (*r*_c^{SE}(cheap)). Both calculations were corrected by using B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H vibrational corrections and provided very similar structural parameters. In parallel, a vibrationally-averaged structure *r*₀, was also computed by fitting the experimental ground-state rotational constants without any correction for vibrational effects. In such a determination, the fixed parameters were evaluated by means of two different strategies. The first one consists in directly using the computed vibrationally-averaged B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H values (at 0 K, *r*₀^{B2PLYP}), while the second determination exploits for them the *r*₀^{hyb} = *r*_c^{cheap} + (*r*₀^{B2PLYP} – *r*_c^{B2PLYP}) hybrid approach, where *r*_c^{cheap} and *r*_c^{B2PLYP} are the “cheap” and B2PLYP-D3/maug-cc-pVTZ-*d*H equi-

librium values, respectively. A selection of structural parameters is given in Figure 2, there comparing $r_e(\text{cheap})$ to $r_e^{\text{SE}}(\text{cheap})$ and r_0 , where for the latter a generic r_0 is provided because the two strategies mentioned above led to very similar results (see SI).

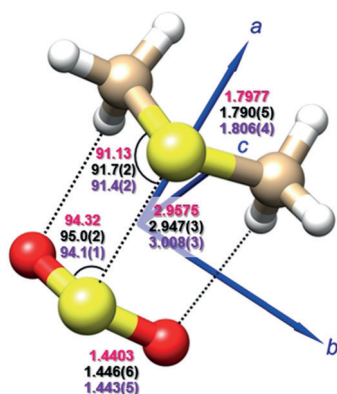


Figure 2. The DMS-SO₂ complex: selected structural parameters (bond distances in Å and angles in degrees). Computed $r_e(\text{cheap})$ in pink, $r_e^{\text{SE}}(\text{cheap})$ in black, and vibrationally-averaged r_0 in violet. The principal inertia axes are also shown.

The role played by different interactions in determining the overall stability of the observed adduct has been investigated by means of well-established models. The nature of the inter-molecular interaction has been unraveled using the symmetry adapted perturbation theory (SAPT),^[31] at the SAPT2 + (CCD)δMP2 level in conjunction with the aug-cc-pVTZ basis set. The results show that the electrostatic interaction is by far the largest contribution, while dispersion and induction are comparable in magnitude, and altogether are larger than the exchange contribution (see SI for details), with the overall binding energy ($-30.74 \text{ kJ mol}^{-1}$, value without the zero point correction) in a good agreement with the “cheap” value ($E_{\text{B(equilibrium)}} = -30.00 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{\text{B(equilibrium+ZPE)}} = -24.95 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{\text{B(equilibrium+ZPE+BSSE)}} = -23.46 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A detailed analysis of the electron charge rearrangement occurring upon binding of DMS to SO₂ has been carried out by means of the so-called Natural Orbital for Chemical Valence/Charge-Displacement (NOCV/CD) scheme.^[32] In the NOCV/CD framework, the overall charge rearrangement $\Delta\rho'(x,y,z)$ (whose formal definition is given in the SI) can be decomposed into a weighted sum of a few important, chemically meaningful components, $\Delta\rho'_k$. A suitable integration of these terms (see SI for details) returns a charge-flow profile $\Delta q(z)$, providing, for each point z along the interaction axis, the amount of electron charge that, upon bond formation, has flown from right to left across a plane orthogonal to the z -axis through that point. The overall $\Delta\rho'(x,y,z)$ resulting from the binding of DMS to SO₂ (see Figure S11.1 of the SI) shows that the most involved atoms in the charge rearrangement are the S-S couple and the two H-O pairs possibly engaged in two hydrogen bonds. Focusing on the S-S couple, charge accumulation is observed in the region amid the atoms suggesting electron sharing as a component part of their

interaction. As fully detailed in the SI, the overall charge rearrangement is almost entirely recovered by the first and most important component ($\Delta\rho'_1$), which mainly involves the charge flow between the two sulfur atoms (DMS→SO₂, see blue curve in Figure 3), and whose contribution is about six times larger than the others. The charge-flow profile $\Delta q(z)$

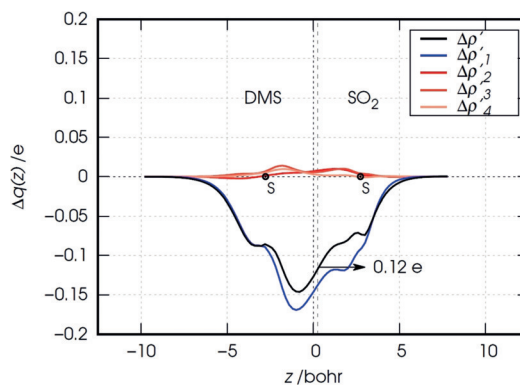


Figure 3. Charge-flow profile $\Delta q(z)$ along the interaction z axis associated with density differences $\Delta\rho'$ and $\Delta\rho'_k$ ($k=1, 2, 3, 4$) due to the interaction between DMS and SO₂.

along the interaction axis z associated with the overall $\Delta\rho'(x,y,z)$ is shown as a black line in Figure 3. By fixing a plausible boundary between the fragments (see the dashed vertical line in Figure 3 and SI for explanation), a net charge transfer of $0.12 e$ from DMS to SO₂ is obtained.

In weakly bound and van der Waals complexes, only small changes in electric nuclear quadrupole coupling constants are expected with respect to the separated fragments. Using the $r_e^{\text{SE}}(\text{cheap})$ geometry, the ³³S quadrupole coupling tensor of each individual molecule is rotated into the axis system of the complex. The experimental value of the component along the S-S axis, χ_{aa} , is 16.88% more negative in the SO₂⋯(CH₃)₂³³S complex than in the (CH₃)₂³³S^[33] monomer, while the ³³SO₂⋯(CH₃)₂S component is 6.13% more positive than the one in the ³³SO₂ monomer.^[34] This observation is a further strong evidence in support of the predicted non-negligible charge transfer from DMS to SO₂. Another spectroscopic evidence of the strong interaction between the two sulfur atoms can be found in the change of the measured internal rotation potential V_3 . In free DMS, the V_3 barrier was found to be $735.784(44) \text{ cm}^{-1}$.^[35] Only a small barrier change is observed in the Ar complex with DMS,^[36] $736.17(32) \text{ cm}^{-1}$, suggesting a relatively small interaction between the rare gas atom and sulfur. In the complex with carbon monoxide,^[37] the barrier increases to $745.5(30) \text{ cm}^{-1}$, whereas a significant decrease (to $656.1(14) \text{ cm}^{-1}$) is noted in the complex with SO₂. Since an interaction between the oxygen atoms of SO₂ and the methyl tops would likely raise the barrier, the observed decrease has to come from an electron density depletion at the sulfur of DMS, this consideration being again in agreement with a charge transfer from the DMS to the SO₂ sulfur.

A Natural Bond Orbital (NBO) analysis^[38] (see SI for full details) shows that at the 2nd order of perturbation the largest contribution to the stabilization of the complex is due to the

interaction between the S lone pair of DMS and the S–O antibonding orbital of SO₂. Furthermore, NBO charges point out a large charge transfer flowing from sulfur in DMS, through sulfur in SO₂, to the oxygen atoms, which increase their negative charges (see Table S13.2). These results are in full agreement with the other analyses, thus providing a further confirmation of the previous observations.

The *r*(S–S) bond length also provides insights on the interaction between the sulfur atoms. From the *r*_e^{SE}(cheap) structure, the *r*(S–S) of 2.947(3) Å found in the complex is 0.65 Å shorter than the sum of the van der Waals radii.^[39] This difference is significantly larger than that observed for the (CH₃)₂O⋯SO₂^[40] complex, for which the measured *r*(S–O) of 2.884(2) Å is 0.44 Å shorter than the van der Waals radii.

A pseudo diatomic approximation is often employed to estimate the stabilization energy of typical van der Waals complexes.^[41] The model requires that the straight-line joining the centers-of-mass of the two partners in the complex is nearly parallel to the *a*-axis, as is actually the case for the DMS–SO₂ adduct. The approach is based on the estimation of the following force constant [Eq. (1)]:

$$k_s = \frac{16\pi^4 \mu^2 R_{cm}^2 [3B^4 + 3C^4 + 2B^2C^2]}{hD_J} \quad (1)$$

where μ is the reduced mass, R_{cm} is the center of mass distance between the two monomers, B and C are the rotational constants, and D_J is a centrifugal distortion constant. Here, the R_{cm} value is taken from the *r*_e^{SE}(cheap) structure. The pseudo diatomic model then employs a Lennard–Jones potential to determine the binding energy of the complex, E_B [Eq. (2)]:

$$E_B = \frac{1}{72} k_s R_{cm}^2 \quad (2)$$

This gives a result of $E_B = -43.6(6)$ kJ mol⁻¹, which significantly differs from the value predicted by the “cheap” scheme (see above) of -23.5 kJ mol⁻¹. As the accuracy of the spectroscopic constants and the *r*_e^{SE} structure obtained by the “cheap” model are largely documented, we must conclude that a simple Lennard–Jones potential is not able to describe the binding of DMS and SO₂, the reason likely being related to the presence of other low frequency modes, as fully discussed in the SI.

In summary, in the gas phase complex between DMS and SO₂ a sulfur-sulfur noncovalent interaction has been unveiled, which largely prevails over the C–H⋯O hydrogen bonds. Both the NBO and NOCV/CD approaches point out a marked charge transfer involving the sulfur atoms, also confirmed by the ³³S quadrupole coupling constant analysis. The electrostatic contribution to the S–S interaction plays a dominant role in stabilizing the molecular adduct according to a SAPT analysis. The computed binding energy value points out that the strength of the sulfur–sulfur interaction is similar to that typical in neutral hydrogen bonds. Another important result of the present study is the accurate structural characterization of the DMS–SO₂ complex. This relies on the semi-experimental equilibrium structure approach, applied for the first time to a molecular complex, which combines

computed vibrational corrections with the experimentally determined rotational constants of seven isotopologues. It is noteworthy that the semi-experimental equilibrium structure is very close to its purely theoretical counterpart based on the “cheap” composite approach.

Experimental Section

The complex is formed in a rotationally cold (less than 4 K), supersonic jet that is expanded from a mixture of 1.4–2.0% dimethyl sulfide, 1.0–1.3% SO₂ in Ar (99.999% purity) at stagnation pressure of 1 bar. Initial measurements were made using the broadband IMPACT (In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence technique) spectrometer^[42] between 7–16 GHz. Further measurements were made using the COBRA (Coaxially Aligned Beam Resonator Arrangement) Fourier Transform Microwave spectrometer,^[43] which prolongs the observation time compared to a Fabry-Perot type cavity setup used in the style of Balle and Flygare^[44] to record molecular signals, primarily rotational transitions.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Alexander von Humboldt Foundation, the Land Niedersachsen, and the DFG for financial support, and W. B. Garden for helpful discussions. This work has also been supported by MIUR “PRIN 2015” funds (Grant Number 2015F59J3R), by the University of Bologna (RFO funds), and by Scuola Normale Superiore (Grant Number SNS18_B_TASINATO). The SMART@SNS Laboratory (<http://smart.sns.it>) is acknowledged for providing high-performance computer facilities. The authors also acknowledge Alessio Melli for the graphical abstract preparation.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: bond analysis · energy and charge decomposition models · quantum chemistry · rotational spectroscopy · semi-experimental equilibrium structure

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15822–15826
Angew. Chem. **2018**, *130*, 16048–16052

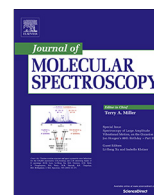
- [1] B. R. Beno, K.-S. Yeung, M. D. Bartberger, L. D. Pennington, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 4383–4438.
- [2] R. J. Fick, G. M. Kroner, B. Nepal, R. Magnani, S. Horowitz, R. L. Houtz, S. Scheiner, R. C. Trievel, *ACS Chem. Biol.* **2016**, *11*, 748–754.
- [3] P. Thaplyal, A. Ganguly, B. L. Golden, S. Hammes-Schiffer, P. C. Bevilacqua, *Biochemistry* **2013**, *52*, 6499–6514.
- [4] B. A. Gregersen, X. Lopez, D. M. York, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7178–7179.
- [5] E. Penocchio, M. Mendolicchio, N. Tassinato, V. Barone, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 1065–1076.
- [6] M.-K. Han, Y.-S. Jin, B. Kyu Yu, W. Choi, T.-S. Youb, S.-J. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 13859–13865.

- [7] C. Falantin, A. Moncomble, A. Le Person, J.-P. Cornard, *Spectrochim. Acta Part A* **2017**, *187*, 49–60 and references therein.
- [8] S. Benz, J. López-Andarias, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 812–815; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 830–833.
- [9] a) L. Chen, J. Xiang, Y. Zhao, Q. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7079–7082; b) R. Gleiter, G. Haberhauer, D. B. Werz, F. Rominger, C. Bleiholder, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2010–2041.
- [10] J. Fanfrlík, A. Přáda, Z. Padělková, A. Pecina, J. Macháček, M. Lepšík, J. Holub, A. Růžička, D. Hnyk, P. Hobza, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10139–10142; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10303–10306.
- [11] a) D. J. Pascoe, K. B. Ling, S. L. Cockroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15160–15167; b) U. Adhikari, S. Scheiner, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *532*, 31–35; c) W. Wang, B. Ji, Y. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8132–8135; d) M. H. Kolář, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5155–5187; e) A. Bauzá, T. J. Mooibroek, A. Frontera, *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2496–2517.
- [12] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1711–1713.
- [13] P. Politzer, J. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2018**, *39*, 464–471.
- [14] Y. Geboes, E. De Vos, W. A. Herrebout, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10563–10571.
- [15] A. C. Legon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 14884–14896.
- [16] C. Puzzarini, V. Barone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 7158–7166.
- [17] a) G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918; b) K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [18] a) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; b) D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- [19] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [20] D. Papoušek, M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, Elsevier, Amsterdam, **1982**.
- [21] a) S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [22] a) E. Papajak, H. R. Leverentz, J. Zheng, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1197–1202; b) T. Fornaro, M. Biczysko, J. Bloino, V. Barone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 8479–8490.
- [23] J. K. G. Watson, in *Vibrational Spectra and Structure*, Vol. 6 (Ed.: J. R. Durig), Elsevier, New York, Amsterdam, **1977**.
- [24] I. M. Mills in *Molecular Spectroscopy: Modern Research* (Eds.: K. N. Rao, C. W. Mathews), Academic Press, New York, **1972**.
- [25] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **1996**, *51*, 923–932.
- [26] V. Van, W. Stahl, H. V. L. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 32111–32114.
- [27] D. Feller, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7059–7071.
- [28] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [29] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [30] M. Mendolicchio, E. Penocchio, D. Licari, N. Tassinato, V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3060–3075.
- [31] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887–1930.
- [32] a) G. Bistoni, S. Rampino, F. Tarantelli, L. Belpassi, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 084112; b) A. Salvadori, M. Fusè, G. Mancini, S. Rampino, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2018**, <https://doi.org/10.1002/jcc.25523>; c) M. Fusè, I. Rimoldi, G. Facchetti, S. Rampino, V. Barone, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2397–2400.
- [33] U. Kretschmer, H. Hartwig, H. Dreizler, *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *174*, 137–150.
- [34] H. S. P. Müller, J. Farhoomand, E. A. Cohen, B. Brupbacher-Gatehouse, M. Schäfer, A. Bauder, G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **2000**, *201*, 1–8.
- [35] A. Jabri, V. Van, H. V. L. Nguyen, H. Mouhib, F. Kwabia Tchana, L. Manceron, W. Stahl, I. Kleiner, *Astron. Astrophys.* **2016**, *589*, A127.
- [36] Y. Tatamitani, A. Sato, Y. Kawashima, N. Ohashi, J. M. LoBue, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **2009**, *257*, 11–19.
- [37] A. Sato, Y. Kawashima, E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **2010**, *263*, 135–141.
- [38] E. D. Glendening, C. R. Landis, F. Weinhold, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 1–42.
- [39] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [40] J. J. Oh, K. W. Hillig II, R. L. Kuczkowski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4583–4588.
- [41] a) D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479; b) S. E. Novick, S. J. Harris, K. C. Janda, W. Klemperer, *Can. J. Phys.* **1975**, *53*, 2007–2015.
- [42] M. K. Jahn, D. A. Dewald, D. Wachsmuth, J.-U. Grabow, S. C. Mehrotra, *J. Mol. Spectrosc.* **2012**, *280*, 54–60.
- [43] J. U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, *67*, 4072–4084.
- [44] T. J. Balle, W. H. Flygare, *Rev. Sci. Instrum.* **1981**, *52*, 33–45.

Manuscript received: September 15, 2018

Accepted manuscript online: October 10, 2018

Version of record online: October 31, 2018



Thermal self polymerization investigated by microwave molecular spectroscopy – Rotational characterization of the methyl methacrylate dimer

Sven Herbers*, Daniel A. Obenchain, Kevin G. Lengsfeld, Henning Kuper, Jörg A. Becker, Jens-Uwe Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz-Universität Hannover, Callinstrasse 3A, 30167 Hannover, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 May 2018

In revised form 7 June 2018

Accepted 20 July 2018

Available online 21 July 2018

Keywords:

Methyl methacrylate

Fourier transform microwave spectroscopy

Rotational spectrum

Large amplitude motion

Dimer

Thermal self polymerization

ABSTRACT

Rotational constants, Watson's S centrifugal distortion coefficients, and internal rotation parameters of the methyl methacrylate dimer were retrieved from the microwave spectrum of the dimer phase of methyl methacrylate, which was subjected to a thermal self-polymerization process. The dimer contains three methyl rotors. Coupling of the methyl internal rotation to the overall rotation causes a complicated splitting of the rotational spectrum. The fact that only the two methoxymethyl groups contributed resolvable (> 5 kHz) splittings simplified the spectral assignment somewhat and a fit of spectroscopic parameters to the experimental data was achieved to within experimental accuracy. The methyl methacrylate self-polymerization system is intended as an easily accessible model system for polymerization and the analysis of the dimer presented in this study contributes to the stepwise understanding by means of microwave spectroscopy and *ab initio* methods.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Methyl methacrylate (MMA) self-polymerizes at temperatures above about 225 °C, although dimers and trimers already form at lower temperatures, but only in small yield [1,2]. A theoretical study on the thermal self polymerization process predicts the preferred conformation of the dimer [3] which is indeed observed in our experimental study. The observed most stable conformer of the dimer is shown in Fig. 1.

Structural data from microwave spectra of monomers and oligomers of the methyl methacrylate system compared to theoretical predictions might allow for accurate predictions of the structure and physical properties of higher oligomers or even polymers. The idea is to start with small building blocks and to successively increase the size of the oligomers in order to obtain more and more accurate predictions. Following the previous analysis of the monomer [4], this article focuses on the analysis of the rotational spectrum of the methyl methacrylate dimer as created in the self-polymerization process.

2. Experimental

For synthesis of the dimer, MMA purchased from Alfa Aesar (99% with unspecified stabilizer) was used without further purifi-

cation. The dimer phase was obtained from two syntheses with slight variations (conditions for second synthesis in parentheses): By heating 40 ml (50 ml) to 225 °C (230 °C) and keeping the temperature for 6 h (24 h) in a steel autoclave, that was evacuated prior to heating, and subsequent vacuum distillation of the product mixture 7.6 g of dimer phase (bp. [1]: 107 °C at 7 mmHg \approx 9 mbar) were obtained in both cases, corresponding to a yield of 20% (16%). Segments of the rotational spectrum were recorded between 3.3 and 21.2 GHz (investigated regions are shown in Fig. 3 as green bars) using the narrow band Fabry-Pérot resonator based COBRA-FTMW-spectrometer [5]. The Spectral surveys using the COBRA-spectrometer were obtained from stepped-scan measurements with a small step-size of 100 kHz. For each step a sufficient number of measurements that were summed up to increase the signal-to-noise ratio were used, ranging from 500 to 4000 summations, and 10 Hz repetition rate (one MW excitation pulse per supersonic expansion). The segments of the spectrum investigated were integrated as much as it was expected to be necessary to achieve a sufficient signal-to-noise ratio, which depended on the frequency region and expected signal strength as predicted from the transition dipole moments and population differences. Since the dimer has a rather low vapour pressure (9 mbar at 107 °C [1]) a custom made heated nozzle was utilized as molecular supersonic-jet source operating at 70 °C. Helium was used as carrier gas at backing pressures of 0.5–1 bar. Transitions of *b*- and *c*-type were successfully observed with the detailed line list given in the supplementary material. *a*-type transitions were not identified in

* Corresponding author.

E-mail address: sven.herbers@pci.uni-hannover.de (S. Herbers).

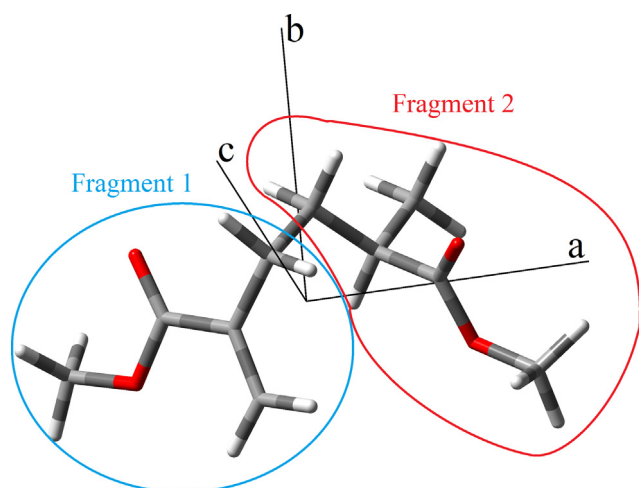


Fig. 1. Structure of the linear dimer of MMA in its principal axes system as predicted by a B3LYP-D3/aug-cc-pvtz counterpoise (CP) corrected geometry optimization. Hydrogen – white, carbon – grey, oxygen – red. The two fragments used in the CP correction are labeled “Fragment 1” and “Fragment 2”. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the spectrum, and are expected to be very weak due to the μ_a component which is predicted to be small by all methods used (e.g. $\mu_a = -0.2$ D for B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2). Initial least square fits to the experimental spectrum neglecting internal rotation were obtained utilizing the SPFIT/SPCAT program package [6] with support of the JB64 program package [7–9]. Fits including internal rotation parameters were then obtained from the XIAM fitting program [10–12]. The default XIAM settings had to be modified to accept more than 500 input lines before compiling, details on this as well as input and output files for XIAM are provided in the supplementary material. For initial predictions and subsequent assignments, the barriers to internal rotation, were set to the value of the OCH₃ group in the *s-trans* MMA monomer ($V_3 = 449.9(8)$ cm⁻¹ [4]), while the angles δ and ϵ were fixed on values predicted by *ab initio* calculations. The parameters included in the fit were the rotational constants A , B , C and quartic centrifugal distortion coefficients in Watson’s S reduction (I' representation) D_J , D_K , D_{JK} , d_1 , d_2 [13], as well as angles δ between the internal rotation axes and the principal a -axis, the internal rotor constant F_0 , and the potential barrier heights V_3 for each methoxymethyl rotor. Only the two methoxymethyl rotors contributed resolvable splittings so that only two sets of internal rotation parameters are utilized in the fit.

3. Computational

In order to survey the conformational species possibly contributing to the spectrum, molecular dynamics (MD) calculations at two temperatures, 25 °C (room temperature) and 230 °C (synthesis temperature), for 2 ns with a step size of 0.25 fs were carried out on a single molecule. The MD calculations were performed with the ReaxFF forcefield as implemented in the ReaxFF (version ADF-ReaxFF 2017) [14–16] program. Starting with the reoptimized predicted linear dimer from Ref. [3], the structure after every 4000th step of the MD was chosen for subsequent geometry optimization to determine the occurring conformers. The energetically most favorable conformers were then chosen for geometry optimizations by Gaussian (G09.E01) [17] at the B3LYP-D3/6-311++g(d,p) level with counterpoise corrections to predict the rotational

constants and relative energies of the different conformers more precisely.¹ In the spectrum, however, only the linear dimer as predicted in Ref. [3] could be identified. For the conformer of the MMA dimer identified in the spectrum, several geometry optimizations and frequency calculations were carried out using Gaussian. All methods (HF, MP2, M062X, B3LYP) and basis sets (6-311++g(d,p) and aug-cc-pvtz) were used as implemented in G09.E01. Counterpoise corrections to account for the intramolecular basis set superposition error (BSSE) were carried out by dividing the molecule into two monomer fragments along the bond that connects the two monomers in the dimer (CP2), so that each fragment did comprise 5 C atoms as it is shown in Fig. 1.² The M062X and B3LYP calculations used Grimmes D3 dispersion correction [19]. An additional set of B3LYP calculations was carried out to observe the influence of the Becke-Johnson [20–23] damping function on the optimized structures. *Ab initio* predictions for the barriers were carried out by a relaxed potential energy surface scan using B3LYP-D3/aug-cc-pVTZ CP2. More details on the MD simulations and all G09.E01 output files are available as supplementary material.

4. Results

4.1. Molecular dynamics simulations

To characterize the different conformers of the MMA dimer, the relative energy $\Delta E_i = E_i - E_{\min}$ and the distance between the carbon atoms in the two methoxy groups $r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3}$ were chosen. E_i is the absolute energy as provided by ReaxFF and E_{\min} is the absolute energy of the structure with the smallest absolute energy. In order to give an overview, the resulting energies and $r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3}$ of the molecular dynamic simulations with subsequent geometry optimizations are plotted in Fig. 2. Each optimized structure is represented as a transparent dot. Since energy and structure define a conformer, it was expected, that for each conformer a narrow pile of dots would occur. However, since in most cases the structures did not meet the convergence criterion ($0.005 \frac{\text{kcal}}{\text{mol \AA}}$ in force) within the maximum number of allowed iterations (40,000) during the optimization steps, these piles often extend over a rather large region. Single dots not belonging to a group are expected to occur because of not properly converged structures as well. Of the energetically lowest structures eleven, marked with black circles and Roman numerals, were chosen for an optimization using B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 and only two, IX and X, converged to the same structure.

Four of the investigated conformers might show significant population during the experiment (conformers I, VII, XI, V). In the spectrum, however, only conformer I was successfully identified. The results for the five lowest lying conformers are listed in Table 1. The Boltzmann population ratio $N_i/N_0 = e^{(-E_i+E_0)/kT}$ is calculated for the operating temperature of 70 °C to estimate the maximum expected relative population of the conformer in the molecular beam, neglecting any conformational cooling during the expansion. Specific treatment of rotation and vibration is not carried out in this estimation. It has also been shown, that the Gibbs free energy (as predicted by frequency calculations) is much better for the prediction of conformational distributions around room temperature (e.g. [24–26]). In a rough estimation attempt the electronic energies will be used here instead. Since the energy as well as the rotational constants of conformer I and conformer VII are

¹ At first MP2 calculations were tried, since they are expected to yield more accurate energies, but the optimizations were rather time consuming and did not converge properly.

² Similar treatments to account for the BSSE were already carried out in other studies. An interesting example is the effect of BSSE on the planarity of benzene as described in Ref. [18].

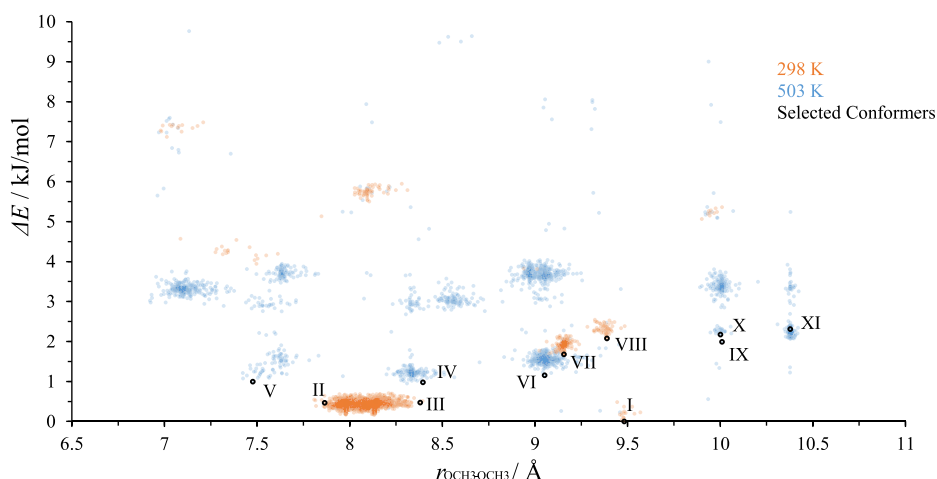
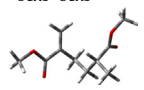
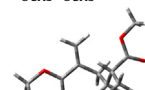
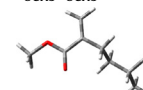
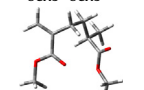
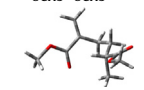


Fig. 2. Conformers resulting from the molecular dynamics simulations. Red: 298 K, blue: 503 K. Structures subsequently reoptimized with B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 calculations are marked and labeled with black circles and Roman numerals. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

B3LYP/6-311++g(d,p) CP2 Structure, rotational constants A, B, C in MHz, relative energies E , Boltzmann population ratio $\frac{N_i}{N_0}$ at 70 °C and the distance between the two methoxy-carbons $r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3}$ for the five energetically most favorable of the investigated eleven conformers. For conformer I and VII the Watson S centrifugal distortion coefficients in kHz in I_r representation are given.

Conformer I	Conformer VII	Conformer XI	Conformer V	Conformer II
$A = 1207$	$A = 1261$	$A = 1593$	$A = 854$	$A = 1034$
$B = 341$	$B = 338$	$B = 265$	$B = 532$	$B = 352$
$C = 318$	$C = 303$	$C = 244$	$C = 397$	$C = 317$
$D_J = 0.213$	$D_J = 0.052$			
$D_K = 5.674$	$D_K = 0.982$			
$D_{JK} = -2.025$	$D_{JK} = -0.038$			
$d_1 = -0.015$	$d_1 = -0.005$			
$d_2 = -0.001$	$d_2 = -0.001$			
$E = 0.00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \frac{N_i}{N_0} = 1.00$	$E = 0.27 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \frac{N_i}{N_0} = 0.91$	$E = 0.31 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \frac{N_i}{N_0} = 0.90$	$E = 1.43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \frac{N_i}{N_0} = 0.61$	$E = 5.95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \frac{N_i}{N_0} = 0.12$
$r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3} = 8.43 \text{ \AA}$	$r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3} = 8.48 \text{ \AA}$	$r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3} = 9.97 \text{ \AA}$	$r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3} = 5.27 \text{ \AA}$	$r_{\text{OCH}_3-\text{OCH}_3} = 7.67 \text{ \AA}$
				

rather similar, a unique identification of the conformer observed in the experiment will not be possible, by just comparing rotational constants. For a correct identification of the conformer, frequency calculations were carried out for conformer I and VII to predict the centrifugal distortion coefficients, which are very different for both conformers and allowed for an unambiguous identification.

4.2. The spectrum

The transition line list obtained from the recorded spectrum is illustrated in Fig. 3. 1508 transitions are used in the line list, 545 of these lines were assigned to conformer I of the linear MMA dimer. The other lines remained unassigned and might originate from by-products, like the cyclic dimer which should form in very low yield, or different conformers of the linear dimer which could not be identified. Also impurities in the sample, e.g. the stabilizer in the original MMA, products formed by the stabilizer, or reaction products with oxygen/water impurities in the sample/autoclave are in principle possible.

The integration depth used in this study allows to observe impurities in the sample, which usually would be too weak to contribute signals of significant intensity. Moreover, since the strongest lines attributed to the dimer are (slightly) more than 100 times stronger than the weakest lines, also the 10 singly substi-

tuted ^{13}C isotopologues should contribute to the many weak signals observed in the spectrum. None of the lines assigned to the linear dimer of MMA showed additional splittings similar to the ones observed for the MMA monomer [4]. A set of transitions with characteristic fine structure is pictured in Fig. 4, which shows the $8_{6,3}-7_{5,3}$ and $8_{6,2}-7_{5,2}$ transition patterns, that comprise five internal rotation components each, identified by their symmetry quantum numbers σ . Three of the ten components in Fig. 4 are degenerate. The subscript “Vinyl-OCH3” refers to the methoxy group in the fragment containing the vinyl group (“Fragment 1” in Fig. 1).

4.3. Experimental constants and *ab initio* predictions

The conformer of the linear dimer identified from its rotational spectrum is expected to be conformer I, since the predicted and experimental rotational constants are in good agreement. Furthermore the centrifugal distortion coefficients allowed for a distinction between conformer VII and conformer I. A variety of predictions were made for the rotational constants of conformer I of the linear dimer, an overview is given in Table 2. Since CP2 corrections dividing the molecule into two fragments appear to be of importance at the rather small 6-311++g(d,p) basis set, the basis set was increased to aug-cc-pvtz at which the CP2 corrections

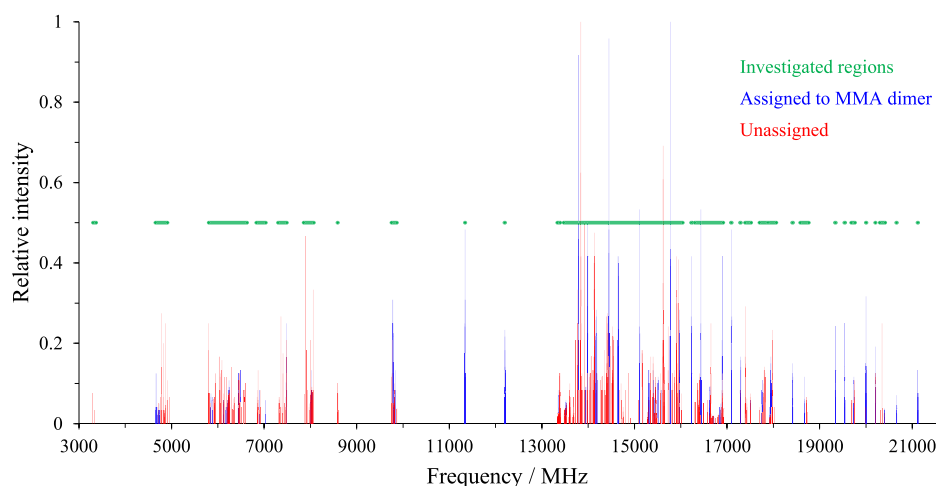


Fig. 3. MMA dimer experimental spectrum. The green bars mark the regions that were investigated using the narrow band COBRA spectrometer. Blue lines were assigned to the linear dimer of MMA, red lines remained unassigned. A total of 1508 transitions, 545 of which could be assigned to the linear dimer, were included in the line list. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

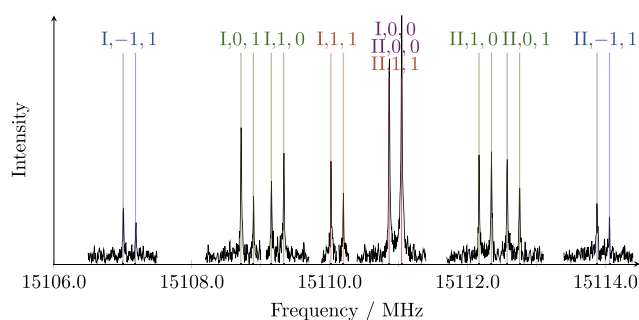


Fig. 4. Transitions of conformer I of the MMA dimer, characteristic internal rotation pattern. Positions of predicted Doppler doublets from fitted parameters are marked green for the $\sigma_{\text{vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ and $\sigma_{\text{vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$ species, orange for the $\sigma_{\text{vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, blue for the $\sigma_{\text{vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = -1, 1$ and violet for the $\sigma_{\text{vinyl-OCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$ species. The Doppler splitting is $\approx \pm 90$ kHz with helium as carrier gas. The Roman numeral I refers to the $J_{K_a, K_c} - J_{K_b, K_c}'' = 8_{6,3} - 7_{5,3}$ transition and II refers to the $8_{6,2} - 7_{5,2}$ transition, with several measurements arranged together to obtain this figure. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2

Equilibrium rotational constants from predictions compared to zero point constants from experiment. For HF/6-311++g(d,p) CP2 and B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 calculations, also zero point rotational constants from anharmonic frequency calculations are shown.

Method	A_e /MHz	B_e /MHz	C_e /MHz
Experiment	$A_0 = 1223.5$	$B_0 = 344.1$	$C_0 = 317.5$
HF/6-311++g(d,p) CP2	1310.0	316.1	298.0
HF/6-311++g(d,p) CP2 ^a	$A_0 = 1300.5$	$B_0 = 313.3$	$C_0 = 295.5$
HF/aug-cc-pvtz CP2	1315.6	316.9	297.8
M062X-D3/aug-cc-pvtz	1072.1	405.9	367.4
M062X-D3/aug-cc-pvtz CP2	1067.9	405.3	368.3
MP2/6-311++g(d,p)	1043.6	408.5	375.0
MP2/6-311++g(d,p) CP2	1210.1	343.7	319.3
MP2/aug-cc-pvtz CP2	1127.1	378.7	348.5
B3LYP-D3/6-311++g(d,p)	1171.1	351.0	326.1
B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2	1207.0	341.0	317.6
B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 ^a	$A_0 = 1198.8$	$B_0 = 336.5$	$C_0 = 313.9$
B3LYP-D3/aug-cc-pvtz	1220.7	341.3	316.1
B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2	1215.2	342.2	317.1
B3LYP-D3BJ/aug-cc-pvtz	1179.7	354.2	325.7
B3LYP-D3BJ/aug-cc-pvtz CP2	1193.4	349.9	322.2

^a From anharmonic frequency calculation.

contributed little to the rotational constants. Of the different methods at aug-cc-pvtz CP2 level shown in Table 2 B3LYP-D3 agrees most with the experimental rotational constants of conformer I, while M062X-D3 and HF show greater deviations from the experimental data. The MP2 calculation does not show good agreement either. The effect of including counterpoise corrections on MP2/6-311++g(d,p) seems to be large, while at higher basis set MP2/aug-cc-pvtz CP2 still shows quite different results. Since HF and B3LYP-D3 do show good agreement between 6-311++g(d,p) CP2 and aug-cc-pvtz CP2 calculations, the large dependence on the basis set is suspected to be an attribute of the MP2 method itself.

To estimate the vibrational effects on the rotational constants an anharmonic frequency calculation was carried out on the HF/6-311++g(d,p) CP2 level of theory. Since the rotational constants of the B3LYP-D3 prediction are expected to give the best agreement if corrected by the vibrational effects, an anharmonic frequency calculation at the B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2 level of theory would be adequate. However, such a calculation is rather unaffordable in terms of computational costs. An anharmonic frequency calculation with B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 was carried out instead. Inclusion of Becke-Johnson (BJ) damping showed little influence and does not appear to improve the quality of the B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2 prediction significantly if at all. The results of the B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2 and B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 calculations are compared to the experimental data in Table 3. The parameter ϵ is the angle between the projection of the internal rotation axis onto the b/c -plane and the b -axis and was fixed to predicted values for both methoxy groups in the fit. Using ϵ as fit parameter does not significantly reduce the standard deviation of the fit and leads to nearly arbitrary and undetermined values of ϵ and also rather big uncertainties in δ . The experimental barrier to internal rotation of the methoxy group in fragment 1 with $V_{3, \text{vinyl-OCH}_3} = 446.2(35) \text{ cm}^{-1}$ is very close to the value for the methoxy group in the MMA monomer with $V_3 = 449.9(8) \text{ cm}^{-1}$ and $V_3 = 448.1(1) \text{ cm}^{-1}$ for *s-trans* MMA and *s-cis* MMA, respectively. This is hardly surprising, since the environment of the methoxy group is essentially the same. The barrier to internal rotation for the methoxy group in fragment 2 of the dimer with $V_{3, \text{OCH}_3} = 407.4(22) \text{ cm}^{-1}$ on the other hand has a deviation of about 10% to the barriers of the methoxy groups in the monomer, which apparently is caused by the removal of the vinyl group from the close environment.

Table 3

Molecular parameters as predicted by B3LYP-D3/aug-cc-pvtz CP2 and B3LYP-D3/6-311++g(d,p) CP2 compared to experimental parameters in *Ir* representation ($x, y, z = b, c, a$) determined utilizing the fitting program XIAM with 1σ uncertainties in parentheses.

Parameter	Exp. value (XIAM)	B3LYP-D3	
		CP2/aug-cc-pvtz	CP2/6-311++g(d,p)
A_e /MHz		1215.2	1207.0
B_e /MHz		342.2	341.0
C_e /MHz		317.1	317.6
A_0 /MHz	1223.470756(81)		1198.8
B_0 /MHz	344.138752(55)		336.5
C_0 /MHz	317.511443(46)		313.9
D_J /kHz	0.237760 (80)		0.213
D_K /kHz	6.147716 (440)		5.674
D_{JK} /kHz	-2.156818 (337)		-2.025
d_1 /kHz	-0.010541(115)		-0.015
d_2 /kHz	-0.001420(29)		-0.001
V_{3,CCH_3} /cm ⁻¹		1113.9	
$V_{3,\text{Vinyl-OCH}_3}$ /cm ⁻¹	446.2 (35)	377.8	
V_{3,OCH_3} /cm ⁻¹	407.4 (22)	349.9	
δ_{CCH_3} /rad		1.186 ^a	1.190 ^a
$\delta_{\text{Vinyl-OCH}_3}$ /rad	2.651(13)	2.640 ^a	2.627 ^a
δ_{OCH_3} /rad	0.750(6)	0.681 ^a	0.675 ^a
ϵ_{CCH_3} /rad		0.661 ^a	0.669 ^a
$\epsilon_{\text{Vinyl-OCH}_3}$ /rad	0.936(fixed)	0.936 ^a	0.962 ^a
ϵ_{OCH_3} /rad	2.748(fixed)	2.748 ^a	2.764 ^a
F_{0,CCH_3} /GHz		161.76 ^a	160.98 ^a
$F_{0,\text{Vinyl-OCH}_3}$ /GHz	161.02(104)	158.99 ^a	158.19 ^a
F_{0,OCH_3} /GHz	160.25(71)	159.02 ^a	158.22 ^a
μ_a /D		-0.2 ^a	-0.2 ^a
μ_b /D		-2.1 ^a	-2.1 ^a
μ_c /D		-2.2 ^a	-2.1 ^a
N_{fit}^b	520		
σ /kHz	3.52		

^a Predicted for equilibrium structure.

^b The number of signal peak frequencies used in the fit is smaller than the number 545 of lines belonging to conformer I since 25 lines which showed bad quality and blending were removed from the fit. However, the number of transitions used in the fit is 597 due to degeneracies. The standard deviation σ refers to the 597 assigned transition frequencies.

5. Conclusions and outlook

The results of this study prove the prediction of Ref. [3] to be correct concerning the conformation of the linear dimer of thermal self dimerization of MMA. However, many lines remained unassigned, and it is likely that more conformers are significantly populated and contribute to the observed spectrum. This study also revealed significant inconsistencies within the *ab initio* predictions of the rotational constants for different methods and the importance of counterpoise corrections for intramolecular BSSE effects at small basis sets in large molecules. The barrier to internal rotation for the Vinyl-OCH₃ methoxy group in the dimer of MMA is very close to the barrier of the methoxy group (less than 1% deviation) of the monomer and is not expected to change for any higher oligomer with a sterically free Vinyl-OCH₃ group. In general, experimental data for monomer and dimer can be used to predict molecular parameters of higher oligomers. However, *ab initio* calculations are imperative to get a deeper insight into the structures of these oligomers. Since for larger oligomers density functional theory (DFT) methods do provide an effective way of prediction in terms of computational costs, the next step in the analysis of the MMA self polymerization system, is to find a functional, that does predict the known spectroscopic parameters of the MMA monomer and its isotopologues as provided in [4] as well as the spectroscopic parameters of the dimer as provided in this study with near experimental accuracy. Also, macroscopic attributes of dimer and monomer, like densities as provided for the dimer in [27] by means of pycnometric measurements, might be

used for the decision, which DFT method might be best suited for the MMA system.

To improve the set of experimental data, measurements on the completely deuterated MMA monomer are planned next. Isotopologue measurements on the dimer of MMA are also possible, but rather tedious since the most abundant isotopologue already shows rather weak signals and a complete analysis of all ten single substituted carbon isotopologues and four single substituted oxygen isotopologues would be very time consuming. After finding a suitable DFT based prediction method, judged on agreement with data for monomer and dimer, it is planned to predict the spectrum of the MMA trimer and subsequently analyse the experimental microwave spectrum by means of molecular beam Fourier-transform microwave spectroscopy. The DFT method will also be used for predictions of properties of the polymer. The idea behind this project is that of a model system. Any polymer system (e.g. the polysiloxane or the polystyrene system) could be treated similar, starting with the monomer/small oligomers and comparing experimental parameters to predictions from DFT methods. If the prediction is sufficiently reproducing the experimental data, information on basically any property of the polymer or higher oligomers can be obtained, even for properties of systems that are not very accessible otherwise.

Acknowledgements

We want to acknowledge the financial support of the Land Niedersachsen, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), the Alexander von Humboldt Foundation and the support of the technical shops of the Institut für Physikalische Chemie and of the cluster system team at the Leibniz University IT services (LUIS) of Hannover, Germany in the course of this work.

References

- [1] C.J. Albigetti, D.C. England, M.J. Hogsed, R.M. Joyce, Dimers of methacrylic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 472–475, <https://doi.org/10.1021/ja01583a060>.
- [2] M. Stickler, G. Meyerhoff, Die thermische Polymerisation von Methylmethacrylat, 2 Bildung des ungesättigten Dimeren, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 131–147, <https://doi.org/10.1002/macp.1980.021810113>.
- [3] S. Srinivasan, M.W. Lee, M.C. Grady, M. Soroush, A.M. Rappe, Computational evidence for self-initiation in spontaneous high-temperature polymerization of methyl methacrylate, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 1125–1132, <https://doi.org/10.1021/jp107704h>.
- [4] S. Herbers, D. Wachsmuth, D.A. Obenchain, J.-U. Grabow, Rotational characterization of methyl methacrylate: internal dynamics and structure determination, *J. Mol. Spec.* 343 (2018) 96–101, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.10.006>.
- [5] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084, <https://doi.org/10.1063/1.1147553>.
- [6] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spec.* 148 (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-0).
- [7] 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, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 3057–3067, <https://doi.org/10.1063/1.1385527>.
- [8] W.A. Majewski, J.F. Pfanstiel, D.F. Plusquellic, D.W. Pratt, *Laser Techniques in Chemistry*, vol. 23, Wiley, New York, 1995.
- [9] 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 Ceq7 conformation of the alanine dipeptide analog N-acetyl-alanine N-methylamide from torsion-rotation interactions, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 1253–1265, <https://doi.org/10.1063/1.1528898>.
- [10] R.C. Woods, A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy, *J. Mol. Spec.* 21 (1966) 4–24, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90117-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90117-2).
- [11] R.C. Woods, A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy. Part II. The *n*-top problem, *J. Mol. Spec.* 22 (1967) 49–59, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(67\)90147-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(67)90147-6).
- [12] H. Hartwig, H. Dreizler, The microwave spectrum of trans-2,3-dimethylloxirane in torsional excited states, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 51a (1996) 923–932, <https://doi.org/10.1515/zna-1996-0807>.

- [13] J.K.G. Watson, Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1935–1949, <https://doi.org/10.1063/1.1840957>.
- [14] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard, ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9396–9409, <https://doi.org/10.1021/jp004368u>.
- [15] K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, W.A. Goddard, ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 1040–1053, <https://doi.org/10.1021/jp709896w>.
- [16] A. van Duin, W. Goddard, M. Islam, H. van Schoot, A. Yakovlev, ReaxFF 2017, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. <<http://www.scm.com>>.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
- [18] D. Asturiol, M. Duran, P. Salvador, Intramolecular basis set superposition error effects on the planarity of benzene and other aromatic molecules: a solution to the problem, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 144108, <https://doi.org/10.1063/1.2902974>.
- [19] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [20] A.D. Becke, E.R. Johnson, Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.1884601>.
- [21] E.R. Johnson, A.D. Becke, A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 024101, <https://doi.org/10.1063/1.1949201>.
- [22] E.R. Johnson, A.D. Becke, A post-Hartree–Fock model of intermolecular interactions: inclusion of higher-order corrections, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 174104, <https://doi.org/10.1063/1.2190220>.
- [23] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465, <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- [24] S. Blanco, J.C. López, S. Mata, J.L. Alonso, Conformations of γ -aminobutyric acid (gaba): the role of the $n \rightarrow \pi^*$ interaction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9187–9192, <https://doi.org/10.1002/anie.201002535>.
- [25] V.A. Shubert, E.E. Baquero, J.R. Clarkson, W.H. James III, J.A. Turk, A.A. Hare, K. Worrel, M.A. Lipton, D.P. Schofield, K.D. Jordan, T.S. Zwier, Entropy-driven population distributions in a prototypical molecule with two flexible side chains: *O*-(2-acetamidoethyl)-*N*-acetyltyramine, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 234315, <https://doi.org/10.1063/1.2803076>.
- [26] A. Kaczor, I.D. Reva, L.M. Proniewicz, R. Fausto, Importance of entropy in the conformational equilibrium of phenylalanine: a matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory study, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 2360–2370, <https://doi.org/10.1021/jp0550715>.
- [27] E. Brand, M. Stickler, G. Meyerhoff, Die thermische polymerisation von methacrylat, 3 Verhalten des ungesättigten dimeren bei der polymerisation, *Macromol. Chem. Phys.* 181 (1980) 913–921, <https://doi.org/10.1002/macp.1980.021810412>.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jms

Transient chirality of anilides - The rotational spectrum of *trans*-benzanilide

Sven Herbers*, Dennis Wachsmuth, Michaela Katharina Jahn, Jens-Uwe Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz-Universität Hannover, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany



ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2018
 In revised form 30 May 2018
 Accepted 3 July 2018
 Available online 5 July 2018

Keywords:

Fourier transform microwave spectroscopy
 Rotational spectrum
 Large amplitude motion
 Chirality
 Amide bond
 Benzanilide

ABSTRACT

The rotational spectrum of *trans*-benzanilide $C_{13}H_{11}NO$ is reported for the most part of the cm-wave range (3–19 GHz). Heavy atom frame conversion between the two possible enantiomers surprisingly leads to significant tunnelling splittings in the observed spectrum. The large amplitude motion parameters for the occurring tunnelling as well as the nuclear quadrupole coupling constants for the ^{14}N were determined in addition to the rotational constants and quartic centrifugal distortion coefficients. Contrary to other *trans*-anilides, calculations indicate the existence of a non planar amide group in *trans*-benzanilide.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Amide bonds ($R_1-CO-NH-R_2$) are ubiquitous in nature, and so molecular structures exhibiting the amide bond are subject to research from various fields. The amide bond orientations are generally differentiated into *cis*- and *trans*- as illustrated on the example of benzanilide in Fig. 1. Intuitively amide bonds are often thought to be planar, but this is not always the case. In crystalline protein structures the amide bond is observed to have a standard deviation from planarity by $\approx 6-8^\circ$ described by the dihedral angle D_{OCNR_2} [1–3]. On the other hand gas phase investigations show, that the amide bond of smaller anilides in fact is frequently planar. The most preferred orientation of acetanilide [4,5] and of 2- and 4-methylacetanilide [6] is planar and *trans* in orientation and also formanilide [7] seems to favour a planar *trans*-orientation. Benzanilide $C_{13}H_{11}NO$ is a compound with an isolated amide bond with two phenyl substituents, making it a perfect candidate for further investigation of amide bond behaviour.

Benzanilide is also of interest because of earlier observations: E.g., its anomalous fluorescence in UV-vis spectroscopy has puzzled scientists for some time and was first attributed to an amid-imidol tautomerism of the *cis*-benzanilide dimer, but later identified to originate from a twisted intra molecular charge transfer state [8–10]. Additionally, the standard enthalpy of formation

for benzanilide in the gas phase at 298.15 K was analysed by means of micro calorimetry and accompanying B3LYP/6-311G(d,p) calculations revealed a non planar amide bond and a tilted rest R_1 [11]. This work focuses on the microwave spectrum of benzanilide. Benzanilide is an example for the case that, even if rather big masses are involved, tunnelling can lead to enantiomer conversion if the barrier is narrow and small enough.

2. Experimental

All experiments were carried out with benzanilide purchased from Alfa Aesar (98%) without further purification. The rotational spectrum from 3 to 19 GHz was recorded with the Fabry-Pérot resonator based COBRA-FTMW spectrometer [12]. Benzanilide has a high melting point of 162–166 °C, therefore a commercial pulsed solenoid valve with a custom made heated nozzle was utilized as molecular supersonic-jet source operating at 170 °C. Neon was used as carrier gas at a backing pressure of 0.5–1 bar.

3. Computational details

All quantum chemical calculations were performed using the Gaussian09 program package [13]. Since the conformational diversity of benzanilide is limited to two typically well separated types, i.e. the *trans*- and the *cis*-conformers, the search for stable starting geometries for subsequent geometry optimization calculations was performed for both species separately. For both conformers a

* Corresponding author.

E-mail address: sven.herbers@pci.uni-hannover.de (S. Herbers).

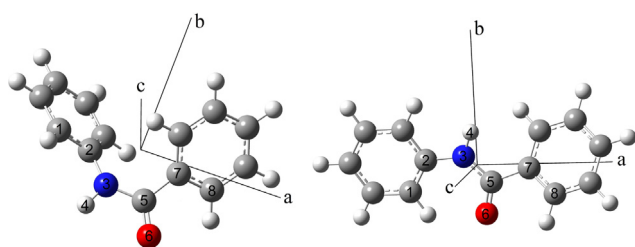


Fig. 1. Conformers of benzanilide in their inertia principal axes system. Left: the *cis*-conformer of benzanilide. Right: the *trans*-conformer of benzanilide with atom numbering labels. Hydrogen: white, carbon: grey, nitrogen: blue, oxygen: red. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

frequency calculation with anharmonic corrections to predict the vibrational ground state rotational constants A_0 , B_0 , C_0 was carried out and the results are given in the supplementary material. The Becke three parameter Lee-Yang-Parr hybrid functional (B3LYP) [14–18] in terms of density functional theory (DFT) with a 6-311++G(d,p) basis set as implemented in the Gaussian09 program package was utilized for all calculations. D3 dispersion corrections provided by Grimme et al. [19] were utilized to increase the accuracy of the B3LYP calculations (B3LYP-D3). Additional energy calculations with Counterpoise (CP) corrections were performed on the B3LYP-D3 optimized structures to determine the effect of the basis set superposition error (BSSE) on the calculated energy differences. The two fragments used in the Counterpoise correction are connected via the N3–C5 bond.

4. Results and discussion

The optimized structure for *trans*-benzanilide and *cis*-benzanilide is non-planar with a tilted shape. In Table 1 an overview of different dihedral angles for both conformers is given. While the phenylaminy moiety ($D_{C1C2N3C5}$, $D_{O6C5N3C2}$, $D_{O6C5N3H4}$) remains almost planar in the *trans*-conformer, the phenyl-carbonyl dihedral angle $D_{O6C5C7C8}$ shows a pronounced deviation from planarity with 27.0°.

The angle $D_{O6C5C7C8}$ can be used to describe the internal large amplitude motion pathway for the conversion of the two tunnelling *trans*-enantiomers of benzanilide. A structurally relaxed energy scan was performed along that angle and the results are shown in Fig. 2. The tunnelling barrier was calculated as energy difference between the all planar transition state and the equilibrium structure and has a value of $V_{\text{tnl}} = 2.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($2.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ CP corrected).

The CP corrections were significant for the *cis* to *trans* energy difference, changing it by 12% to $12.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ for the electronic energy. The zero point energies with added CP corrections from the equilibrium energy calculations are $E_{\text{trans},0} = 540.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ and $E_{\text{cis},0} = 551.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. The electronic energy of *trans*-benzanilide was set to zero. The results are summarized in Table 2.

In the jet-cooled expansion exclusively transitions originating from the more stable *trans*-conformer could be found. In addition to the hyperfine structure caused by the quadrupole coupling an approximately 8 MHz wide splitting of the *c*-type transitions and a much narrower additional splitting exclusively of the *a*- and *b*-type transition signals was observed. A typical signal group for *b*-type and *c*-type transitions is shown in Fig. 3.

Any instantaneous molecular structure with three different, non-zero dipole moment components is chiral. If the barrier to interconversion between the two energetically equivalent enantiomers is high with respect to room temperature, an isolation of

the individual species is possible. A barrier less high in energy and/or narrow with respect to atomic displacement coordinates allows for significant tunnelling between these two conformers. The splitting of the rotational transition lines caused by the large amplitude motion arises as follows: Starting with the two enantiomers in their vibrational ground state, labelled with “0”, the overlap of the vibrational wave functions leads to a splitting of the energy eigenvalues. The corresponding Eigenstates of opposite parity “0⁺” and “0⁻” are not only separated by ΔE but also have individual sets of slightly different rotational constants. Since the states are often rather close in energy, significant Coriolis coupling can occur. In the current experiment the pronounced *c*-type transition splitting reveals transitions from the 0[±] to 0[∓] vibrational levels and a change of the sign in the dipole vector component μ_c between both enantiomers. In comparison the μ_a and μ_b transitions of type 0[±] to 0[±] are split by less than 1 MHz with a large variation in the values of the splitting. This smaller splittings are

Table 1

Predicted dihedral angles in *trans*-benzanilide and *cis*-benzanilide, atom labels used as in Fig. 1.

Basis set	D_{1235}	D_{6578}	D_{6532}	D_{7532}
<i>trans</i> -benzanilide				
6-311++G(d,p) ^a	6.0°	27.0°	2.5°	-178.2°
6-311G(d,p) ^b	4.7°	22.0°	1.3°	-179.7°
<i>cis</i> -benzanilide				
6-311++G(d,p) ^a	-147.4°	35.2°	-158.9°	23.8°

^a B3LYP-D3 prediction of this work.

^b B3LYP prediction Ref. [11].

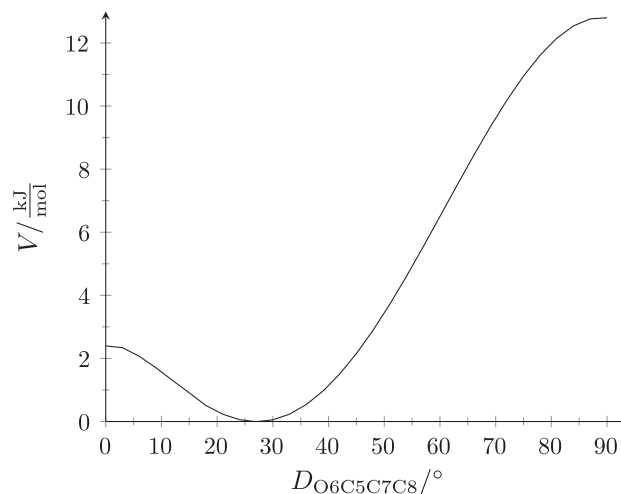


Fig. 2. Results of relaxed potential energy scan along $D_{O6C5C7C8}$. The barrier to conversion of the two *trans*-enantiomers is $2.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ($2.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ CP corrected). The step size of the scan was 3°.

Table 2

Relative energies and BSSE of *trans*- and *cis*-benzanilide and potential barrier V_{tnl} for B3LYP-D3 calculations and CP corrections in kJ/mol.

	E_{trans}	$E_{\text{trans},0}^a$	E_{cis}	$E_{\text{cis},0}^a$	V_{tnl}
B3LYP-D3	0	540.4	10.9	550.1	2.4
BSSE	6.4		7.7		6.3
CP corrected	0	540.4 ^b	12.2	551.4 ^b	2.3 ^c

^a E_0 is the sum of electronic (E) and zero point vibrational energy (E_{zpv}):

$E_{i,0} = E_i + E_{i,\text{zpv}} - E_{\text{trans}}$.

^b CP corrections for equilibrium energies were added to the E_0 energies.

^c Zero point corrected value for V_{tnl} is $2.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

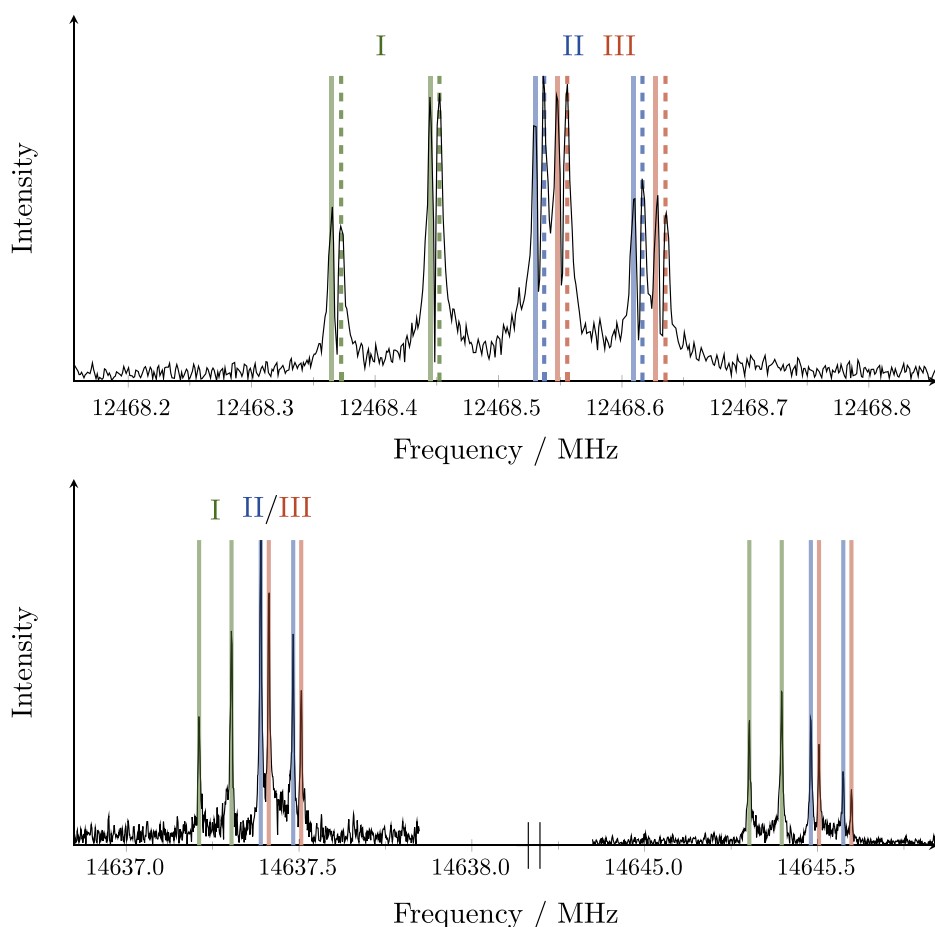


Fig. 3. Experimental spectrum (black) compared to predictions from fit parameters (coloured bars). Top: Split *b*-type transition $J''_{K'_a, K'_c} - J''_{K''_a, K''_c} = 9_{4,6} - 9_{3,7}$. From left to right $F' - F''$: I : 9 – 9 green, II : 10 – 10 blue, III : 8 – 8 red. Solid lines: transitions from 0^+ to 0^+ level, dashed lines from 0^- to 0^- . Doppler splitting from central frequency is ± 40 kHz. Bottom: Split *c*-type transition $11_{3,9} - 10_{2,9}$. From left to right $F' - F''$: I : 11 – 10, II : 12 – 11, III : 10 – 9. The 0^- to 0^+ and 0^+ to 0^- transition are split by approximately $2\Delta E$ which is about 8 MHz. Doppler splitting from central frequency is ± 47 kHz. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

caused by the difference in rotational constants and by Coriolis coupling of the two states.

For the fitting of the experimental transition lines to spectroscopic parameters the program SPFIT [20] was utilized. To obtain the $1-\sigma$ uncertainties of the parameters, the program PIFORM[21] was used. The rotational constants for both levels A_{0^+} , B_{0^+} , C_{0^+} , A_{0^-} , B_{0^-} , C_{0^-} as well as the quartic centrifugal distortion coefficients ΔJ , ΔK , ΔJK , δ_j , δ_K in the Watson A reduction [22] and linear combinations of the quadrupole coupling tensor diagonal elements $\frac{3}{2}\chi_{aa}$, $\frac{1}{4}(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ were fit in the I' representation. The tunnelling motion was treated with the parameters ΔE describing the difference between the vibrational groundstate levels 0^+ and 0^- of opposite parity and G_a , which is equal to G_z in the I' representation and describes the Coriolis interaction. In the symmetric rotor basis the elements of the Hamiltonian matrix containing G_z are given by Wilson [23]:

$$(K, 0^+ | K, 0^-) = -(K, 0^- | K, 0^+) = iG_z K \quad (1)$$

This translates to the matrix elements

$$\begin{aligned} (K, 0^+, + | K, 0^-, -) &= (K, 0^+, - | K, 0^-, +) \\ &= -(K, 0^-, + | K, 0^+, -) \\ &= -(K, 0^-, - | K, 0^+, +) \\ &= iG_z K \end{aligned} \quad (2)$$

in the Wang basis. A different approach to treat the internal large amplitude motion problem is given by Pickett. Using the parameters ΔE and F_{bc} for treatment of the internal large amplitude motion problem with the matrix elements

$$\begin{aligned} |(K, 0^\pm, + | K + 2, 0^\mp, -)|^2 &= |(K, 0^\pm, - | K + 2, 0^\mp, +)|^2 = F_{bc}^2 f(J, K + 1) \\ |(K = 1, 0^\pm, + | K = 1, 0^\mp, -)| &= F_{bc} \frac{1}{2} J(J + 1) \end{aligned} \quad (3)$$

with

$$f(J, n) = \frac{1}{4} [J(J + 1) - n(n + 1)] [J(J + 1) - n(n - 1)],$$

as they are given in Ref. [24]¹ yields a fit with the same RMS as with G_a . Fits using both sets of parameters, ΔE with G_a or ΔE with F_{bc} , are compared to each other and to predicted values from the B3LYP-D3/6-311++G(d,p) optimized structure in Table 3. Resolvable tunnelling splittings are rather rare for high masses involved in large amplitude motions, but the small and rather narrow barrier allowed for a splitting of $\Delta E = 4.052950$ MHz between the levels 0^+ and 0^- . The diagonal elements of the tensor can be determined from the

¹ The equal signs in the Wang basis linear combinations in Eq. 52(d) of Ref. [24] was suspected to be a typo, which was corrected in Eq. (3).

Table 5
Freedom-cofreedom matrix elements for the fit utilizing F_{bc} .

A_{0^+}	B_{0^+}	C_{0^+}	A_{0^-}	B_{0^-}	C_{0^-}	A_J	A_K	A_{JK}	δ_J	δ_K	$\frac{3}{2}\chi_{aa}$	$\frac{1}{4}(\chi_{bb} - \chi_{cc})$	ΔE	F_{bc}
0.248	0.966	0.928	0.716	0.976	0.944	0.987	0.663	0.952	0.999	0.995	0.998	0.996	0.823	0.995
	0.062	0.653	0.956	0.249	0.596	0.973	1.000	0.996	0.995	0.991	1.000	0.997	0.828	0.600
		0.074	0.951	0.604	0.319	0.992	0.980	0.993	0.965	0.953	0.999	0.997	0.835	0.590
			0.294	0.954	0.929	0.980	0.792	0.939	1.000	0.998	0.999	0.997	0.815	1.000
				0.058	0.660	0.968	1.000	0.996	0.981	0.966	1.000	0.997	0.849	0.599
					0.073	0.977	0.981	0.986	0.980	0.976	0.999	0.997	0.831	0.592
						0.323	0.994	0.861	0.925	0.770	0.999	0.996	0.999	0.969
							0.344	0.863	0.995	0.986	0.998	0.997	0.997	0.997
								0.448	0.936	0.925	0.999	1.000	1.000	0.982
									0.349	0.596	1.000	0.994	1.000	0.689
										0.196	0.997	0.991	0.999	0.652
											0.951	0.962	1.000	1.000
												0.890	1.000	0.991
													0.351	0.993
														0.062

Table 5 with similar values in B_{0^+} , C_{0^+} , C_{0^-} and F_{bc} . For these parameters in the F_{bc} fit an accuracy to the third digit of the error should be sufficient. In all other cases the diagonal elements are bigger than 0.1 and accuracy to the second digit of error will be sufficient. The transition frequencies along with the assignments as well as the SPFIT and PIFORM files are available as supplementary material.

5. Conclusions

The rotational spectrum of *trans*-benzanilide in the frequency region of 3–19 GHz was successfully analyzed. Rotational constants, quartic centrifugal distortion coefficients and quadrupole coupling tensor diagonal elements were determined by fitting these parameters to the experimental spectrum. To describe the internal large amplitude motion which interconverts the two enantiomers of benzanilide, two different sets of parameters, namely ΔE , G_a and ΔE , F_{bc} , were used. The interdependence of the internal large amplitude motion parameters with the other parameters used in the fit was evaluated by calculating the freedom-cofreedom matrix. Since the interdependence of the parameter F_{bc} with the other parameters is much higher, i.e. the parameter is less “free” than G_a , it is recommended to use the latter to describe internal large amplitude motion in benzanilide and similar (near prolate, small ΔE) molecules. The predicted non-planarity of *trans*-benzanilide is confirmed experimentally through the occurrence of the tunnelling splitting, but the experiment gives no measure of the amid group geometry. To facilitate this, further investigations on the multiple isotopologues of benzanilide are required.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

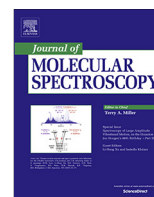
Acknowledgements

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 of Hannover, Germany in the production of this work.

References

- [1] M.W. MacArthur, J.M. Thornton, Deviations from planarity of the peptide bond in peptides and proteins, *J. Mol. Biol.* 264 (1996) 1180–1195, <https://doi.org/10.1006/jmbi.1996.0705>.
- [2] B.W. Matthews, How planar are planar peptide bonds?, *Protein Sci* 25 (2016) 776–777, <https://doi.org/10.1002/pro.2901>.
- [3] D.S. Berkholz, C.M. Driggers, M.V. Shapovalov, J. Roland, L. Dunbrack, P.A. Karplus, Nonplanar peptide bonds in proteins are common and conserved but not biased toward active sites, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109 (2) (2012) 449–453, <https://doi.org/10.1073/pnas.1107115108>.
- [4] C. Cabezas, M. Varela, W. Caminati, S. Mata, J.C. López, J.L. Alonso, The two conformers of acetanilide unraveled using LA-MB-FTMW spectroscopy, *J. Mol. Spectrosc.* 268 (2011) 42–46, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.03.033>.
- [5] W. Caminati, A. Maris, A. Millemaggi, Free jet rotational spectrum and *ab initio* calculations of acetanilide, *New J. Chem.* 24 (2000) 821–824, <https://doi.org/10.1039/B005410K>.
- [6] V. Yatsyna, D.J. Bakker, R. Feifel, A.M. Rijs, V. Zhaunerchyk, Far-infrared amide IV–VI spectroscopy of isolated 2- and 4-Methylacetanilide, *J. Chem. Phys.* 145 (2016) 104309, <https://doi.org/10.1063/1.4962360>.
- [7] S. Blanco, J.C. López, A. Lesarri, W. Caminati, J.L. Alonso, Conformational equilibrium of formamide: detection of the pure rotational spectrum of the tunnelling *cis* conformer, *Mol. Phys.* 103 (11–12) (2007) 1473–1479, <https://doi.org/10.1080/00268970500099925>.
- [8] F.D. Lewis, T.M. Long, Anomalous dual fluorescence of benzanilide, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 5327–5332, <https://doi.org/10.1021/jp972259i>.
- [9] I. Azumaya, H. Kagechika, Y. Fujiwara, M. Itoh, K. Yamaguchi, K. Shudo, Twisted intramolecular charge-transfer fluorescence of aromatic amides: conformation of the amide bonds in the excited states, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2833–2838, <https://doi.org/10.1021/ja00008a005>.
- [10] G.-Q. Tang, J. MacInnis, M. Kasha, Proton-transfer spectroscopy of benzanilide. The amide-imidol tautomerism, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2531–2533, <https://doi.org/10.1021/ja00242a058>.
- [11] M.A.R. Matos, M.S. Miranda, V.M.F. Morais, J.F. Liebman, Benzanilide: on the crossroads of calorimetry, computations and concepts, *Mol. Phys.* 104 (18) (2006) 2855–2860, <https://doi.org/10.1080/00268970600845870>.
- [12] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084, <https://doi.org/10.1063/1.1147553>.
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2013.
- [14] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652, <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [15] 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>.
- [16] 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 (1980) 1200–1211, <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [17] F.J. Devlin, J.W. Finley, P. Stephens, M.J. Frisch, *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields: a comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16883–16902, <https://doi.org/10.1021/j100046a014>.
- [18] 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 (1994) 11623–11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.

- [19] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, J. Chem. Phys. 132 (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [20] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, J. Mol. Spectrosc. 148 (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-O](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-O).
- [21] Z. Kisiel <<http://info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>>.
- [22] J.K.G. Watson, Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules, J. Chem. Phys. 46 (1967) 1935–1949, <https://doi.org/10.1063/1.1840957>.
- [23] J.E. Bright Wilson, The vibration-rotation energy levels of polyatomic molecules, J. Chem. Phys. 4 (1936) 313–316, <https://doi.org/10.1063/1.1749833>.
- [24] H.M. Pickett, Vibration-rotation interactions and the choice of rotating axes for polyatomic molecules, J. Chem. Phys. 56 (4) (1972) 1715–1723, <https://doi.org/10.1063/1.1677430>.
- [25] J.-U. Grabow, N. Heineking, W. Stahl, Interdependence of parameters in multivariate fits, J. Mol. Spectrosc. 152 (1992) 168–173, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(92\)90126-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(92)90126-9).



Internal rotation in halogenated toluenes: Rotational spectrum of 2,3-difluorotoluene

K.P.Rajappan Nair^{a,b,*}, Sven Herbers^a, Jens-Uwe Grabow^a, Alberto Lesarri^c

^a Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Wilhelm-Gottfried-Leibniz-Universität Hannover, Callinstr. 3A, 30167 Hannover, Germany

^b Department of Atomic and Molecular Physics, Manipal Academy of Higher Education, Manipal 576104, India

^c Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 March 2018
In revised form 14 April 2018
Accepted 16 April 2018
Available online 25 April 2018

Keywords:

2,3-difluorotoluene
Internal rotation
Rotational spectroscopy
Microwave spectroscopy
Large amplitude motions
Molecular structure

ABSTRACT

The microwave rotational spectrum of 2,3-difluorotoluene has been studied by pulsed supersonic jet using Fourier transform microwave spectroscopy. The tunneling splitting due to the methyl internal rotation in the ground torsional state could be unambiguously identified and the three-fold (V_3) potential barrier hindering the internal rotation of the methyl top was determined as 2518.70(15) J/mol. The ground-state rotational parameters for the parent and seven ^{13}C isotopic species in natural abundance were determined with high accuracy, including all quartic centrifugal distortion constants. The molecular structure was derived using the substitution (r_s) method. From the rotational constants of the different isotopic species the r_s structure as well as the r_0 structure was determined. Supporting *ab initio* (MP2) and DFT (B3LYP) calculations provided comparative values for the potential barrier and molecular parameters.

© 2018 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Microwave spectroscopy is a unique technique and has placed a vital role in the studies of internal rotation problems and molecular interactions [1]. The high (sub-Doppler) resolution and the sensitivity of Fourier transform technique studied on molecular jets make this method unmatched by other experimental spectroscopic techniques [2–5]. Despite a considerable increase of studies in the last decades, some types of internal rotation problems have received less attention than desirable. In particular, low internal rotation barriers, like those of methylated toluenes, may produce large (even on the GHz scale) torsional splittings, adding difficulty to the assignment and interpretation of the rotational spectrum of these molecules [6–27]. In cases of high symmetry, the presence of six-fold potential barriers requires group theoretically appropriate treatments for a meaningful comparison between different molecules [6]. A global view of the molecular forces controlling the torsional motion of these molecules can only be adequately modeled if we provide a systematic set of experimental torsional barriers.

The structure and intramolecular interactions in toluene and substituted toluenes were subject of interest for a considerably

long time. Toluene has a methyl group attached to a C_{2v} -symmetric planar benzene ring, such that the V_3 potential term vanishes and only a tiny V_6 potential barrier remains, determined as 13.832068(3) cal/mol (57.873372(13) J/mol) from the splitting of the lines belonging to $|\pm m| = 3n$ states (with n being positive integer) [7–13]. However, when substituents are introduced on toluene, the symmetry may reduce and a V_3 potential barrier appears predominantly as in the case of ortho-chlorotoluene [20–24]. The barrier height may change considerably depending on the number and relative position of the substituents. Thus, in ortho-fluorotoluene the V_3 potential was found to be 649.3 cal/mol (2716.7 J/mol) [14] whereas in meta-fluorotoluene it is 45.3 cal/mol (189.5 J/mol) [10]. However, in para-fluorotoluene the V_6 potential becomes the leading term again and the value obtained is only 13.638 cal/mol (57.061 J/mol) [8,15,26]. The microwave spectra of ortho-chlorotoluene were investigated earlier and the potential barrier obtained for CH_3 torsion in ortho-chlorotoluene is 5642(5) J/mol [20,23,24]. The microwave spectra of the dihalogenated toluenes 2,4-, 2,5-, 2,6- and 3,5-difluorotoluenes were studied by us earlier [6,28,29] and the potential barriers were determined in these isomers. We have now extended these investigations to 2,3-difluorotoluene $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_2$ (Fig. 3), as part of a detailed internal rotation and structural study of substituted toluenes. No microwave study on this molecule was reported earlier. In this study we have employed Fourier transform microwave spectroscopy (FT-MW) on a molecular supersonic jet-expansion, largely

* Corresponding author at: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Wilhelm-Gottfried-Leibniz-Universität Hannover, Callinstr. 3A, 30167 Hannover, Germany.

E-mail address: kpr.nair@pci.uni-hannover.de (K.P.R. Nair).

benefiting from the higher resolution of this technique. Seven ^{13}C isotopologues of the molecule were also observed in natural abundance, resulting in an accurate structure of the carbon skeleton.

The experimental methods have been described elsewhere [30–33]. The coaxial adiabatic jet expansion simultaneously reduces the collisional as well as Doppler line-width and the molecules experience a strong rovibrational cooling, depopulating all but the lowest-lying rovibrational levels, and thereby efficiently simplifying the observed spectrum. We have also conducted *ab initio* calculations on the molecule aiding the assignment and to test the predictive value of the theoretical data against the experiment.

2. Experiment

Commercial samples of 2,3-difluorotoluene obtained from Alfa-Aesar GmbH were used without further purification. The spectra were taken on a pulsed supersonic jet Fourier transform microwave spectrometer in Hannover, using the coaxially oriented beam and resonator arrangement (COBRA) [30–33] described before. The principal advantage in the COBRA arrangement is the longer transit time of the molecular jet, which can be exploited for Stark effect experiments if necessary, rather than using external electrode plates, the spherical reflectors forming the resonator are utilized as high-voltage electrodes (Coaxially Aligned Electrodes for Stark effect Applied in Resonators, CAESAR) [33]. The substance was kept in a small reservoir at the nozzle orifice, using neon or helium as carrier gas (stagnation pressures of 1–2 bar). The spectra were measured in the frequency range 5–25 GHz. All frequency measurements were referenced to a GPS-disciplined rubidium frequency standard and unblended lines have an estimated uncertainty of <1 kHz. Lines separated less than ~ 5 kHz are not resolved.

2.1. Rotational spectrum and internal rotation barrier

Ab initio predictions were used to obtain estimates of the rotational parameters, electric dipole moments and the torsional

potential function for the parent species and seven isotopologues. Number of lines were then initially observed and identified in the frequency region 10–16 GHz, as exemplified in Fig. 1. However, in order to rationalize the spectrum some considerations should be given on the torsional fine structure. The internal rotation governed by V_3 barrier splits the three-fold degeneracy of the ground vibrational state ($v = 0$) in two (A, E) C_3 -symmetry components. Initially the A-symmetry series of lines was successfully fitted to an asymmetric rotor pattern for the parent and for its isotopologues by the program SPFIT written by Pickett [34]. The potential barrier obtained from DFT and *ab initio* calculations were used to obtain a theoretical prediction of the E-symmetry internal rotation component and could be easily identified first for the parent and of its isotopologues later on. An illustrative typical torsional splitting is shown in Fig. 1.

The rotational lines measured and their assignments are given in the Supplementary Material (Tables S1–S8). In order to fit the internal rotation splitting we have employed the program XIAM2 written by Hartwig [35,36].

The Hamiltonian employed for the asymmetric rotor in presence of a symmetric internal rotor can be written as

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

where the standard rigid frame-rigid top Hamiltonian is given by [4,34–37]

$$H_{\text{rr}} + H_{\text{ir}} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 + F\pi_\alpha^2 + V(\alpha) \quad (2)$$

which contains the rotational constants of the molecule (A, B, C) and the reduced rotational constant F of the methyl top. The components of the total angular momentum are denoted as P_g and refer to the principal inertia axes $g = a, b, c$. Specifically, $\pi_\alpha = P_\alpha - \rho_a P_a - \rho_b P_b$ contains the angular momentum P_α of the methyl top with $\rho_g = \lambda_g I_\alpha / I_g$ ($g = a, b$), the moment of inertia I_α of the methyl top, the structural moments of inertia I_g components of the molecule and the direction cosines λ_g between the internal rotation axis i and the respective inertial axes (in case of 2,3-difluorotoluene: $\lambda_a = \cos \delta$, $\lambda_b = \sin \delta$, $\delta = \angle(a, i)$; $\lambda_c = 0$ by symmetry).

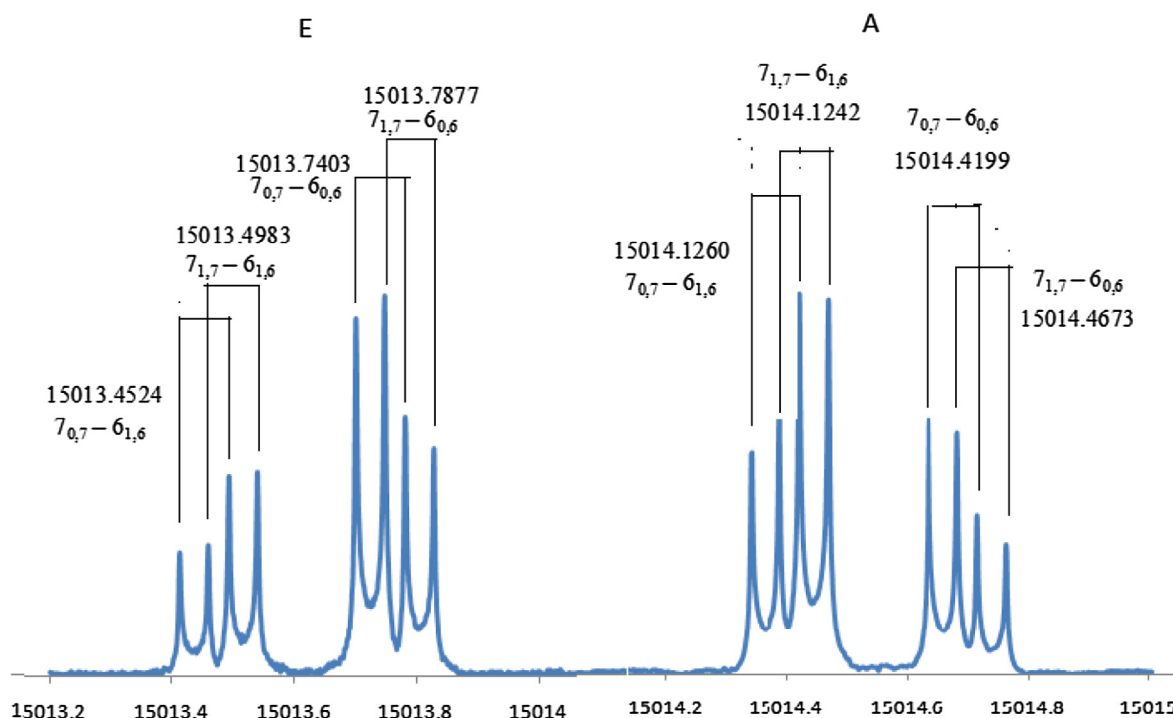


Fig. 1. (A–E) splitting and K splitting in the $J'-J = 7-6$ rotational transitions of 2,3-difluorotoluene.

According to the three-fold symmetry, the leading term of the hindering potential $V(\alpha)$ is written as

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2} [1 - \cos(3\alpha)], \quad (3)$$

where α is the internal rotation angle of the methyl group relative to the frame. Higher order potential terms (V_6 , V_9 etc.) have been neglected. The centrifugal distortion term H_{cd} in the Hamiltonian comprises standard fourth order terms for a semi-rigid rotor according to Watson's S-reduction [37]:

$$H_{cd} = -D_J P^4 - D_{JK} P_a^2 P_a^2 - D_K P_a^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \quad (4)$$

H_{ird} gives the empirical internal rotation – overall rotation distortion operator in the principle axis system [35–37]

$$H_{ird} = 2D_{\pi 2J} (p_\alpha - \rho P_r)^2 P^2 + D_{\pi 2K} [(p_\alpha - \rho P_r)^2 P_a^2 + P_a^2 (p_\alpha - \rho P_r)^2] + D_{\pi 2} - (p_\alpha - \rho P_r)^2 (P_b^2 - P_c^2) + (P_b^2 - P_c^2) (p_\alpha - \rho P_r)^2 + D_{c3J} \cos(3\alpha) P^2 \quad (5)$$

as used in the XIAM2 code with P_r being the angular momentum vector along the rho axis.

The spectral analysis was performed within the “Combined Axis Method” implemented in XIAM2, as described in detail earlier [35,36].

The A-symmetry species of lines were first fitted by the standard Watson Hamiltonian [37] (S-reduction, I^r representation) and later the E-symmetry species transitions were included using the internal rotation XIAM2 Hamiltonian. The least square fit resulted into the rotational, centrifugal and internal rotation parameters. The results for the parent molecule are given in Table 1. The complete list of rotational transitions is available as supplementary material [Tables S1–S8]. The obtained V_3 potential barrier amounts to 2518.70(15) J/mol (210.547(12) cm^{-1}) which is comparable to the V_3 values in 2,5- and 2,4-difluorotoluene [28,29]. The reported errors are 1- σ uncertainties.

Transitions due to ^{13}C isotopes in seven inequivalent positions of the carbon skeleton have also been measured in natural abundance (1%). Between 28 and 48 individual transitions have been measured for each mono-substituted isotopologue. The experimental rotational constants of the ^{13}C species are collected in Table 2. In deriving the rotational constants all the centrifugal distortion and internal rotation parameters were fixed to those of the parent molecule, resulting in standard deviations less than 5 kHz in all cases.

2.2. Molecular structure

The molecular structure of the title compound was derived from multiple isotopic data. The rotational constants obtained for seven ^{13}C isotopologues, substituted at the six ring positions and in the methyl group, are collected in Table 2.

The position of each substituted carbon atom was first calculated using the substitution method (r_s) of Kraitchman, which provides the absolute atomic coordinates in the principal axis system [38–41]. This approach exploits just the differences in the

Table 1

Experimental and theoretical rotational parameters for the most abundant isotopologue (parent species) of 2,3-difluorotoluene in the I^r representation.

Molecular parameter	Experiment XIAM	Theory	
		B3LYP/6-311++g (2d,2p)	MP2/6-311++g (2d,2p)
A (MHz)	2283.8611(13)	2287.635	2280.0867
B (MHz)	1764.90839(60)	1765.246	1764.885
C (MHz)	1001.707945(37)	1002.506	1000.931
D_J (kHz)	0.022(29)	0.0484	0.0485
D_{JK} (kHz)	0.451(55)	0.0920	0.0926
D_K (kHz)	-0.57(31)	-0.0035	-0.0044
d_1 (kHz)	-0.022(20)	-0.0256	-0.0257
d_2 (kHz)	-0.0172(57)	-0.0076	-0.0077
$D_{\pi 2}$ (Hz)	-21.779(73)		
V_3 (J/mol)	2518.70(14)		2736
V_3 (cm^{-1})	210.546(12)		229
δ (radian)	0.47369(33)	0.5034	0.5073
$ \mu_a $ (D)		1.751	1.676
$ \mu_b $ (D)		2.021	1.976
$ \mu_c $ (D)		0.000	0.000
$ \mu $ (D)		2.674	2.591

XIAM program is used to fit the lines to the rotational constants and the potential barrier.

Standard deviation of the fit of the lines is 1 kHz. δ is the angle between the a -axis and the internal rotation axis.

Table 2

Rotational constants of mono-substituted ^{13}C isotopologues of 2,3-difluorotoluene. Centrifugal distortion and internal rotation parameters of all ^{13}C species are fixed at the values of the most abundant isotopologue (parent species).

Species	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	No. of transitions
Parent	2283.8611(13)	1764.90839(60)	1001.707945(37)	89
C1	2283.8655(77)	1755.0621(29)	998.530392(44)	37
C2	2279.940(51)	1764.969(17)	1000.97326(15)	28
C3	2283.921(13)	1756.8811(51)	999.129445(62)	44
C4	2264.194(20)	1755.4699(78)	994.883149(55)	48
C5	2237.920(38)	1764.919(15)	992.773272(85)	44
C6	2262.127(24)	1755.8896(96)	994.618096(64)	40
C7	2279.899(13)	1724.6220(47)	987.855898(71)	41

Table 3

Ring and methyl carbon atomic coordinates.

	Kraitchman r_s coordinates			From MP2 calculations			Final coordinates used		
	a	b	C	a	b	c	a	b	c
C(1)	1.27004	0.02096	0.0	1.27505	0.08729	0.0	1.27004	0.08729	0.0
C(2)	0.10124*	-0.61821	0.0	0.07795	-0.62245	0.0	0.07795*	-0.61821	0.0
C(3)	-1.14618	0.07715	0.0	-1.15264	0.02328	0.0	-1.14618	0.02328*	0.0
C(4)	-1.22379	1.40660	0.0	-1.22422	1.40750	0.0	-1.22379	1.40660	0.0
C(5)	-0.04409*	2.13599	0.0	-0.03678	2.13954	0.0	-0.03678*	2.13599	0.0
C(6)	1.19418	1.47854	0.0	1.19453	1.48368	0.0	1.19418	1.47854	0.0
C(7)	2.58413	-0.65418	0.0	2.58226	-0.65448	0.0	2.58413	-0.65418	0.0

* Imaginary coordinates from Kraitchman fit. MP2 values are taken for the starred coordinates as final coordinates.

Table 4
Kraitchman substitution (r_s), semi empirical zero point (r_0) and B3LYP/6-311++g(2d,2p) predicted equilibrium (r_e) structure of 2,3-difluorotoluene. Errors in r_0 are 1 – σ deviations. Bond lengths (r) in Å, angles (A) and dihedral angles (D) in degree.

Parameter	r_s (KRA) ^a	r_0 (STRFIT)	Pred. r_e
r_{C1-C2}	1.3852(26)	1.3918(20) ^a	1.3900
r_{C2-C3}	1.3820(25)	1.3883(20) ^a	1.3866
r_{C3-C4}	1.3855(13)	1.3844(20) ^a	1.3826
r_{C4-C5}	1.3932(15)	1.3922(20) ^a	1.3904
r_{C5-C6}	1.3955(16)	1.3926(derived)	1.3908
r_{C6-C1}	1.3933(13)	1.3980(20) ^a	1.3963
r_{C7-C1}	1.5088(17)	1.5049(24)	1.5048
r_{C7-H}		1.0939(9) ^b	1.0907
r_{C7-H}		1.0939(9) ^b	1.0907
r_{C7-H}		1.0911(9) ^b	1.0879
r_{C4-H}		1.035(26) ^c	1.0800
r_{C5-H}		1.036(26) ^c	1.0805
r_{C6-H}		1.037(26) ^c	1.0815
r_{C2-F}		1.3516(52) ^d	1.3488
r_{C3-F}		1.3491(52) ^d	1.3463
$A_{C2-C3-C4}$	120.87(41)	120.78(fixed)	120.78
$A_{C1-C2-C3}$	121.72(31)	121.68(fixed)	121.68
$A_{C6-C1-C2}$	117.50(40)	117.12(fixed)	117.12
$A_{C3-C4-C5}$	118.36(17)	118.52(fixed)	118.52
$A_{C4-C5-C6}$	120.32(24)	120.44(derived)	120.44
$A_{C5-C6-C1}$	121.23(18)	121.46(derived)	121.46
$A_{C7-C1-C2}$	119.95(22)	120.08(15)	120.17
$A_{H-C7-C1}$		111.24(fixed)	111.24
$A_{H-C7-C1}$		111.24(fixed)	111.24
$A_{H-C7-C1}$		110.54(fixed)	110.54
$A_{H-C4-C3}$		119.79(159) ^e	119.27
$A_{H-C5-C4}$		120.12(159) ^e	119.60
$A_{H-C6-C1}$		119.29(159) ^e	118.77
$A_{F-C2-C3}$		118.86(21) ^f	118.71
$A_{F-C3-C4}$		120.45(21) ^f	120.29
$D_{H-C7-C1-C2}$		59.54(fixed)	59.54
$D_{H-C7-C1-C2}$		-59.54(fixed)	-59.55
$D_{H-C7-C1-C2}$		180.00(fixed)	180.00

a-f – Fit as one parameter, with differences fixed to prediction; g – Kraitchman r_s structure.

moments of inertia upon isotopic substitution, thereby also achieving a partial cancellation of the zero-point vibrational contributions to the ground-state moments of inertia. The resulting atomic coordinates are compared with the *ab initio* data in Table 3. The derived bond lengths and valence angles are collected in Table 4. We have also performed an effective vibrational ground-state structure (r_0) calculation, in which differences between

similar parameters (e.g. the C–C bond lengths within the aromatic ring) were held at the predicted equilibrium structure values. Also bond angles in the ring (C–C–C) and angles involving the methyl rotor hydrogen atoms were fixed to their predicted values. The r_0 fit utilizing STRFIT [42] reproduces all experimental rotational constants with less than 90 kHz deviation. The derived bond lengths and valence angles are collected in Table 4, together with the theoretical equilibrium (r_e) *ab initio* values obtained from B3LYP/6-311++g(2d,2p) optimization.

3. Theoretical predictions

To support this work, we used several computational models. *Ab initio* calculations are available for other dihalogenated toluenes [6,28,29], but apparently not for 2,3-difluorotoluene. We have made calculations using the Kohn-Sham density functional theory [43] employing Becke's three parameter hybrid exchange functional [44] and the Lee-Yang-Parr correlation functional [45] (B3LYP), which is assumed to be adequate for our purposes [46]. For comparison, those calculations were replicated using the second order Møller-Plesset perturbation method (MP2) [47,48]. The calculations were performed with the GAUSSIAN09 package [49] and the split-valence triple- ζ basis set 6-311++G(2d,2p), previously used in the analysis of other difluorotoluenes [6,28,29], allowing for a direct comparison. The computational results are presented in Table 4. The agreement of the rotational parameters with the experimental constants in Table 1 is quite satisfactory and the isotopic dependence is well reproduced. Following a vibrational frequency calculation in the harmonic approximation we additionally calculated the quartic centrifugal distortion coefficients. Finally, we have also calculated the torsional barrier at the MP2/6-311++G(2d,2p) level of theory. The observed barrier $V_3(\text{exp}) = 2.52$ kJ/mol is well reproduced by the *ab initio* calculations, which predicts a barrier $V_3(\text{theor}) = 2.74$ kJ/mol. The results of the relaxed potential energy surface scan to determine the potential barrier are also illustrated in Fig. 2.

4. Discussion

Comparisons of the barrier to internal rotation in toluene and mono- and disubstituted halotoluenes are revealing. A comparison of available experimental data shows that para-mono substituted

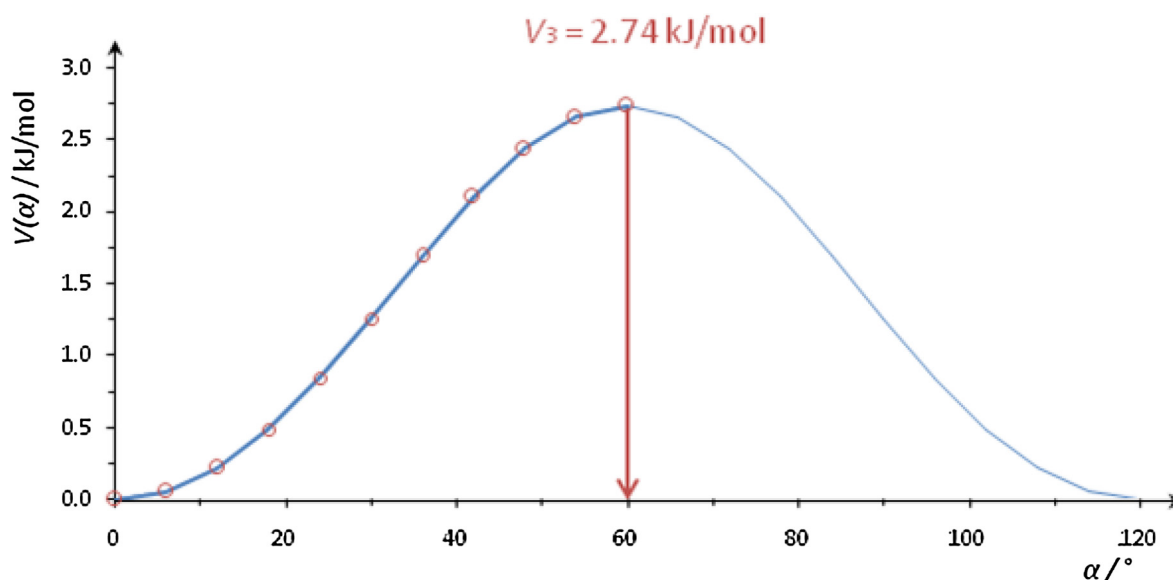


Fig. 2. MP2/6-311++G(2d,2p) relaxed potential energy scan. The step size is 6°, circles are used to mark the calculated values.

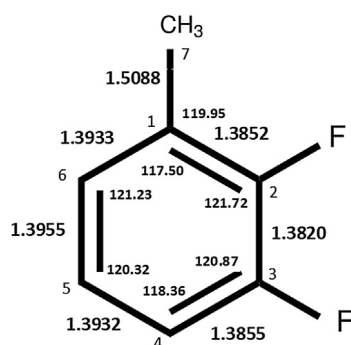


Fig. 3. 2,3-difluorotoluene (r_s structure).

Table 5
Comparison of V_3 potential in some halogenated toluene.

Molecule	V_3 Potential		Reference
	J/mol	cm^{-1}	
2,5 difluorotoluene	2580 (12)	215.67 (1.0)	[29]
2,4 difluorotoluene	2801.44 (82)	234.18 (68)	[28]
2,3 difluorotoluene	2518.70 (14)	210.546 (12)	Present
o-fluorotoluene	2716.7	227.10	[14]
m-fluorotoluene	189.5	15.84	[10]

fluoro- and chlorotoluenes [8,13,15,19] have barriers very similar to toluene (0.0571 and 0.0583 vs 0.05787 kJ/mol, respectively). This suggests that there is only a small effect from the substituents in the *para* position on the bonding characteristics of the methyl group of toluene. Conversely, the introduction of two symmetric electronegative substituents in *ortho* or *meta* positions considerably increases the internal rotation barrier reflecting a larger influence in the molecular orbital distribution of the halotoluenes.

5. Conclusion

We have observed the rotational spectra of parent and isotopologue molecules of 2,3-difluorotoluene. The spectrum is dominated by significant torsional doublings arising from the three-fold potential barrier hindering internal rotation. To simplify the spectrum analysis, the experiment was conducted in a jet expansion, allowing the detection of the lowest-lying torsional sub-states of the ground vibrational state. Structural information, such as bond lengths and valence angles, could be determined in terms of r_s and r_0 structures. Also a comparison of the internal rotation potential barrier with those of other mono- and disubstituted toluenes, both experimentally and theoretically, is provided. Table 1 (rotational parameters and internal rotation barrier) and Table 4 (structure) show the comparisons of the most relevant molecular properties of 2,3-difluorotoluene. The *ab initio* predictions allow for a reasonable description of the rotational parameters (relative deviations between equilibrium *ab initio* and experimental vibrational ground state rotational constants are below ca. 0.2% for the rotational constants). The *ab initio* prediction of the internal rotation barrier is almost the same as the experimental value. The deviation of the centrifugal distortion constants from *ab initio* values is believed to be due to the fact that only low rotational transitions (maximum J is 11 and maximum K is 3) are fitted. Inclusion of transitions with high J and high K_a would lead to smaller errors in the centrifugal distortion constants and probably also increase the agreement between experiment and prediction up to a certain point. A fit keeping the centrifugal distortion constants fixed as from *ab initio* predictions gives the same rotational constants and the potential barrier within the error limits.

Table 5 gives a comparison of the potential barrier in some fluorosubstituted toluenes. The investigation of internal rotation barriers in methylated toluenes will increase the empirical data prerequisite for a general description of the substituent effects towards intramolecular dynamics in conjugated bond systems such as aromatic molecules.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Land Niedersachsen and the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) for funding. AL thanks the Spanish MINECO-FEDER project CTQ2015-68148-C2-2P for funds. Also we want to acknowledge the support of the cluster service team at the Leibniz University IT services (LUIS) of Hannover, Germany in the course of this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2018.04.007>.

References

- [1] D.G. Lister, J.N. MacDonald, N.L. Owen, *Internal Rotation and Inversion: An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- [2] J.-U. Grabow, W. Caminati, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009, chap. 14.
- [3] W. Caminati, J.-U. Grabow, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009, chap. 15.
- [4] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.
- [5] I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* 260 (2010) 1–18.
- [6] K.P. Rajappan Nair, Michaela K. Jahn, Alberto Lesarri, Vadim V. Ilyushin, Jens-Uwe Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 26463–26470.
- [7] H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 940–944.
- [8] H.D. Rudolph, H. Seiler, *Z. Naturforsch.* 20a (1965) 1682–1686.
- [9] D. Schwoch, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 57 (1975) 47–74.
- [10] H.D. Rudolph, A. Trinkhaus, *Z. Naturforsch.* 23a (1968) 68–76.
- [11] H.D. Rudolph, K. Walzer, I. Krutzik, *J. Mol. Spectrosc.* 47 (1973) 314–339.
- [12] W.A. Kreiner, H.D. Rudolph, B.T. Tan, *J. Mol. Spectrosc.* 48 (1973) 86–99.
- [13] Vadim Ilyushin, Zbigniew Kisiel, Lech Psczołkowski, Heinrich Maeder, Jon T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 259 (2010) 26–38.
- [14] J. Susskind, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2492–2501.
- [15] J. Rotstegge, H. Hartwig, H. Dreizler, *J. Mol. Struct.* 478 (1999) 37–47.
- [16] V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison, G. Roussy, *J. Mol. Spect.* 89 (1981) 42–52.
- [17] Z. Kisiel, E. Bialkowska-Jaworska, L. Psczołkowski, H. Maeder, *J. Mol. Spectrosc.* 227 (2004) 109–113.
- [18] S. Jacobsen, U. Andersen, H. Mäder, *Struct. Chem.* 14 (2003) 217–225.
- [19] G.E. Herberich, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 761–764.
- [20] K.P.R. Nair, K. Epple, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 146–152.
- [21] K.P.R. Nair, *J. Mol. Struct.* 477 (1999) 251–254.
- [22] K.P.R. Nair, S. Eappen, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 39 (2001) 750–751.
- [23] D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 220 (2003) 234–241.
- [24] K.P.R. Nair, J. Demaison, G. Wlodarczak, I. Merke, *J. Mol. Spectrosc.* 237 (2006) 137–142.
- [25] S. Maiti, A.I. Jaman, R.N. Nandi, *J. Mol. Spectrosc.* 177 (1996) 29–33.
- [26] P.N. Ghosh, *J. Mol. Spectrosc.* 138 (1989) 505–520.
- [27] R.A. Walker, Erik C Richard Kueih-Tzu Lu, J.C. Kueih-Tzu Lu, J.C. Weisshaar, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 12422–12433.
- [28] K.P. Rajappan Nair, Dennis Wachsmuth, Jens-Uwe Grabow, Alberto Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 337 (2017) 46–50.
- [29] K.P. Rajappan Nair, Sven Herbers, Daniel A. Obenchain, Jens-Uwe Grabow, Alberto Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 344 (2018) 21–26.
- [30] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A. Phys. Sci.* 45a (1990) 1043–1044.
- [31] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084.
- [32] J.-U. Grabow, *Habilitationschrift*, Hannover University, 1994.
- [33] M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instruments* 75 (2004) 2111.
- [34] H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.* 148 (1991) 371–377.
- [35] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 51a (1996) 923–932.
- [36] H. Dreizler, *Fortsch. Chemie Forsch.* 10 (1968) 59–155.
- [37] J.K.G. Watson, in: *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier, Amsterdam, 1997, pp. 1–89.
- [38] Z. Kisiel, B.A. Pietrewicz, F.W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6970–6978.
- [39] J. Demaison, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 215 (2002) 78–84.
- [40] H.D. Rudolph, Determination of the structural parameters from the inertial moments, in: J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Csaszar (Eds.), *Equilibrium*

- Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry, CRC Press, Boca Raton (FL).
- [41] J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Császár (Eds.), *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [42] Z. Kisiel, *J. Mol. Spec.* 218 (2003) 58–67.
- [43] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1138.
- [44] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [45] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Paar, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [46] C.W. Bauschlicher, A. Ricca, H. Patridge, S.R. Langhoff, in: *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, 1997, pp. 165–227.
- [47] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [48] V. Alvin Schubert, David Schimidtz, Melanie Schnell, *Mol. Phys.* 111 (2013) 2189–2197.
- [49] Gaussian 09, Revision A.02, 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. 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. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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 09*, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

Blurring out hydrogen: The dynamical structure of teflic acid

S. Herbers,^{a)} D. A. Obenchain, P. Kraus, D. Wachsmuth, and J.-U. Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover, Hannover 30167, Germany

(Received 2 March 2018; accepted 2 May 2018; published online 21 May 2018)

The microwave spectra of 10 teflic acid isotopologues were recorded in the frequency range of 3–25 GHz using supersonic jet-expansion Fourier transform microwave spectroscopy. Despite being asymmetric in its equilibrium structure, the delocalization of the hydrogen atom leads to a symmetric top vibrational ground state structure. In this work, we present the zero point structure obtained from the experimental rotational constants and an approach to determine the semi-experimental equilibrium structure aided by *ab initio* data. The Te–O bond length determined in the equilibrium structure is accurate to the picometer and can be used as a benchmark for computational methods treating relativistic effects. *Published by AIP Publishing.* <https://doi.org/10.1063/1.5027487>

I. INTRODUCTION

Teflic acid (TeF_5OH) exhibits a quadratic bipyramidal shape with the hydroxyl group at one of its axial positions, making it one of the very few examples of large amplitude motions (LAM) on a potential energy surface with C_4 symmetry. It is a solid compound which melts at 39.1°C and boils at 59.7°C .¹ TeF_5OH can be synthesized using the reaction of BaH_4TeO_6 ¹ or $\text{Te}(\text{OH})_6$ ² with fluorosulfonic acid (HFSO_3). Many derivatives of TeF_5OH are easily obtained, e.g., adding SO_3 results in $\text{F}_5\text{TeOSO}_3\text{H}$ (bp: 132.7°C), which can react with HFSO_3 to form $\text{F}_5\text{TeOSO}_2\text{F}$ (bp: 59.8°C). Most by-products react with water to give TeF_5OH , but an excess of water leads to hydrolysis. The different reaction paths are given in Fig. 1.¹ On TeF_5OH and some of its derivatives, vibrational spectroscopy and nuclear magnetic resonance studies were carried out,^{3,4} which show an indistinguishable behavior of the four equatorial fluorine atoms in TeF_5OH .

Teflic acid undergoes an interesting chemistry with xenon compounds. Mixing XeF_2 with TeF_5OH yields the XeF_2 -derivatives $\text{TeF}_5\text{OXeOTeF}_5$ and TeF_5OXeF .^{5,6} Both compounds are stable under vacuum and up to 130°C .

Following an early microwave study on TeF_5Cl ⁷ and a gas phase electron diffraction study on TeF_6 ,⁸ this is only the third study that aims to determine precise structural data of a sixfold bound tellurium atom measured at high accuracy in the gas phase.

II. RESULTS AND DISCUSSION

After recording the microwave spectrum, the signals originating from TeF_5OH were identified by their characteristic Te-isotopologue patterns, as shown in Fig. 2(a). The relative intensities reflect the natural abundance of the respective isotopes. Heavier tellurium isotopes raise the moment of inertia and thus lower the rotational constant. Anomalously, for the set of ^{18}O -isotopologues, this trend is just reversed, as shown in

Fig. 2(b). Here, incrementing the mass of the tellurium nucleus decrements the moment of inertia. This is due to vibrational effects that can dominate a mass change at very small coordinates in the inertia principal axes system. Thus, it can be assumed that ^{18}O -substitution moves the center of mass closer to the tellurium atom and that the oxygen and the tellurium in the parent molecule are on the same side of the center of mass. The ^{125}Te -isotopologue signals were not assigned even though the isotope has a relatively high abundance of about 7%. However, the relative intensity of the signals is weaker since they are subject to splitting by spin-rotational coupling of the ^{125}Te nucleus with $I = 1/2$, while the Te nuclei of all assigned isotopologues exhibit a spin $I = 0$.

A particular feature of the recorded spectrum is the presence of many narrow splittings. These splittings can only partially be explained by centrifugal distortion that lifts the K-degeneracy of the dynamically symmetric top. Additional effects might come from spin rotational coupling of hydrogen or fluorine nuclei or from internal rotation effects caused by the hydrogen. The D- and ^{18}OD -isotopologue signals were also detected in a deuterium enriched sample, but neither the Te-isotopologue splittings nor the D-nuclear hyperfine structure could be resolved, as shown in Figs. 2(c) and 2(d). The spectra of the different isotopologues are those of symmetric tops. Even though the equilibrium structure is clearly asymmetric, the delocalization of the hydrogen atom over a fourfold potential leads to a symmetric top r_0 structure. The barrier height of this fourfold potential was estimated by a relaxed potential energy surface scan to be 1.3 kJ/mol. However, since no internal rotation splitting could be identified in the spectrum, there is no experimental validation of this value. Furthermore, under ^{18}O or D substitution, the classification changes from oblate ($A = B > C$) to prolate top ($A > B = C$), while all the isotopologues are nearly spherical tops. The rotational constants of the different species are summarized in Table I. From the rotational constants of the $^{130}\text{TeF}_5\text{OH}$, $^{122}\text{TeF}_5\text{OH}$, and $^{130}\text{TeF}_5^{18}\text{OH}$ isotopologues, the Te–O bond length in the substitution structure r_s was determined to be $r_{s,\text{Te-O}} = 1.874 \text{ \AA}$. Of course different choices can be made for the determination of the substitution structure value. If, e.g., the

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: sven.herbers@pci.uni-hannover.de

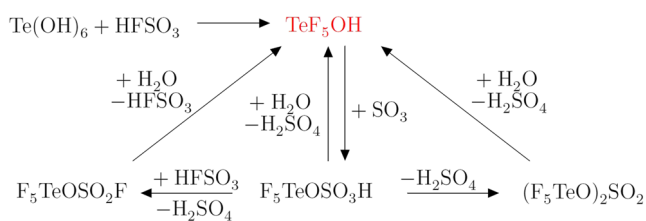


FIG. 1. Reaction paths for the system $\text{Te(OH)}_6 + \text{HFSO}_3$ based on Fig. 1 in Ref. 1.

^{18}O isotopologue is chosen as the parent species, the coordinate of Te in the substitution structure is imaginary and setting it to zero gives a value of $r_{s,\text{Te-O}} = 1.873$ Å. An overview for several choices is given in Table II.

The experimental r_0 structure was determined by assuming a symmetric top structure with axial F–Te–O atoms located

on the molecular symmetry axis and the hydrogen being delocalized over four positions aligned with the fluorine atoms. The schematic structure used in the structure fits is shown in Fig. 3.

Comparison of experimental r_s or r_0 structures with *ab initio* calculations is problematic, as the latter usually give r_e or $r_{0,\text{av}}$ structures. The r_0 structure depends somewhat on the inverse of the root mean square of the inverse coordinates $1/\sqrt{\langle 1/r_0^2 \rangle}$ (however, this is not exactly true with more than two atoms involved) since it is determined from rotational constants, while the $r_{0,\text{av}}$ structure depends on the average $\langle r_0 \rangle$, hence the subscript “av.” r_e refers to the equilibrium structure and r_s refers to the Kraitchman⁹ substitution structure. However, from computational A_0 , B_0 , and C_0 rotational constants including vibrational anharmonic effects, the *ab initio* r_0 structure can be predicted. The predictions for A_0 , B_0 , and C_0 assume an asymmetric rotor structure, neglecting the delocalization of the hydrogen atom over a fourfold potential. This leads to an asymmetric computational r_0 structure lacking direct comparability with the symmetric experimental r_0 structure. Fit deviations of the rotational constants in the *ab initio* r_0 structure are up to 1.1 MHz. This is likely caused by the oxygen being very close to one of the principal axes creating small coordinate anomalies, as described in Ref. 10. Furthermore, some of the structural parameters in the *ab initio* r_0 fit were fixed to $r_{0,\text{av}}$ values.

To obtain the semi-experimental (SE) equilibrium structure r_e^{SE} , the differences in *ab initio* B_e and B_0 could be utilized to obtain semi-experimental B_e values to use in the structure fit, but since the coordinate system of the asymmetric *ab initio* r_0 structure and the symmetric r_0^{SE} structure are different and the rotational constants cannot be directly compared to each other, this approach was not followed. To obtain the r_e^{SE} and $r_{0,\text{av}}^{\text{SE}}$ structures, differences in bond lengths and angles from the *ab initio* r_e , $r_{0,\text{av}}$, and r_0 data were used instead. This procedure is expected to be accurate in magnitude so that the bigger difference ($r_0 - r_e$ or $r_0 - r_{0,\text{av}}$) was added to the errors of the semi-experimental structures. The $2\text{-}\sigma$ uncertainties of the fit parameters in the r_0 structure fit are small but lack meaning since some parameters are subject to constraints or are fixed on predicted values. To give more useful errors, estimates on the accuracy of the predicted angles $A_{\text{H-O-Te}}$, $A_{\text{O-Te-Fax}}$ and the difference in average equatorial and axial fluorine bond lengths were made so that any prediction with similar quality should give a result for those parameters within the chosen interval, which was tested with a few different methods/basis sets (see the [supplementary material](#)). A possible deviation of 6° in the angle $A_{\text{H-O-Te}}$, which is fixed on the predicted $r_{0,\text{av}}$ value, is estimated. A change in $A_{\text{H-O-Te}}$ by $\pm 6^\circ$ induces a direct change of $r_{\text{O-H}}$. The other parameters also change slightly since they are correlated to each other via the center of mass condition (first moment condition). The maximum change is added to the values of the $2\text{-}\sigma$ uncertainty for all parameters. Another source of error is the difference in the bond length $r_{\text{F-Te}}$ of the average equatorial fluorine atom to the axial fluorine atom being fixed to the predicted $r_{0,\text{av}}$ value of 0.0073 Å. Assuming accuracy to the order magnitude, this value is added to the

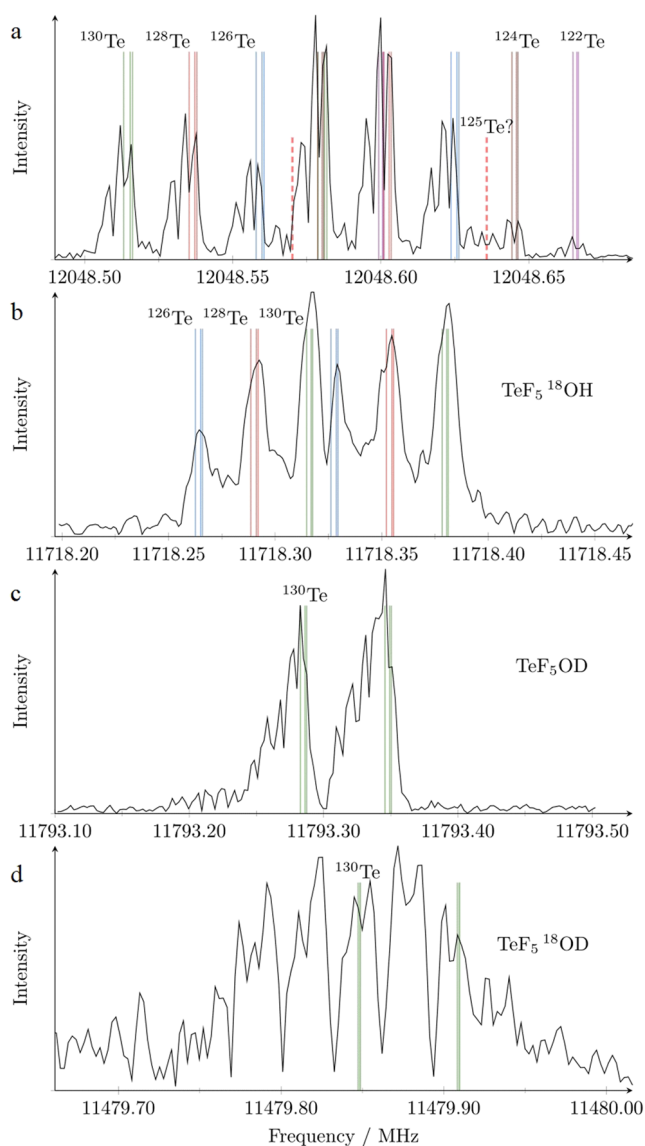


FIG. 2. $J' - J'' = 3 - 2$ transitions for different isotopologues. Each transition is a Doppler split. The experimental spectrum is shown in black. The frequencies predicted from the determined spectroscopic parameters with added Doppler splitting are shown as colored vertical lines. (a) ^{16}OH , 3000 acquisitions, (b) ^{18}OH , 30 000 acquisitions, (c) ^{16}OD , 1000 acquisitions, and (d) ^{18}OD , 76 000 acquisitions.

TABLE I. Rotational constants (MHz) of the isotopologues of teflic acid. Experiment (SPFIT), semi-experimental r_0 structure (STRFIT), and *ab initio* values from MP2 (frozen core)/SDD/aug-cc-pVTZ calculations (MP2). Errors for SPFIT are 1- σ uncertainties.

		$^{130}\text{TeF}_5\text{OH}$	$^{128}\text{TeF}_5\text{OH}$	$^{126}\text{TeF}_5\text{OH}$	$^{124}\text{TeF}_5\text{OH}$	$^{122}\text{TeF}_5\text{OH}$
A_0	MP2	1979.725				1979.674
	STRFIT	2008.090 91	2008.095 64	2008.100 46	2008.105 35	2008.110 33
B_0	MP2	1972.198				1972.203
	STRFIT	2008.090 91	2008.095 64	2008.100 46	2008.105 35	2008.110 33
	SPFIT	2008.094 95(48)	2008.098 51(41)	2008.102 06(39)	2008.105 51(33)	2008.109 10(32)
C_0	MP2	1942.703				1942.710
	STRFIT	1980.584 15	1980.584 15	1980.584 15	1980.584 15	1980.584 15
		$^{130}\text{TeF}_5^{18}\text{OH}$	$^{128}\text{TeF}_5^{18}\text{OH}$	$^{126}\text{TeF}_5^{18}\text{OH}$	$^{130}\text{TeF}_5\text{OD}$	$^{130}\text{TeF}_5^{18}\text{OD}$
A_0	MP2	1944.420		1944.389	1955.674	1941.389
	STRFIT	1980.584 15	1980.584 15	1980.584 15	1974.368 80	1974.368 80
B_0	MP2	1926.848		1926.865	1928.381	1885.583
	STRFIT	1953.059 07	1953.059 11	1953.059 15	1965.562 20	1913.308 40
	SPFIT	1953.061 11(12)	1953.056 68(9)	1953.052 30(13)	1965.555 02(73)	1913.315 24(83)
C_0	MP2	1919.203		1919.173	1922.950	1877.550
	STRFIT	1953.059 07	1953.059 11	1953.059 15	1965.562 20	1913.308 40

TABLE II. Overview of substitution structure values for different substitutions. Subs1 and Subs2 are the changes within the isotopologues compared to the parent. Errors based on uncertainties in the rotational constants. The error for the oxygen z -coordinate is 0.000 02 Å in all cases and written as (0).

Parent	$^{130}\text{Te}^{16}\text{OH}$	$^{130}\text{Te}^{16}\text{OH}$	$^{130}\text{Te}^{16}\text{OH}$	$^{130}\text{Te}^{16}\text{OH}$	$^{130}\text{Te}^{18}\text{OH}$
Subs1/Subs2	$^{122}\text{Te}/^{18}\text{O}$	$^{124}\text{Te}/^{18}\text{O}$	$^{126}\text{Te}/^{18}\text{O}$	$^{128}\text{Te}/^{18}\text{O}$	$^{128}\text{Te}/^{16}\text{O}$
$r_{s,\text{Te-O}}$ (Å)	1.874(3)	1.874(3)	1.874(3)	1.874(3)	1.873(0)
z_{Te} (Å)	0.015(3)	0.015(3)	0.015(3)	0.015(3)	0 ^a
Z_{O} (Å)	1.889(0)	1.889(0)	1.889(0)	1.889(0)	1.873(0)

^aThe coordinate of tellurium and its error are set to zero since the $z_{\text{Te}} = 0.017i$ Å is imaginary for both, ^{128}Te and ^{126}Te substitution. The bond length is the distance of the oxygen from the origin.

error in the fluorine bond lengths. The maximum change in all other parameters when changing the difference in the fluorine bond lengths by ± 0.0073 Å is added to the errors. The influence is negligible for all parameters other than $A_{\text{O-Te-Feq}}$ with 0.04° . The last source of error addressed here is the assumption that the oxygen lies on the symmetry axis. Allowing for a



FIG. 3. Semi-experimental r_0 structure of TeF_5OH . Hydrogen (white), oxygen (red), tellurium (brown), and fluorine (yellow).

deviation of $\pm 3^\circ$ between the Te–O bond and the symmetry axis, with the angle H–Te–F_{ax} being fixed, gives rise to a change of 0.0013 Å in $r_{\text{Te-O}}$ and 0.093 Å in $r_{\text{O-H}}$. These values were also added to the errors. The determined r_e , $r_{0,\text{av}}$, and r_0 structures are listed in Table III. There is no structure based purely on experimental data so that comparisons are made between “semi-experimental” and “*ab initio*” structures. The Te–O bond length of 1.8716 Å in the r_0^{SE} structure agrees well with the r_s values listed in Table II. Influences not explicitly accounted for in the errors are within the point mass approximation and the assumption that the r_0 structure is the same for all isotopologues. However, these contributions to the error are expected to be comparably small within coordinates that do not relate to hydrogen. Although the hydrogen coordinates are somewhat undetermined, the r_e structure provided here can be used for comparison to predictions of methods treating relativistic effects. The contribution of relativistic effects to the Te–O bond length was estimated to be +0.013 Å or +0.034 Å with two different basis sets, and further details are given in Sec. IV.

The Te–O bond length determined in this study is shorter than the bond length in solid telluric acid $\text{Te}(\text{OH})_6$ with an

TABLE III. Predicted and semi-experimental r_e , $r_{0,av}$, and r_0 structures (bond lengths r in Å, bond angles A , and dihedral angles D in degree). Errors are estimated upper limits for possible deviation. Equatorial fluorine atoms are labeled “eq” or by their approximate H–O–Te–F dihedral angle. Axial fluorine atoms are labeled “ax,” and average values are designated as “ø.”

Parameter	<i>Ab initio</i> prediction			Semi-experimental structures		
	r_e	$r_{0,av}$	r_0	r_0^{SE}	$r_{0,av}^{SE}$	r_e^{SE}
r_{H-O}	0.968	0.929	0.959	0.962(274)	0.932(282)	0.970(282)
r_{O-Te}	1.8724	1.8770	1.8754	1.8716(85)	1.8732(116)	1.8686(116)
r_{Te-Fax}	1.837	1.841	1.840 ^a	1.822(18) ^a	1.823(21)	1.819(21)
r_{Te-F0}	1.855	1.858	1.857 ^a			
r_{Te-F90}	1.844	1.848	1.847 ^a			
$r_{Te-F270}$	1.844	1.848	1.847 ^a			
$r_{Te-F180}$	1.835	1.839	1.839 ^a			
$r_{Te-Feq, \phi}$	1.845	1.848	1.848 ^a	1.830(17) ^a	1.830(20)	1.827(20)
A_{H-O-Te}	110.00	111.67	111.67 ^b	111.67 ^b	111.67	110.00
$A_{O-Te-Fax}$	179.08	179.09	179.09 ^b	180.00 ^c		
$A_{O-Te-F0}$	91.44	91.70	91.32 ^d			
$A_{O-Te-F90}$	92.40	92.14	91.77 ^d			
$A_{O-Te-F270}$	92.40	92.14	91.77 ^d			
$A_{O-Te-F180}$	88.86	89.21	88.83 ^d			
$A_{O-Te-Feq, \phi}$	91.28	91.30	90.92	90.70(67) ^e	91.08(104)	91.06(104)
$D_{H-O-Te-Fax}$	180	180	180 ^b			
$D_{H-O-Te-F0}$	0	0	0 ^b	c		
$D_{H-O-Te-F90}$	89.73	89.75	89.75 ^b	c		
$D_{H-O-Te-F270}$	270.27	270.25	270.25 ^b	c		
$D_{H-O-Te-F180}$	180	180	180 ^b	c		

^aDifferences between the fluorine bond lengths were fixed to predicted $r_{0,av}$.

^bFixed to predicted $r_{0,av}$.

^cSet to fulfill the symmetric top condition. F–Te–O on axis and F_{eq} aligned with the quarter hydrogens.

^dDifference set to predicted $r_{0,av}$ value during the r_0 fit.

^eFit with the same values.

average value of about 1.91 Å.¹¹ The Te–F bond lengths determined in this study are of similar lengths as in TeF₆⁸ with a 20 °C average value of $r_a = 1.815$ Å and as in TeF₅Cl with $r = 1.831$ Å if the equal length of r_{Te-Feq} and r_{Te-Fax} is assumed.⁷

III. CONCLUSIONS

TeF₅OH shows a symmetric top spectrum, though its equilibrium structure is that of an asymmetric top, which can be explained by the hydrogen being blurred out over a four-fold potential. From rotational constants of different isotopologues of TeF₅OH, the molecular structure was determined with support of *ab initio* methods. Especially of interest is the $r_{e,Te-O}^{SE} = 1.8686(116)$ Å with pm accuracy. Including relativistic effects in *ab initio* calculations causes an increase in this bond length by a few pm. If predictions fail to reproduce the parameters provided in this study within their given errors, the method itself is most likely the source of error. Nevertheless, validation of the structural data provided in this study by other methods, e.g., gas phase electron diffraction experiments which could provide direct information on average structures, would improve the reliability of the structure as a benchmark for *ab initio* methods.

Minor improvements to the semi-experimental structure could be achieved by measuring further isotopologues, e.g., TeF₅¹⁷OH, TeF₅¹⁷OD, TeF₅OT, and TeF₅¹⁸OT. Measurements

on torsional and vibrational excited states might also provide useful information.

Telluric acid shows a very interesting chemistry. Especially interesting are the xenon compounds TeF₅OXeOTeF₅ and TeF₅OXeF since they comprise a covalently bound xenon atom. The latter of these compounds is liquid at room temperature and might be accessible for future studies utilizing molecular jet microwave spectroscopy.

IV. COMPUTATIONAL DETAILS

All calculations were carried out using Gaussian G09.E01.¹² To determine the *ab initio* r_0 rotational constants, a structure optimization at the MP2 frozen core¹³ level with an ultrafine (99, 590) integration grid and tight convergence criteria was used with a mixed basis set comprising the SDD effective core potential¹⁴ for Te and the aug-cc-pVTZ basis for H, O, and F, as implemented in G09.E01. The optimization was followed by an anharmonic frequency calculation, using second order vibrational perturbation theory, for each isotopologue used in the *ab initio* r_0 structure fit. Also a relaxed potential surface scan was carried out to estimate the barrier height of the fourfold potential. Error estimates on the predicted parameters A_{H-O-Te} ($\pm 6^\circ$), $A_{O-Te-Fax}$ ($\pm 3^\circ$) and the difference in average equatorial and axial fluorine bond lengths (± 0.0073 Å) were made so that any prediction with similar quality should give a result for those parameters

within the chosen interval, which was tested with a few different methods/basis sets. The estimations of the relativistic effects were carried out with the universal Gaussian basis set as implemented in G09.E01 and the TZP-DKH basis set,¹⁵ respectively. For each estimation, the results of two MP2 all-electron optimizations were used. The first calculation was carried out with a non-relativistic Hamiltonian, and the second calculation was carried out with the relativistic DKH2^{16–19} Hamiltonian. The increase of the Te–O bond length when using the DKH2 Hamiltonian is +0.013 Å for the universal Gaussian basis set and +0.034 Å for the TZP-DKH basis set.

V. EXPERIMENTAL DETAILS

Synthesis was carried out using 25 ml HFSO₃ and 8.3 g Te(OH)₆ purchased from Sigma-Aldrich without further purification following Refs. 1 and 2. The substances were mixed and distilled. The 10 g of product had a bp of 137 ± 2 °C and were liquid, indicating high impurities by F₅TeOSO₃H (mp lit. –9.2 °C, bp lit. 132.7 °C¹). The product was purified by adding 14 g of 96% H₂SO₄ and subsequent distillation showing a bp of 62.5 ± 2 °C. The condensation of a solid product phase in the cooler of the distillation apparatus is consistent with a high concentration of TeF₅OH in the product. The yield was about 4.5 g. Gas mixtures of 20–30 mbar in about 5 bars helium and neon were prepared, respectively. Fresh product for subsequent measurements was prepared following the described synthesis route. Deuteration was carried out by placing a small droplet of D₂O into the nozzle head of the pulse valve prior to the measurements.

The rotational spectrum from 3 to 25 GHz was recorded using the Fabry-Pérot type resonator-based coaxially oriented beam resonator arrangement Fourier-transform microwave (COBRA-FTMW) spectrometer.²⁰ Many signals, which could not be attributed to TeF₅OH, were recorded in the spectrum, which indicates byproducts and impurities in the sample. TeF₅OH signals were identified by their characteristic isotopologue patterns. The experimental rotational constants were determined employing SPFIT²¹ and PIFORM.²² The centrifugal distortion coefficient D_J was also fit to the spectrum, while D_{JK} was kept fixed at *ab initio* values. For deuterium containing isotopologues, D_J was fixed at the value of the main isotopologue corrected by the predicted shift in D_J from *ab initio* calculations. The program KRA, which utilizes the Kraitchman equations, was used to determine r_s values for

the Te–O bond length.^{9,22} Semi-experimental and *ab initio* r_0 structures were determined utilizing the program STRFIT.^{10,22,23} For the semi-experimental r_0 structure, the hydrogen atom was treated as four point masses with 1/4 m_H each.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See [supplementary material](#) for SPFIT, STRFIT, Gaussian output files, and details on error estimation.

ACKNOWLEDGMENTS

We want to acknowledge the financial support of the Land Niedersachsen, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), and the Alexander von Humboldt foundation (AvH) and the support of the cluster system team at the Leibniz University IT services (LUIS) of Hannover, Germany in the course of this work. P.K. would like to thank Dr. F. R. Clemente of Gaussian, Inc., for his help with DKH2 calculations.

¹A. Engelbrecht, W. Loreck, and W. Nehoda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 88–96 (1968).

²K. Seppelt and D. Nothe, *Inorg. Chem.* **12**, 2727–2730 (1973).

³H. Bürger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **360**, 97–103 (1968).

⁴P. Bladon, H. H. Brown, K. D. Crosbie, and D. W. A. Sharp, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 2221–2223 (1970).

⁵F. Sladky, *Monatsh. Chem.* **101**, 1559–1570 (1970).

⁶F. Sladky, *Monatsh. Chem.* **101**, 1571–1577 (1970).

⁷A. C. Legon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2**(69), 29–35 (1973).

⁸G. Gundersen, K. Hedberg, and T. G. Strand, *J. Chem. Phys.* **68**, 3548 (1978).

⁹J. Kraitchman, *Am. J. Phys.* **21**, 17–24 (1953).

¹⁰J. K. G. Watson, A. Roytburg, and W. Ulrich, *J. Mol. Spec.* **196**, 102–199 (1999).

¹¹O. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3178–3188 (1970).

¹²M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.

¹³C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).

¹⁴G. Igel-Mann, H. Stoll, and H. Preuss, *Mol. Phys.* **65**, 1321–1328 (1988).

¹⁵F. E. Jorge, A. Canal Neto, G. G. Camiletti, and S. F. Machado, *J. Chem. Phys.* **130**, 064108 (2009).

¹⁶M. Douglas and N. M. Kroll, *Ann. Phys. (NY)* **82**, 89–155 (1974).

¹⁷B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **32**, 756–763 (1985).

¹⁸B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **33**, 3742–3748 (1986).

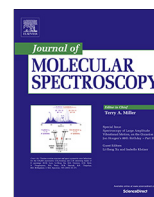
¹⁹G. Jansen and B. A. Hess, *Phys. Rev. A* **39**, 6016–6017 (1989).

²⁰J.-U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072–4084 (1996).

²¹H. M. Pickett, *J. Mol. Spec.* **148**, 371–377 (1991).

²²*Spectroscopy From Space*, edited by J. Demaison *et al.* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001), p. 91, see info.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm.

²³Z. Kisiel, *J. Mol. Spec.* **218**, 58–67 (2003).



The low internal rotation barriers of halogenated toluenes: Rotational spectrum of 2,4-difluorotoluene



K.P. Rajappan Nair^{a,b,*}, Sven Herbers^a, Daniel A. Obenchain^a, Jens-Uwe Grabow^a, Alberto Lesarri^c

^a Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Wilhelm-Gottfried-Leibniz-Universität Hannover, Callinstrasse 3A, 30167 Hannover, Germany

^b Department of Atomic and Molecular Physics, Manipal University, Manipal 576104, India

^c Departamento de Química Física y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2017

In revised form 3 October 2017

Accepted 4 October 2017

Available online 5 October 2017

Keywords:

2,4-Difluorotoluene

Internal rotation

Microwave spectroscopy

Molecular structure

ABSTRACT

The rotational spectrum of 2,4-difluorotoluene in the region 5–25 GHz has been studied by pulsed supersonic jet using Fourier transform microwave spectroscopy. The tunneling splitting due to the methyl internal rotation in the ground torsional state could be unambiguously identified and the threefold (V_3) potential barrier hindering the internal rotation of the methyl top was determined as 2.80144 (82) kJ/mol. The ground-state rotational parameters for the parent and seven ^{13}C isotopic species in natural abundance were determined with high accuracy, including all quartic centrifugal distortion constants. The electric dipole moment $\mu = 1.805(42)$ D was obtained from Stark effect measurements. The molecular structure was derived using the substitution (r_s) method. Supporting *ab initio* (MP2) calculations provided comparative values for the potential barrier and molecular parameters.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Rotational spectroscopy is the technique of choice for internal rotation determination [1], as the high (sub-Doppler) resolution and the sensitivity of tunneling splittings to torsional barriers make this method unmatched by other experimental spectroscopic techniques [2–5]. Despite a considerable increase of studies in the last decades, some types of internal rotation problems have received less attention than desirable. In particular, low internal rotation barriers, like those of methylated toluenes, may produce large (even on the GHz scale) torsional splittings, adding difficulty to the assignment and interpretation of the rotational spectrum of these molecules [6–25]. In cases of high symmetry, the presence of sixfold potential barriers requires group theoretically appropriate treatments for a meaningful comparison between different molecules [6]. Finally, a global view of the molecular forces controlling the torsional motion of these molecules can only be adequately modeled if we provide a systematic set of experimental torsional barriers.

The structure and intramolecular interactions in toluene and substituted toluenes were subject of interest for a considerably long time [6–36]. The internal rotation in toluene was first

observed by Rudolph et al. [7–12] from a study of the microwave spectrum. Toluene has a methyl group attached to a C_{2v} -symmetric planar benzene ring, such that the V_3 potential term vanishes and only a tiny V_6 potential barrier remains, determined as 13.832068(3) cal/mol (57.873372(13) J/mol) from the splitting of the lines belonging to $|m| = 3 |n|$ states [7–13]. However, when constituents are introduced on toluene, the symmetry may reduce and a V_3 potential barrier appears. The barrier height may change considerably depending on the number and relative position of the substituents. Thus, in *ortho*-fluorotoluene the V_3 potential was found to be 649.3 cal/mol (2716.7 J/mol) [14] whereas in *meta*-fluorotoluene it is 45.3 cal/mol (189.5 J/mol) [10]. However, in *para*-fluorotoluene the V_6 potential becomes the leading term again and the value obtained is only 13.638 cal/mol (57.061 J/mol) [8,15]. The microwave spectra of *ortho*-chlorotoluene were investigated earlier and the potential barrier obtained for CH_3 torsion in *ortho*-chlorotoluene is 5642(5) J/mol [23,24]. The microwave spectra of the dihalogenated toluenes 2,6-, 3,5- and 2,5-difluorotoluenes were studied by us earlier [6,48] and the potential barriers were determined in these isomers. We have now extended these investigations to 2,4-difluorotoluene (Fig. 1), as part of a detailed internal rotation and structural study of substituted toluenes. The microwave spectrum of this compound was studied earlier by Maity et al. [25] on a Stark-effect microwave spectrometer, obtaining a potential barrier as 583.002 cal/mol (2439.28 J/mol). Our new experiments employ Fourier transform microwave

* Corresponding author.

E-mail addresses: kprnair@gmail.com, kpr.nair@pci.uni-hannover.de (K.P.R. Nair).

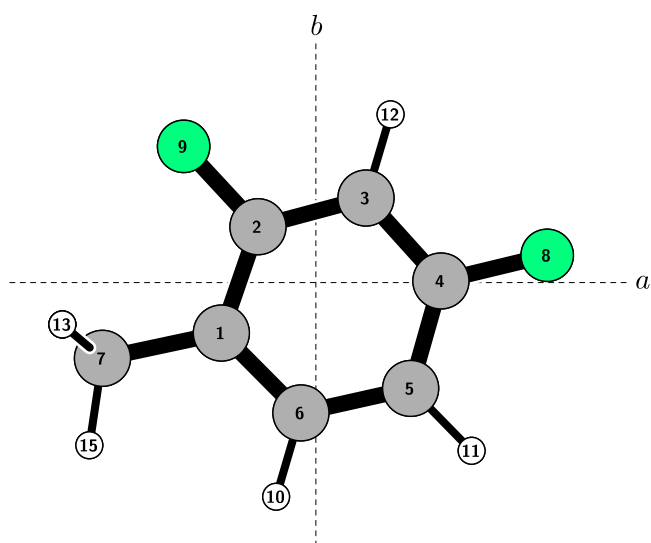


Fig. 1. The molecular structure of 2,4-difluorotoluene in its principal inertial axes system.

spectroscopy (FT-MW) on a molecular supersonic jet-expansion, largely benefiting from the higher resolution of this technique. Seven ^{13}C isotopologues of the molecule were also observed in natural abundance, resulting in an accurate structure of the carbon skeleton.

The experimental methods have been described elsewhere [37–39]. The adiabatic expansion simultaneously reduces the collisional as well as Doppler line width and the molecules experience a strong rovibrational cooling, populating only the lowest-lying rovibrational levels, thus efficiently simplifying the observed spectrum. The rotational analysis was supplemented by the determination of the molecular electric dipole moments using the Stark effect. Finally, we conducted *ab initio* calculations on the molecule to test the predictive value of the theoretical data against the experiment.

2. Experiment

Commercial samples of 2,4-difluorotoluene obtained from Alfa-Aesar GmbH were used without further purification. The spectra were taken on a pulsed supersonic jet Fourier transform microwave spectrometer in Hannover, using the coaxially oriented beam and resonator arrangement (COBRA) [37–40] described before. The principal advantage in the COBRA arrangement is the longer transit time of the molecular jet, which can be exploited for Stark effect experiments if, rather than using external electrode plates, the spherical reflectors forming the resonator are utilized as high-voltage electrodes (coaxially aligned electrodes for Stark effect applied in resonators, CAESAR [40]. In the experiment the direction of the electric Stark field is perpendicular to the polarized microwave field, leading exclusively to the $\Delta M_J = \pm 1$ transitions. The substance was kept in a small reservoir at the nozzle orifice, using neon as carrier gas (stagnation pressures of 2 bar). The spectra were measured in the frequency range 5–25 GHz. All frequency measurements were referenced to a GPS-disciplined rubidium frequency standard and have an estimated uncertainty of <1 kHz. Lines separated less than ~ 5 kHz are not resolved.

For the Stark effect measurements the applied voltages were calibrated for the electric field strengths using the Stark effect in the $J = 1 \leftarrow 0$ rotational transition of the OC^{36}S and ^{18}OCS isotopologues of OCS using a dipole moment value of $\mu = 0.71519$ (3) D [41], as described in Ref. [42].

To support this work, we used several computational models. We present, in Table 1, the results of MP2 second-order perturbation theory (frozen core), combined with Pople's standard 6-311++G(2d,2p) basis set. Predicted centrifugal distortion constants resulted from the harmonic force field. The calculations were performed with the GAUSSIAN09 package [43].

3. Results

3.1. Rotational spectrum and internal rotation barrier

The earlier rotational constants obtained from Maiti et al. [25], together with *ab initio* predictions were used to obtain estimates of the rotational parameters, electric dipole moments and the torsional potential function for the parent species and seven isotopologues. A number of lines were then initially observed and identified in the frequency region 10–16 GHz, as exemplified in Fig. 2. However, in order to rationalize the spectrum some considerations should be given on the torsional fine structure. The internal rotation governed by a pure V_3 barrier splits the threefold degeneracy of the ground vibrational state ($v = 0$) in two (A, E) C_3 -symmetry components of which the A lines follow an effective rigid rotor pattern. Hence, the A symmetry species were successfully fitted to an asymmetric rotor pattern for the parent and for its isotopologues. The potential barrier obtained from earlier studies was helpful in detecting and assigning the E symmetry species of the parent and of its isotopologues. An illustrative typical A-E torsional splitting is shown in Fig. 2.

The rotational lines measured and their assignments are given in the Supplementary Material (Tables S1–S8). In order to fit the internal rotation splitting we have employed the program XIAM2 written by Hartwig and Dreizler [44].

The Hamiltonian for the asymmetric rotor in presence of a symmetric internal rotor can be written as

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

where the standard rigid frame-rigid top Hamiltonian is given by [4,44–47]

$$H_{\text{rr}} + H_{\text{ir}} = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 + F\pi_z^2 + V(\alpha) \quad (2)$$

Table 1

Experimental and theoretical rotational parameters for the most abundant isotopologue (parent species) of 2,4-difluorotoluene.

Molecular parameter	Experiment	Theory	
	XIAM	MP2/6-311++g (2d,2p)	B3LYP/6-311++g (2d,2p)
A (MHz)	3071.07998(25)	3074.4815	3076.3193
B (MHz)	1273.87787(12)	1270.4718	1272.9982
C (MHz)	905.434001(40)	903.9552	905.4002
D_J (kHz)	0.02245(19)	0.021708	0.02066
D_{JK} (kHz)	0.08345(79)	0.083326	0.084216
D_K (kHz)	0.414(15)	0.443740	0.55745
d_1 (kHz)	−0.007541(17)	−0.007279	−0.006625
d_2 (kHz)	−0.001541(86)	−0.001529	−0.001343
D_{π_2} (kHz)	−8.10(44)		
$D_{\pi_2^-}$ (kHz)	−24.09(47)		
V_3 (kJ/mol)	2.80144(82)	2.8335	
V_3 (cm^{-1})	234.182(68)	241	
I_z	3.07768(87)		
$ \mu_a $ (D)	0.963(40)	1.005	1.044
$ \mu_b $ (D)	1.5270(91)	1.521	1.572
$ \mu_c $ (D)	0.0	0.0	0.0
$ \mu $ (D)	1.805(42)	1.823	1.887

XIAM program is used to fit the lines to the rotational constants and the potential barrier.

Standard deviation of the fit of the lines is 2 kHz. QSTARK program is used to fit the electric dipole moment (see text).

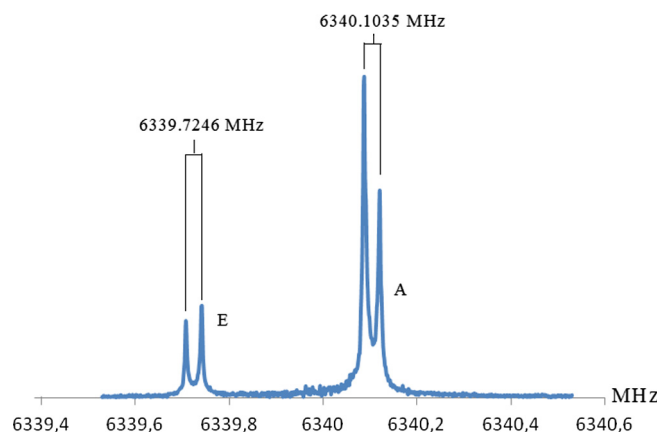


Fig. 2. The $3_{0,3}-2_{0,2}$ rotational transition of 2,4-difluorotoluene exhibiting A-E splitting (each symmetry component occurs with two Doppler components).

which contains the rotational constants of the molecule (A, B, C) and the reduced rotational constant F of the methyl top. The components of the total angular momentum are denoted as P_g and refer to the principal inertia axes $g = a, b, c$. Specifically, $\pi_\alpha = P_\alpha - \rho_a P_a - \rho_b P_b$ contains the angular momentum P_α of the methyl top with $\rho_g = \lambda_g I_\alpha / I_g$ ($g = a, b$), the moment of inertia I_α of the methyl top, the structural moments of inertia I_g components of the molecule and the direction cosines λ_g between the internal rotation axis i and the respective inertial axes ($\lambda_a = \cos \theta$, $\lambda_b = \sin \theta$, $\theta = \angle(a, i)$; $\lambda_c = 0$ by symmetry). According to the threefold symmetry, the leading term of the hindering potential $V(\alpha)$ is written as

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

where α is the internal rotation angle of the methyl group relative to the frame. Higher order potential terms (V_6, V_9 etc.) have been neglected. The centrifugal distortion term H_{cd} in the Hamiltonian comprises standard fourth order terms for a semi-rigid rotor according to Watson's S-reduction [47]:

$$H_{cd} = -D_J P^4 - D_{JK} P^2 P_a^2 - D_K P_a^4 + d_1 P^2 (P_+^2 + P_-^2) + d_2 (P_+^4 + P_-^4) \quad (4)$$

H_{ird} gives the empirical internal rotation – overall rotation distortion operator in the principle axis system [44–46]

$$\begin{aligned} H_{ird} = & 2D_{\pi 2J} (p_\alpha - \rho P_r)^2 P^2 + D_{\pi 2K} [(p_\alpha - \rho P_r)^2 P_a^2 + P_a^2 (p_\alpha - \rho P_r)^2] \\ & + D_{\pi 2} - (p_\alpha - \rho P_r)^2 (P_b^2 - P_c^2) + (P_b^2 - P_c^2) (p_\alpha - \rho P_r)^2 \\ & + D_{c3J} \cos(3\alpha) P^2 \end{aligned} \quad (5)$$

as used in the XIAM2 code with P_r being the angular momentum vector along the rho axis.

Table 2

Rotational constants of mono-substituted ^{13}C isotopologues of 2,4-difluorotoluene. Centrifugal distortion parameters of all ^{13}C species are fixed at the values of the most abundant isotopologue (parent species).

Species	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	No. of transitions
Parent	3071.07998(25)	1273.87787(12)	905.434001(40)	210
C1	3064.0768(11)	1269.54167(19)	902.634527(54)	68
C2	3062.3409(15)	1272.26739(27)	903.860623(71)	67
C3	3050.5901(58)	1272.68618(47)	903.04787(14)	63
C4	3071.1462(24)	1266.30434(15)	901.607438(57)	71
C5	3039.6067(93)	1269.45895(72)	900.45846(22)	60
C6	3023.206(14)	1273.7955(13)	901.18698(34)	59
C7	3055.409(13)	1251.90668(95)	892.946147(31)	62

The spectral analysis was performed within the “Combined Axis Method” implemented in XIAM2, as described in detail by Hartwig and Dreizler [44–46].

The A state transitions were first fitted by the standard Watson Hamiltonian [47,48] (S-reduction, I' representation) and later the E state transitions were included using the internal rotation XIAM2 Hamiltonian. The least square fit resulted into the rotational, centrifugal and internal rotation parameters. The results for the parent molecule are given in Table 1. The complete list of rotational transitions is available as Supplementary material [Tables S1–S8]. The obtained V_3 potential barrier amounts to 2.80144 (82) kJ/mol (669.56 (20) cal/mol, 234.182 (68) cm^{-1}), which is comparable to the V_3 value for 2,5-difluorotoluene [48]. The reported errors are one σ uncertainties.

Transitions due to ^{13}C isotopes in seven inequivalent positions of the carbon skeleton have also been measured in natural abundance (1%). A total of 31–40 individual transitions have been measured for each mono-substituted isotopologue. The experimental rotational constants of the ^{13}C species are collected in Table 2. In deriving the rotational parameters all the centrifugal distortion constants were fixed to those in the parent molecule.

3.2. Electric dipole moment

The electric dipole moment components of the molecule were evaluated using the Stark effect. For this analysis, we limit the measurements to low- J transitions, which reduces the number of spatial (M_J) components and thus removes blending. Transitions involving low- J values are also especially valuable when using coaxially aligned electrodes for Stark-effect applied resonators (CAESAR), since the selection rule $\Delta M_J = \pm 1$ gives rise to a larger (approximately doubled) number of M_J components compared to the common parallel plate arrangement where $\Delta M_J = 0$ transitions are usually observed. In order to determine the dipole moment we selected the set of rotational transitions and electric fields given in Table 3. A fit of several A species transitions, each of them measured at different E-fields, was done with the program QSTARK by Kisiel [49], and yielded a total dipole moment of $|\mu| = 1.805$ (42) D for 2,4-difluorotoluene.

3.3. Molecular structure

The molecular structure of the title compound was derived from multiple isotopic data. The rotational constants obtained for seven ^{13}C isotopologues, substituted at the six ring positions and in the methyl group, are collected in Table 2.

The position of each substituted carbon atom was first calculated using the substitution method (r_s) of Kraitchman, which provides the absolute atomic coordinates in the principal axis system [50–52]. This approach exploits the differences in the moments of inertia upon isotopic substitution, thereby also achieving a partial cancellation of the zero-point vibrational contributions to the ground-state moments of inertia. The resulting atomic coordinates

Table 3
Stark effect measurements on several rotational transitions of parent 2,4-difluorotoluene.

$J''-J'$	Electric field (V cm ⁻¹)	Obs. (MHz)	Calc. (MHz)	Obs.-Calc. (MHz)
$3_{0,3}-2_{0,2}$ $M_F-M_{F'} = 3-2$	0.0	6340.1035	6340.1021	0.0013
	16.8209	6340.1092	6340.1084	0.0008
	33.5773	6340.1277	6340.1269	0.0009
	50.3336	6340.1577	6340.1577	0.0000
	67.0900	6340.2008	6340.2008	0.0000
	83.8463	6340.2552	6340.2563	-0.0010
	100.6027	6340.3224	6340.3240	-0.0015
$3_{1,3}-2_{1,2}$ $M_F-M_{F'} = 3-2$	0.0000	5955.3687	5955.3663	0.0023
	16.8209	5955.3692	5955.3723	-0.0031
	33.5773	5955.3905	5955.3902	0.0003
$4_{0,4}-3_{1,3}$ $M_F-M_{F'} = 4-3$	0.0000	7160.1448	7160.1480	-0.0032
	16.8209	7160.1498	7160.1448	0.0050
	33.5773	7160.1330	7160.1353	-0.0023
	50.3336	7160.1174	7160.1195	-0.0021
	67.0900	7160.1008	7160.0974	0.0034
$5_{3,5}-4_{0,4}$ $M_F-M_{F'} = 5-4$	0.0000	10524.0614	10524.0575	0.0038
	16.8209	10524.0629	10524.0643	-0.0013
	33.5773	10524.0852	10524.0843	0.0009
	50.3336	10524.1207	10524.1176	0.0031
	67.0900	10524.1669	10524.1643	0.0026
	83.8463	10524.2251	10524.2242	0.0009
$5_{1,5}-4_{0,4}$ $M_F-M_{F'} = 4-3$	0.0000	10524.0614	10524.0575	0.0038
	33.5773	10524.0668	10524.0728	-0.0060
	33.5773	10524.0668	10524.0728	-0.0060
	50.3336	10524.0947	10524.0919	0.0028
	67.0900	10524.1171	10524.1185	-0.0014
	83.8463	10524.1541	10524.1527	0.0013

Table 4
Atomic coordinates for the substitution (r_s) and *ab initio* (r_e) structures of 2,4-difluorotoluene (principal inertial system of the parent species; axes labeled as a, b, c ; all coordinates in Å).

	r_s			<i>ab initio</i> MP2/6-311++G(2d,2p)		
	a	b	c	a	b	c
C1	1.1657(13)	0.6164(24)	[0]	1.1693	0.6269	0.00
C2	0.7095(21)	-0.6874(22)	[0]	0.7202	-0.6917	0.00
C3	-0.6094(25)	-1.0536(14)	[0]	-0.6187	-1.0515	0.00
C4	-1.5438(10)	-0.0622(240) ^a	[0]	-1.5497	-0.0225	0.00
C5	-1.1735(13)	1.3118(11)	[0]	-1.1778	1.3127	0.00
C6	0.1596(95)	1.6176(10)	[0]	0.1843	1.6190	0.00
C7	2.6398(6)	0.9339(16)	[0]	2.6395	0.9360	0.00
F				-2.8628	-0.3438	0.00
F				1.6441	-1.6818	0.00
H				0.4915	2.6557	0.00
H				-1.9334	2.0829	0.00
H				-0.9203	-2.0870	0.00
H				3.1276	0.5149	0.8759
H				2.7994	2.0102	-0.0003
H				3.1277	0.5144	-0.8756

^a The value is indeterminable by Kraitchman equations. Theoretical value -0.0225 is taken for the final determination of bond lengths and valence angles associated with the C4 b -coordinate.

are compared with the *ab initio* data in Table 4. We have also performed an effective vibrational ground-state structure (r_0) calculation, in which the rotational constants were fitted to the C–F bond lengths with the carbon skeleton. The derived bond lengths and valence angles are collected in Table 5, together with the theoretical equilibrium (r_e) *ab initio* values.

4. Theoretical predictions

Ab initio calculations are available for other dihalogenated toluenes [28–31,34–36], but apparently not for 2,4-difluorotoluene. We have made calculations using the Kohn–Sham density functional theory [53] employing Becke's three

parameter hybrid exchange functional [54] and the Lee–Yang–Parr correlation functional [55] (B3LYP), which is assumed to be adequate for our purposes [56]. For comparison, those calculations were replicated using the second order Møller–Plesset perturbation method (MP2) [57]. The calculations were performed with the GAUSSIAN09 package [43] and the split-valence triple- ζ basis set 6-311++G(2d,2p), previously used in the analysis of 2,6- and 3,5-difluorotoluene, allowing for a direct comparison. The computational results are presented in Table 4. The agreement of the rotational parameters with the experimental constants in Table 1 is quite satisfactory and the isotopic dependence is well reproduced. Following a vibrational frequency calculation in the harmonic approximation we additionally calculated the quartic centrifugal distortion coefficients, also compared in Tables 1 and 4. Finally,

Table 5
Substitution (r_s) and effective structure (r_0) of 2,4-difluorotoluene.

Bond lengths/bond angles	r_s	MP2/6-311G++(2df,p)	MP2/6-311G++(2d,2p)	B3LYP/6-311G++(2d,2p)	r_0^a
C(1)–C(2)	1.381(3)	1.391	1.393	1.391	1.393 (5)
C(2)–C(3)	1.369(3)	1.384	1.386	1.383	1.375 (5)
C(3)–C(4)	1.362(18)	1.385	1.388	1.384	1.388 (4)
C(4)–C(5)	1.423(23)	1.383	1.386	1.382	1.389 (5)
C(5)–C(6)	1.368(9)	1.393	1.396	1.392	1.377 (4)
C(1)–C(6)	1.419(7)	1.395	1.398	1.395	1.408 (4)
C(1)–C(7)	1.508(1)	1.498	1.502	1.505	1.508 (2)
C(2)–F(8)		1.344	1.352	1.353	1.350 (3)
C(4)–F(9)		1.346	1.354	1.355	1.350 (3)
C(3)–H(12)		1.083	1.079	1.079	1.109 (30)
C(5)–H(11)		1.083	1.079	1.079	1.109 (30)
C(6)–H(10)		1.086	1.081	1.082	1.109 (30)
C(7)–H(13)		1.092	1.087	1.091	1.099 (1)
C(7)–H(14)		1.090	1.086	1.088	1.099 (1)
C(7)–H(15)		1.092	1.087	1.091	1.099 (1)
C(1)–C(2)–C(3)	124.8(4)	123.7	123.9	123.9	
C(2)–C(3)–C(4)	117.8(1.4)	117.1	117.1	117.1	
C(3)–C(4)–C(5)	121.6(2.2) ^b	122.2	122.3	122.3	
C(4)–C(5)–C(6)	118.0(2.2)	118.3	118.2	118.3	
C(5)–C(6)–C(1)	122.2(9)	122.1	122.1	122.2	
C(6)–C(1)–C(2)	115.6(6)	116.4	116.4	116.2	
C(6)–C(1)–C(7)	123.0(9)	122.9	122.9	122.8	
C(2)–C(1)–C(7)	121.4(3)	120.6	120.7	121.0	
C(1)–C(2)–F(9)		118.2	118.2	118.3	117.8(5)
C(3)–C(2)–F(9)		118.0	118.0	117.8	118.3(6)
C(2)–C(3)–H(12)		121.3	121.3	121.2	
C(4)–C(3)–H(12)		121.6	121.6	121.6	
C(3)–C(4)–F(8)		118.4	118.4	118.5	
C(5)–C(4)–F(8)		119.3	119.3	119.3	
C(4)–C(5)–H(11)		119.9	120.0	120.0	
C(6)–C(5)–H(11)		121.8	121.8	121.7	
C(1)–C(6)–H(10)		118.7	118.7	118.7	
C(5)–C(6)–H(10)		119.2	119.2	119.0	
C(1)–C(7)–H(13)		111.2	111.1	111.4	
C(1)–C(7)–H(14)		110.4	110.3	110.6	
C(1)–C(7)–H(15)		111.2	111.1	111.3	

^a The fitted values are given and the others were kept fixed at the MP2/6-311G++(2d,2p) values; bond lengths are in Å, valence angles are in degrees.

^b See footnotes in Table 4.

we have also calculated the torsional barrier at the MP2/6-311++G(2df,p) level of theory. The observed barrier $V_3(\text{exp}) = 2.70742(50)$ kJ/mol is well reproduced by the *ab initio* calculations, which predict a barrier $V_3(\text{theor}) = 2.885$ kJ/mol.

5. Conclusion/discussion

We have observed the rotational spectra of parent and isotopologue 2,4-difluorotoluene. The spectrum is dominated by the large torsional doublings arising from the threefold potential barrier hindering internal rotation. To simplify the spectrum analysis, the experiment was conducted in a jet expansion, allowing the detection of the lowest-lying torsional sub-states of the ground vibrational state. Stark effect measurements yielded the dipole moments, which only differ by 3% from the *ab initio* calculations. Structural information, such as bond length and valence angles, could be determined from the r_s structure. The main objectives of this work, including the rotational assignment of the title compound, the determination of molecular structure, the calculation of the electric dipole moment, and the comparison of the internal rotation potential barrier with that of toluene, are accomplished, both experimentally and theoretically. Comparisons are now available for the experimental and theoretical predictions of the most relevant molecular properties of 2,4-difluorotoluene, shown in Tables 4 and 5 (structure) and Table 1 (rotational parameters and internal rotation barrier). The *ab initio* predictions allow for a reasonable description of the rotational parameters (relative deviations below ca. 0.8% for the rotational constants). The *ab initio* predictions of the internal rotation barrier is almost the same as the experimental value. Comparisons of the barrier to internal

rotation in toluene and mono and disubstituted halotoluenes are also revealing. A comparison of available experimental data shows that *para*-monosubstituted fluoro- and chlorotoluenes [8,15,19,58] have barriers very similar to toluene (0.0571 and 0.0583 vs 0.05787 kJ/mol, respectively). This suggests that there is a small effect of the substituents in the *para* position on the bonding characteristics of the methyl group of toluene. Conversely, the introduction of two symmetric electronegative substituents in *ortho* or *meta* positions considerably increases the internal rotation barrier (0.085 and 0.148 kJ/mol, respectively, in *meta* and *ortho* [6]) reflecting a larger influence in the molecular orbital distribution of the halotoluenes.

The investigation of internal rotation barriers in methylated toluenes will increase the empirical data required for to provide a general view of the effects affecting intramolecular dynamics in these kinds of molecules.

Acknowledgements

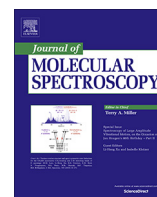
The authors would like to thank the Land Niedersachsen and the Deutsche Forschungsgemeinschaft – Germany (DFG) for funding. AL thanks the Spanish MINECO-FEDER project CTQ2015-68148-C2-2P for funds. DAO thanks the Alexander von Humboldt Foundation – Germany for the award of a fellowship.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.10.003>.

References

- [1] D.G. Lister, J.N. MacDonald, N.L. Owen, *Internal Rotation and Inversion: An Introduction to Large Amplitude Motions in Molecules*, Academic Press, New York, 1978.
- [2] J.-U. Grabow, W. Caminati, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009 (Chapter 14).
- [3] W. Caminati, J.-U. Grabow, *Frontiers of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2009 (Chapter 14).
- [4] W. Gordy, R.L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Wiley, New York, 1984.
- [5] I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* 260 (2010) 1.
- [6] K.P. Rajappan Nair, Michaela K. Jahn, Alberto Lesarri, Vadim V. Ilyushin Jens-Uwe Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 26463–26470.
- [7] H.D. Rudolph, H. Dreizler, A. Jaeschke, P. Wendling, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 940–944.
- [8] H.D. Rudolph, H. Seiler, *Z. Naturforsch.* 20a (1965) 1682–1686.
- [9] D. Schwoch, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 57 (1975) 47–74.
- [10] H.D. Rudolph, A. Trinkhaus, *Z. Naturforsch.* 23a (1968) 68–76.
- [11] H.D. Rudolph, K. Walzer, I. Krutzik, *J. Mol. Spectrosc.* 47 (1973) 314–339.
- [12] W.A. Kreiner, B.T. Tan, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 48 (1973) 86–99.
- [13] Vadim Ilyushin, Zbigniew Kisiel, Lech Pszczolkowski, Heinrich Maeder, Jon T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* 259 (2010) 26–38.
- [14] J. Susskind, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 2492–2501.
- [15] J. Rottstegge, H. Hartwig, H. Dreizler, *J. Mol. Struct.* 478 (1999) 37–47.
- [16] V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison, G. Roussy, *J. Mol. Spectrosc.* 89 (1981) 42–52.
- [17] Z. Kisiel, E. Bialkowska-Jaworska, L. Pszczółkowski, H. Maeder, *J. Mol. Spectrosc.* 227 (2004) 109–113.
- [18] S. Jacobsen, U. Andersen, H. Maeder, *Struct. Chem.* 14 (2003) 217.
- [19] G.E. Heberich, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 761–764.
- [20] K.P.R. Nair, K. Epple, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 146–152.
- [21] K.P.R. Nair, *J. Mol. Struct.* 477 (1999) 251–254.
- [22] K.P.R. Nair, S. Eappen, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* 39 (2001) 750–751.
- [23] D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez, G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.* 220 (2003) 234–241.
- [24] K.P.R. Nair, J. Demaison, G. Wlodarczak, I. Merke, *J. Mol. Spectrosc.* 237 (2006) 137–142.
- [25] S. Maiti, A.I. Jaman, R.N. Nandi, *J. Mol. Spectrosc.* 177 (1996) 29–33.
- [26] P.N. Ghosh, *J. Mol. Spectrosc.* 138 (1989) 505–520.
- [27] K. Okuyama, N. Mikami, M. Ito, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5617–5625.
- [28] P.C. Chen, F.M. Chang, *Int. J. Quantum Chem.* 77 (2000) 772–778.
- [29] Jidong Wang, Mingmin Ren, Shui Wang, Yixin Qu, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (3) (2011) 1126–1132. Epub 2010 Dec 21.
- [30] P.M. Anbarasan, M.K. Subramanian, S. Manimegalai, K. Suguna, V. Ilangovan, N. Sundaraganesan, *J. Chem. Pharm. Res.* 3 (2011) 123–136.
- [31] K.P.R. Nair, Mitali Konwar, M. Naganathappa, Ajay Chaudhari, *Asian J. Spectrosc.* (2012) 189–196.
- [32] A. Cruz, M. Ortiz, J. Campos, *Int. J. Mass Spectrometry Ion Process.* 152 (1996) 79–86.
- [33] Steve H. Feldgus, Mathew J. Schroeder, Robert A. Walker, Wing-Keung Woo, James C. Weissbaar, *Int. J. Mass Spectrometry Ion Process.* 159 (1996) 231–244.
- [34] Xi-Bin Gu, G.-J. Wang, J.-H. Huang, K.-Li Han, G.-Zhang He, N.-Q. Lou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 6027–6033.
- [35] Y.-C. Tian, Y.-J. Liu, W.-H. Fang, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 044309.
- [36] K.T. Lu, F. Weinhold, J.C. Weisshaar, *J. Chem. Phys.* 102 (1995) 6787–6805.
- [37] J.-U. Grabow, W. Stahl, *Z. Naturforsch. A. Phys. Sci.* 45a (1990) 1043–1044.
- [38] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084.
- [39] J.-U. Grabow, *Habilitationschrift*, Hannover University, 1994.
- [40] M. Schnell, D. Banser, J.-U. Grabow, *Rev. Sci. Instrum.* 75 (2004) 2111.
- [41] J.M.L.J. Reinarts, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 346–351.
- [42] Z. Kisiel, J. Kosarzewski, B.A. Pietrewicz, *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000) 523.
- [43] 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. 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. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. 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 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.
- [44] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* 51a (1996) 923–932.
- [45] H. Dreizler, *Fortsch. Chemie Forsch.* 10 (1968) 59–155.
- [46] N. Hansen, H. Mader, T. Bruhn, *Mol. Phys.* 97 (1999) 587–595.
- [47] *Vibrational Spectra and Structure* vol. 6 (1997) 1–89.
- [48] K.P. Rajappan Nair, Dennis Wachsmuth, Jens-Uwe Grabow, Alberto Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.* 337 (2017) 46–50.
- [49] Z. Kisiel, B.A. Pietrewicz, F.W. Fowler, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 6970–6978.
- [50] J. Demaison, H.D. Rudolph, *J. Mol. Spectrosc.* 215 (2002) 78–84.
- [51] H.D. Rudolph, *Determination of the structural parameters from the inertial moments*, in: J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Csaszar (Eds.), *Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2010.
- [52] J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Császár (Eds.), *Equilibrium Molecular Structures*, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [53] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133–1138.
- [54] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [55] C.T. Lee, W.T. Yang, R.G. Paar, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [56] C.W. Bauschlicher, A. Ricca, H. Patridge, S.R. Langhoff, in: *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, 1997, pp. 165–227.
- [57] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.
- [58] V. Alvin Schubert, David Schmidt, Melanie Schnell, *Mol. Phys.* 111 (2013) 2189–2197.



Rotational characterization of methyl methacrylate: Internal dynamics and structure determination



Sven Herbers*, Dennis Wachsmuth, Daniel A. Obenchain, Jens-Uwe Grabow

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz-Universität Hannover, Callinstraße 3A, 30167 Hannover, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 July 2017

In revised form 20 September 2017

Accepted 16 October 2017

Available online 26 October 2017

Keywords:

Methyl methacrylate

Fourier transform microwave spectroscopy

Rotational spectrum

Large amplitude motion

ABSTRACT

Rotational constants, Watson's S centrifugal distortion coefficients, and internal rotation parameters of the two most stable conformers of methyl methacrylate were retrieved from the microwave spectrum. Splittings of rotational energy levels were caused by two non equivalent methyl tops. Constraining the centrifugal distortion coefficients and internal rotation parameters to the values of the main isotopologues, the rotational constants of all single substituted ^{13}C and ^{18}O isotopologues were determined. From these rotational constants the substitution structures and semi-empirical zero point structures of both conformers were precisely determined.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Methyl methacrylate (MMA) is a colourless liquid with a characteristic smell. It is commonly used in the plastics industry for the production of poly(methyl methacrylate) (PMMA), which can be used as acrylic glass or as bone cements and tends to self-polymerise at temperatures above about 225 °C [1]. Dimers and trimers already form at lower temperatures, but only in small yield [2]. PMMA is also of wide use in medical applications, e.g. as resin in dentures [3]. The precise interaction, formation and control of the polymerisation is of growing interest in the scientific community, despite the considerable amount of scientific research on the polymer system. A concise history of the research and uses of MMA and PMMA is given in a recent review [4]. Interest in PMMA is indeed not limited to its formation, but also in its thermal decomposition [5].

In an infra-red study carried out with low temperature matrices, the two most stable conformers of MMA were identified to be planar *s-cis* and *s-trans* structures, and the relative energies of the two conformers were found to be nearly equal [6]. Recent work has shown continued progress towards control of light-mediated polymerization of MMA to form PMMA [7]. This shows potential for larger intermediates or polymer chains on the reaction path to PMMA to be observed by high-resolution gas phase spectroscopy. The structure of the monomer MMA is the first step towards the study of these larger and more complex systems.

This work is the first microwave spectroscopy study concerning MMA and provides structural information for two conformers, *s-trans* and *s-cis* as shown in Fig. 1, assuming C_s symmetry. The results are compared to data obtained from gas phase electron diffraction (GED) experiments [8].

2. Experimental

All experiments were carried out using a sample of MMA purchased from Alfa Aesar (99%) without further purification. The rotational spectrum from 6 to 25 GHz was recorded using the Fabry-Pérot resonator based COBRA-FTMW spectrometer [10]. For initial broadband measurements the IMPACT-FTMW spectrometer was utilized [11]. Gas mixtures with low percentage of MMA were used with helium, neon, argon, or a mixture of helium and neon (2:1) as carrier gas at backing pressures of 0.5–1 bar. Transitions of *a*- and *b*-type were successfully observed with different excitation powers to accommodate for the different dipole vector components. Best resolution was usually obtained with pure neon as carrier gas. Switching between carrier gases often helped in cases where Doppler doublets of different transitions overlapped (higher mass leads to smaller splitting). The Kaiser window function was frequently applied to the recorded signals to increase resolution in the frequency domain [12].

Initial least square fits to the experimental spectrum neglecting internal rotation were obtained utilizing the SPFIT/SPCAT program package [13]. Fits including internal rotation parameters were then obtained from the XIAM fitting program [14–16]. Input and output files are provided as [supplementary material](#). The parameters

* Corresponding author.

E-mail address: sven.herbers@pci.uni-hannover.de (S. Herbers).

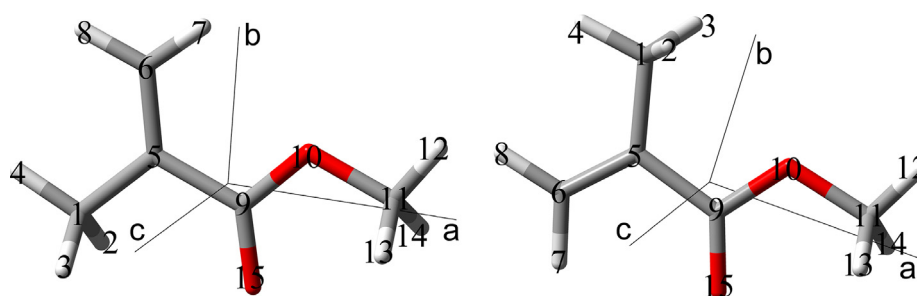


Fig. 1. *s-trans* (left) and *s-cis* (right) methyl methacrylate in their principal axes systems. In white: hydrogen, grey: carbon, red: oxygen. Image from B3LYP/aug-cc-pVTZ geometry optimization calculations created with GaussView [9]. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

included in the fit were the rotational constants A , B , C and quartic centrifugal distortion coefficients in Watson's S reduction (I' representation) D_J , D_K , D_{JK} , d_1 , d_2 [17], the Eulerian angle β for rotation of the ρ -axis system into the principal axis system by rotation around the c -axis, the magnitude of the ρ -vector ρ , the potential barrier height V_3 and the constants of internal rotation F_0 of both tops, respectively.

3. Computational

For the two conformers, *s-trans* and *s-cis*, geometry optimizations and frequency calculations including anharmonic corrections using the Becke three parameter Lee–Yang–Parr hybrid functional (B3LYP [18–21]) were carried out with the aug-cc-pVTZ basis set as implemented in the Gaussian09 program package [22]. In addition, relaxed potential energy surface scans were carried out to get an estimate of the barrier heights to internal rotation in both conformers. The maxima and minima of the scans were reoptimized

using B3LYP with the D3 dispersion correction method of Grimme et al. [23].

4. Results

The two non-equivalent methyl tops lead to splittings of the molecular transitions into five different components, which can be tagged by their symmetry quantum numbers σ_{OCH_3} and σ_{CCH_3} . In many cases some of the components were degenerate. The rotational parameters were successfully fit to the microwave spectra of both conformers utilizing the XIAM program. Experimental spectroscopic parameters for the main isotopologues of both conformers in comparison to the predicted values from B3LYP/aug-cc-pVTZ calculations are given in Table 1.

Here δ is the angle between the a -axis and the internal rotation axis. The prediction of F_0 was carried out by using the theoretical zero point average structure r_0^{av} , fixing the internal rotation axis, pointing along the normal vector of the plane containing the three

Table 1

Experimental and predicted (B3LYP/aug-cc-pVTZ zero point structure) values for molecular constants for Watson's S -reduction in the I' type representation. The $1-\sigma$ uncertainties calculated by XIAM for the parameters in units of the last significant digit are given in parentheses.

Parameter	<i>s-trans</i> Conformer		<i>s-cis</i> Conformer	
	Exp. Value	Pred. Value	Exp. Value	Pred. Value
A_0/MHz	5096.4782 (8)	5079.1	4771.0192 (19)	4738.7
B_0/MHz	1961.9608 (5)	1937.7	2042.7125 (19)	2020.7
C_0/MHz	1443.3845 (4)	1428.9	1457.6061 (5)	1443.3
D_J/kHz	0.1038 (37)	0.105	0.1085 (143)	0.118
D_K/kHz	0.6893 (739)	0.618	0.6300 (1008)	0.638
D_{JK}/kHz	0.4383 (142)	0.456	0.4864 (413)	0.503
d_1/kHz	−0.0340 (18)	−0.033	−0.0365 (100)	−0.042
d_2/kHz	−0.0071 (8)	−0.007	−0.0104 (31)	−0.010
$V_{3,\text{OCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	449.9 (8)	313	448.1 (1)	311
		376 ^a		373 ^a
$V_{3,\text{CCH}_3}/\text{cm}^{-1}$	632.5 (73)	585	761.7 (87)	736
		604 ^a		763 ^a
$\beta_{\text{OCH}_3}/\text{deg}$	5.56 (8)		176.48 (13)	
$\beta_{\text{CCH}_3}/\text{deg}$	19.21 (19)		66.62 (170)	
$F_{0,\text{OCH}_3}/\text{GHz}^{\text{b}}$	159.53 (26)	161.7	159.53 (fixed)	161.5
$F_{0,\text{CCH}_3}/\text{GHz}^{\text{b}}$	160.80 (200)	163.7	160.80 (fixed)	163.5
ρ_{OCH_3}	0.03112 (3)		0.02966 (3) ^{b,c}	
ρ_{CCH_3}	0.02489 (22)		0.01361 (141) ^{b,c}	
$\delta_{\text{OCH}_3}/\text{deg}^{\text{b}}$	14.18 (19)	16 ^d	171.81 (30)	170 ^d
$\delta_{\text{CCH}_3}/\text{deg}^{\text{b}}$	42.14 (31)	44 ^d	79.51 (83)	77 ^d
$N_{\text{sets}}, N_{\text{assign}}^{\text{e}}$	37, 206		21, 107	
$\sigma/\text{kHz}^{\text{f}}$	3.9		4.7	

^a Values for B3LYP-D3 prediction.

^b Derived values from fitted parameters.

^c Error determined by error propagation neglecting correlation of the parameters.

^d Value for predicted equilibrium structure.

^e N_{sets} : number of fit transition sets with different $J'K'_aK'_c, J''K''_aK''_c$; N_{assign} : total number of assignments including multiple assignments due to additional splittings.

^f Root mean square deviation.

hydrogen atoms, at the center of mass of the three hydrogen atoms for the respective CH_3 rotor, having only the mass of the hydrogens contribute to F_0 .

While noticing somewhat larger deviations for D_K of the *s-trans* conformer and d_1 of the *s-cis* conformer, the rotational constants and centrifugal distortion coefficients agree well with the prediction. The values of the centrifugal distortion coefficients have rather large uncertainties (11% for D_K in the fit of the *s-trans* conformer and 27% for d_1 in the fit of the *s-cis* conformer). With only 37 sets of transitions (different quantum numbers $J' K'_a K'_c, J'' K''_a K''_c$) for the *s-trans* conformer and 21 for the *s-cis* conformer compared to 8 semi-rigid rotor parameters adjusted in the fit, excluding internal rotation parameters, the deviation between prediction and experiment can be attributed to the small number of rotational levels included in the fit. The value of V_3 from the B3LYP prediction is of the same magnitude as the experimental result and deviations can be partially accounted for by inclusion of the D3 dispersion corrections. The B3LYP/aug-cc-pVTZ calculated difference in zero point energies of the conformers is $\Delta E = E_{0,s-cis} - E_{0,s-trans} = 1.56 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \hat{=} 131 \text{ cm}^{-1}$ but is not expected to be very accurate. Adding the vibrational energy contributions from the B3LYP/aug-cc-pVTZ anharmonic frequency calculations to the energies of the B3LYP-D3 optimized equilibrium structure energies results in a value of $\Delta E = 1.40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \hat{=} 117 \text{ cm}^{-1}$. Both results contradict the 6-31**/MP2 calculation in [6] with $\Delta E = -21 \text{ cm}^{-1}$. GED data suggests that *s-trans* MMA is more abundant at room temperature with 64

(17%) [8], which implies that *s-trans* MMA is lower in energy, even though the significant error prohibits a definite statement.

The fit of the F_0 -constants, reflecting the moments of inertia of the methyl rotors with respect to their internal rotation axes, was successful for the *s-trans* conformer only. Therefore, in the fit of the *s-cis* conformer, the values of F_0 were fixed at the values of the *s-trans* conformer justified by the prediction of the difference between these values being small. The values for the barrier height V_{OCH_3} (*s-trans*: $449.9(8) \text{ cm}^{-1}$, *s-cis*: $448.1(1) \text{ cm}^{-1}$) are nearly identical for both conformers. The values are in a good agreement compared to barriers found for various molecules with an $-\text{OC}-\text{OCH}_3$ group, e.g. methyl formate $V_{\text{OCH}_3} = 416.5(140) \text{ cm}^{-1}$ [24], methyl acetate $V_{\text{OCH}_3} = 425(31) \text{ cm}^{-1}$ [25], and methyl acrylate $V_{\text{OCH}_3} = 427(11) \text{ cm}^{-1}$ [26]. The values for the barrier height V_{CCH_3} (*s-trans*: $632.5(73) \text{ cm}^{-1}$, *s-cis*: $761.7(87) \text{ cm}^{-1}$) differ for both conformers but are in the vicinity of the value found for propene with $V_{\text{CCH}_3} = 684.75(10) \text{ cm}^{-1}$ [27].

Characteristic internal rotation splitting patterns together with simultaneously occurring additional splittings are shown in Figs. 2 and 3. Due to the resonator setup and the orientation of the jet expansion relative to the propagation of the molecular field, all transitions are split into Doppler doublets. Because of the pronounced additional splittings, neither of these two rotational transitions is included in the fit attempts. Since many transitions exhibit these additional splittings on the order of several kHz, only those were used in the fit where the additional splittings were

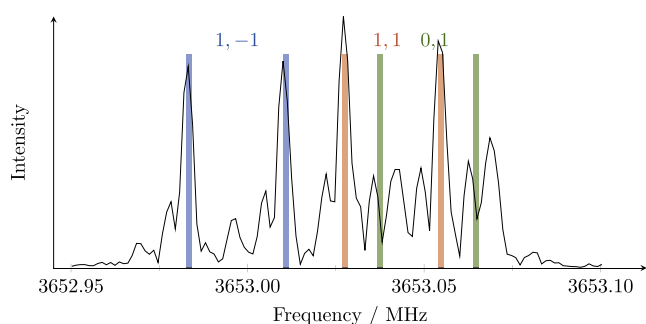


Fig. 2. Transitions of the *s-trans* conformer of MMA, part of the $1_{10}-1_{01}$ transition set. Positions of predicted Doppler doublets using the fitted parameters are marked with green bars for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ species and orange or blue for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$ and $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ species. The Doppler splitting is $\approx \pm 13.6 \text{ kHz}$ with a mixture of helium and neon (2:1) as carrier gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

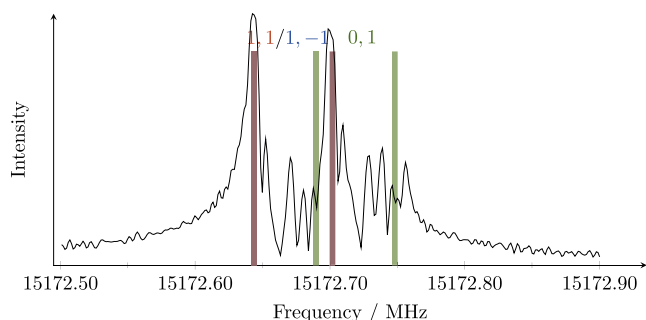


Fig. 3. Transitions of the *s-cis* conformer of MMA, part of the $7_{16}-7_{07}$ transition set. Positions of predicted Doppler doublets using the fitted parameters are marked with green bars for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ species and orange or blue for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$ and $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ species. The Doppler splitting is $\approx \pm 29.1 \text{ kHz}$ with argon as carrier gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

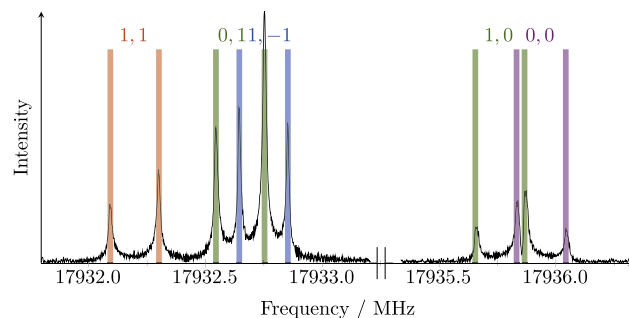


Fig. 4. Transitions of the *s-trans* conformer of MMA, the complete $6_{34}-6_{25}$ internal rotation pattern. Positions of predicted Doppler doublets from fitted parameters are marked with green bars for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ and $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$ species, orange for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, blue for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ and violet for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$ species. The Doppler splitting is $\approx \pm 104.0 - 105.4 \text{ kHz}$ with helium as carrier gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

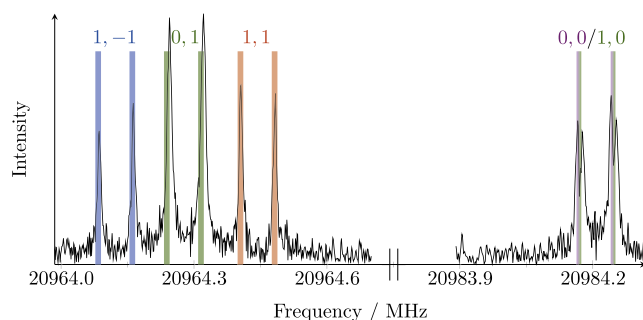


Fig. 5. Transitions of the *s-cis* conformer of MMA, the complete $6_{43}-6_{34}$ internal rotation pattern. Positions of predicted Doppler doublets from fitted parameters are marked with green bars for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 1$ and $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 0$ species, orange for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, 1$, blue for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 1, -1$ and violet for the $\sigma_{\text{CCH}_3}, \sigma_{\text{OCH}_3} = 0, 0$ species. The Doppler splitting is $\approx \pm 38.5 \text{ kHz}$ with argon as carrier gas. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

quiet small and the identification of the original transitions was unambiguous. Spin-rotation, spin-spin and spin-torsional coupling of the hydrogen nuclei might contribute to those splittings. Even the rather narrow linewidth of only a few kHz did not allow for a complete resolution of the hyperfine structure. Complete internal rotation patterns that were used in the fits are shown for both conformers in Figs. 4 and 5.

Table 2

Rotational constants of all observed isotopologues. Centrifugal distortion and internal rotation parameters were fixed on the values of the parent species.

Isotopologue	A_0 /MHz	B_0 /MHz	C_0 /MHz
<i>s-trans</i> Conformer			
Main	5096.4782(8)	1961.9608(5)	1443.3845(4)
$^{13}\text{C}1$	5065.7395(74)	1924.4871(20)	1420.6004(6)
$^{13}\text{C}5$	5093.4834(52)	1951.8587(16)	1437.6728(5)
$^{13}\text{C}6$	4974.9900(61)	1947.0561(19)	1425.4964(6)
$^{13}\text{C}9$	5092.6684(57)	1961.6805(17)	1442.9286(6)
$^{18}\text{O}10$	5051.2151(133)	1941.4616(48)	1428.6880(20)
$^{13}\text{C}11$	5094.7299(59)	1914.9296(18)	1417.6316(6)
$^{18}\text{O}15$	4889.3359(82)	1958.3236(31)	1424.3652(11)
<i>s-cis</i> Conformer			
Main	4771.0192(19)	2042.7125(19)	1457.6061(5)
$^{13}\text{C}1$	4668.8824(159)	2023.6989(48)	1438.3447(10)
$^{13}\text{C}5$	4771.0398(75)	2031.1033(26)	1451.6885(6)
$^{13}\text{C}6$	4736.6702(22)	2006.1371(7)	1435.7556(2)
$^{13}\text{C}9$	4765.5133(106)	2042.3749(32)	1456.9210(7)
$^{18}\text{O}10$	4728.5076(135)	2024.2867(48)	1444.2768(11)
$^{13}\text{C}11$	4765.3101(156)	1994.0421(47)	1432.1368(10)
$^{18}\text{O}15$	4580.0839(117)	2036.2325(48)	1436.0718(12)

Table 3

Experimental substitution structure r_s by KRA and zero point structure r_0 by STRFIT, structure from gas phase electron diffraction experiments r_{GED} , and predicted structural data r_e , r_0^{av} , r_{298}^{av} from B3LYP/aug-cc-pVTZ calculations for the *s-trans* conformer. Bondlengths in Å, angles in degree.

Parameter	Exp. r_s	Exp. r_0	r_{GED} [8]	Pred. r_e	Pred. r_0^{av}	Pred. r_{298}^{av}
$r_{\text{C}5,\text{C}1}$	1.498(5)	1.504(6)	1.505(2)	1.501	1.505	1.494
$r_{\text{C}5,\text{C}6}$	1.349(7)	1.343(7)	1.341(6)	1.332	1.335	1.323
$r_{\text{C}5,\text{C}9}$	1.446(8)	1.475(6)	1.494(2)	1.493	1.501	1.501
$r_{\text{C}9,\text{O}10}$	1.366(8)	1.340(6)	1.348(5)	1.349	1.354	1.344
$r_{\text{C}9,\text{O}15}$	1.227(6)	1.227(7)	1.209(3)	1.210	1.210	1.198
$r_{\text{C}11,\text{O}10}$	1.436(4)	1.438(2)	1.433(3)	1.436	1.439	1.432
$A_{\text{C}6,\text{C}5,\text{C}1}$	123.4(2)	123.6(2)	123.3(9)	123.7	123.7	123.4
$A_{\text{C}9,\text{C}5,\text{C}1}$	115.4(5)	115.6(7)	115.5(12) ^a	114.9	114.8	115.0
$A_{\text{C}11,\text{O}10,\text{C}9}$	115.9(5)	115.1(3)	116.8(9)	115.7	116.3	117.8
$A_{\text{O}10,\text{C}9,\text{C}5}$	114.9(5)	114.7(7)	113.3(8)	113.8	113.6	113.6
$A_{\text{O}15,\text{C}9,\text{C}5}$	124.8(6)	123.1(7)	123.4(7)	123.3	123.4	123.6
$r_{\text{H}2,\text{C}1}$		1.125(1) ^b	1.110(4)	1.091	1.084	1.052
$r_{\text{H}3,\text{C}1}$		1.125(1) ^b	1.110(4)	1.091	1.084	1.052
$r_{\text{H}4,\text{C}1}$		1.125(1) ^b	1.109(4)	1.088	1.084	1.062
$r_{\text{H}12,\text{C}11}$		1.125(1) ^b	1.105(4)	1.086	1.076	1.025
$r_{\text{H}13,\text{C}11}$		1.125(1) ^b	1.107(4)	1.089	1.077	1.017
$r_{\text{H}14,\text{C}11}$		1.125(1) ^b	1.107(4)	1.089	1.077	1.017
$r_{\text{H}7,\text{C}6}$		1.054(31) ^c	1.098(4)	1.079	1.080	1.070
$r_{\text{H}8,\text{C}6}$		1.054(31) ^c	1.101(4)	1.082	1.084	1.082
$A_{\text{C}5,\text{C}1,\text{H}2}$		111.2 ^d	109.7(13)	110.9	111.2	111.4
$A_{\text{C}5,\text{C}1,\text{H}3}$		111.2 ^d	109.7(13)	110.9	111.2	111.4
$A_{\text{C}5,\text{C}1,\text{H}4}$		111.1 ^d	109.4(13)	110.7	111.1	111.7
$A_{\text{H}7,\text{C}6,\text{C}5}$		121.8 ^d	121.8 ^e	121.7	121.8	121.3
$A_{\text{H}8,\text{C}6,\text{C}5}$		120.8 ^d	120.9 ^e	120.8	120.8	121.0
$A_{\text{H}12,\text{C}11,\text{O}10}$		106.0 ^d	104.7(13)	105.6	106.0	107.4
$A_{\text{H}13,\text{C}11,\text{O}10}$		110.9 ^d	109.5(13)	110.5	110.9	111.6
$A_{\text{H}14,\text{C}11,\text{O}10}$		110.9 ^d	109.5(13)	110.5	110.9	111.6
$D_{\text{H}13,\text{C}11,\text{O}10,\text{C}9}$		-60.4 ^d		-60.4	-60.4	-60.3
$D_{\text{H}14,\text{C}11,\text{O}10,\text{C}9}$		60.4 ^d	119.5 ^{e,f}	60.4	60.4	60.3
$D_{\text{H}2,\text{C}1,\text{C}5,\text{C}6}$		121.1 ^d	120.7 ^e	121.0	121.1	121.2
$D_{\text{H}3,\text{C}1,\text{C}5,\text{C}6}$		-121.1 ^d		-121.0	-121.1	-121.2

^a Calculated from given values of $A_{\text{C}6,\text{C}5,\text{C}1}$ and $A_{\text{C}6,\text{C}5,\text{C}9} = 121.2(7)$, uncertainty determined by error propagation neglecting correlation of the parameters.

^{b,c} Fit constrained to same bondlength.

^d Set to value of zero point prediction.

^e Fixed at value based on HF/6-31G** calculations.

^f Likely a transcription error in [8], the value is expected to be 60.5°.

For the determination of the experimental structure the rotational constants of the isotopologues had to be obtained from their rotational spectra. For each of the ^{13}C isotopologues 5 sets of rotational transitions and for each the ^{18}O isotopologues 4 sets were measured. The internal rotation parameters as well as the centrifugal distortion coefficients were fixed to the values of the parent species. The results are shown in Table 2.

The substitution structure r_s was determined from the rotational constants using the KRA program, which employs Kraitchman's equations [28,29]. The vibrational ground state structure r_0 was also determined using the STRFIT program, which executes a least square fit of internal coordinates to experimental rotational constants of isotopologues [30,29]. The results for both conformers are shown in Table 3 and 4 compared to gas phase electron diffraction data [8], which gives an average room temperature structure, and compared to the predicted equilibrium r_e , zero point average r_0^{av} , and 298 K average r_{298}^{av} structure.

The errors in parentheses are the sum of 1- σ uncertainties and Costain's error [31,32], which estimates the deviation of the equilibrium structure from the substitution structure, for the r_s values, 1- σ uncertainties for the r_0 values, and 3- σ uncertainties for the GED structure as determined in [8]. Dihedral angles were fixed to calculated values for r_0 and r_{GED} with the constraint that the a/b plane is a plane of symmetry. The GED data for the *s-cis* conformer was obtained by using the differences between predicted *s-cis* and *s-trans* structures and adding those values to the values of the *s-trans* conformer, making the assumption, that the difference between the structures is well represented in the HF/6-31G** prediction [8]. Puzzling is the difference in the dihedral angle

Table 4
Experimental substitution structure r_s by KRA and zero point structure r_0 by STRFIT, structure from gas phase electron diffraction experiments r_{GED} , and predicted structural data $r_e, r_0^{av}, r_{298}^{av}$ from B3LYP/aug-cc-pVTZ calculations for the *s-cis* conformer. Bondlengths in Å, angles in degree.

Parameter	Exp. r_s	Exp. r_0	r_{GED} [8]	Pred. r_e	Pred. r_0^{av}	Pred. r_{298}^{av}
$r_{C5,C1}$	1.498(13) ^a	1.515(4)	1.506(2)	1.502	1.507	1.500
$r_{C5,C6}$	1.349(10) ^a	1.334(4)	1.340(6)	1.332	1.334	1.319
$r_{C5,C9}$	1.456(9) ^a	1.479(4)	1.497(2)	1.497	1.505	1.504
$r_{C9,O10}$	1.362(7)	1.345(5)	1.348(5)	1.351	1.357	1.349
$r_{C9,O15}$	1.227(5)	1.221(4)	1.209(3)	1.208	1.208	1.199
$r_{C11,O10}$	1.437(2)	1.438(2)	1.434(3)	1.436	1.440	1.435
$A_{C6,C5,C1}$	123.4(4) ^a	123.3(2)	123.2(9)	123.6	123.6	123.3
$A_{C9,C5,C1}$	119.8(7) ^a	118.4(3)	119.4(12) ^b	119.2	119.2	119.7
$A_{C11,O10,C9}$	115.8(4)	115.1(2)	116.9(9)	115.7	116.3	117.4
$A_{O10,C9,C5}$	112.2(6) ^a	112.6(4)	111.3(8)	111.5	111.5	111.8
$A_{O15,C9,C5}$	127.2(7) ^a	125.1(4)	125.5(7)	125.6	125.5	125.4
$r_{H2,C1}$		1.123(1) ^c	1.111(4)	1.091	1.086	1.060
$r_{H3,C1}$		1.123(1) ^c	1.111(4)	1.091	1.086	1.060
$r_{H4,C1}$		1.123(1) ^c	1.109(4)	1.089	1.085	1.068
$r_{H12,C11}$		1.123(1) ^c	1.105(4)	1.086	1.077	1.030
$r_{H13,C11}$		1.123(1) ^c	1.107(4)	1.088	1.078	1.026
$r_{H14,C11}$		1.123(1) ^c	1.107(4)	1.088	1.078	1.026
$r_{H7,C6}$		1.046(23) ^d	1.099(4)	1.080	1.082	1.076
$r_{H8,C6}$		1.046(23) ^d	1.101(4)	1.082	1.083	1.080
$A_{C5,C1,H2}$		111.5 ^e	110.1(13)	111.3	111.5	111.7
$A_{C5,C1,H3}$		111.8 ^e	110.1(13)	111.3	111.8	111.7
$A_{C5,C1,H4}$		110.8 ^e	109.1(13)	110.4	110.8	111.4
$A_{H7,C6,C5}$		120.7 ^e	120.8 ^f	120.7	120.7	120.5
$A_{H8,C6,C5}$		121.2 ^e	121.4 ^f	121.2	121.2	121.0
$A_{H12,C11,O10}$		106.0 ^e	104.8(13)	105.6	106.0	106.9
$A_{H13,C11,O10}$		110.8 ^e	109.4(13)	110.5	110.8	111.6
$A_{H14,C11,O10}$		110.8 ^e	109.4(13)	110.5	110.8	111.6
$D_{H13,C11,O10,C9}$		-60.3 ^e		-60.3	-60.3	-60.3
$D_{H14,C11,O10,C9}$		60.3 ^e	119.5 ^g	60.3	60.3	60.3
$D_{H2,C1,C5,C6}$		120.7 ^e	120.4 ^f	120.7	120.7	120.7
$D_{H3,C1,C5,C6}$		-120.7 ^e		-120.7	-120.7	-120.7

^a The b coordinate of C5 is imaginary. a and b coordinate of C5 were set so that the $r_{C5,C6}$ and $r_{C5,C1}$ are equal for both conformers (old: $a = -1.1931$ and $b = 0.0216i$, new: $a = -1.1886$ and $b = 0.0780$). Error in a and b coordinate were approximated to be twice the error in the coordinates of the *s-trans* conformer.

^b Calculated from given values of $A_{C6,C5,C1}$ and $A_{C6,C5,C9} = 117.4(7)$, uncertainty determined by error propagation neglecting correlation of the parameters.

^{c,d} Fit constrained to same bondlength.

^e Set to value of zero point prediction.

^f Fixed at value based on HF/6-31G** calculations.

^g Likely a transcription error in [8], the value is expected to be 60.5°.

$D_{H14,C11,O10,C9}$. A quick validation calculation for the *s-trans* conformer at HF/6-31G** level with Gaussian09 suggests that the equilibrium structure should have a dihedral angle of $D_{H14,C11,O10,C9} = 60.5^\circ$ while the structure on top of the barrier should have a value of $D_{H14,C11,O10,C9} = 120.9^\circ$. Since $D_{H14,C11,O10,C9}$ determined here for the equilibrium structure adds to the one obtained in [8] to give exactly 180° while Fig. 1 in [8] shows an equilibrium configuration in agreement with our results it can be assumed that the value of $D_{H14,C11,O10,C9}$ in [8] was a transcription error.

5. Conclusions

Still untreated splittings in the spectrum of both conformers made the assignment of transitions a tedious task. Nevertheless, precise rotational constants were obtained such that the resulting r_s structures remain accurate. Since the *s-cis* conformer's b -coordinate of C5 was imaginary, relative structural information from the *s-trans* conformer was used to obtain its value. Errors in the STRFIT structures are partially due to the bias of the constraints from fixed predicted values. These constraints and the lack of deuterium containing isotopologues could explain why the r_{C-H} bond lengths in the CH3 groups is somewhat larger than it would usually be expected as well as larger than the GED and predicted values. The GED structures are based on a fit that relies on quantum chemically predicted values. Not only the angles marked in Tables 3 and 4 are fixed to predictions, but also differences in structural

parameters were fixed to values obtained from HF/6-31G** optimizations. E.g., the difference between *s-cis*- and *s-trans*- structural parameters was fixed to the difference of the HF/6-31G** optimized structures, rather than performing an independent structural analysis. This might significantly bias the GED structures of both conformers. The large difference in the dihedral angle $D_{H14,C11,O10,C9}$ determined by B3LYP/aug-cc-pVTZ calculations in this study and HF/6-31G** in [8] likely originates from a transcription error and the expected value for $D_{H14,C11,O10,C9}$ in [8] is 60.5° . Also notable are the differences in $r_{C5,C9}$ for the different methods. The r_s values are very small in comparison to the other methods which might be caused by small coordinate anomalies as described in Ref. [33], which would move the atom C5 and C9 closer to the centre of mass and so nearer to each other. The r_s structure is not biased by structural parameters fixed to predicted values, but the quite large deviations between predicted r_e and experimental r_s structure (e.g. 0.048 \AA for $r_{C5,C9}$ in conformer *s-trans*) imply that the error analysis underestimates the possible deviation of the r_e from the r_s structure significantly. At this time, the r_s structure does not provide information on the structural parameters regarding the hydrogen atoms, since no deuterium isotopologues were observed in this study.

6. Outlook

Dimers and trimers of thermal self-polymerisation will be subject of further investigations. The experimental structures of

monomers, dimers and trimers will support subsequent predictions of the structure of higher oligomers/polymers.

Acknowledgements

We want to acknowledge the financial support of the Land Niedersachsen, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), the Alexander von Humboldt Foundation and the support of the cluster system team at the Leibniz University IT services (LUIS) of Hannover, Germany in the course of this work.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.jms.2017.10.006>.

References

- [1] C.J. Albisetti, D.C. England, M.J. Hogsed, R.M. Joyce, Dimers of methacrylic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1955) 472–475, <https://doi.org/10.1021/ja01583a060>.
- [2] M. Stickler, G. Meyerhoff, Die thermische Polymerisation von Methylmethacrylat, 2 Bildung des ungesättigten Dimeren, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 131–147, <https://doi.org/10.1002/macp.1980.021810113>.
- [3] W. Geurtsen, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009, *Ch. Polymethylmethacrylate Resins in Biocompatibility of Dental Materials*, pp. 255–270. https://doi.org/10.1007/978-3-540-77782-3_9.
- [4] U. Ali, K.J.Bt. Abd Karim, N.A. Buang, A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA), *Polym. Rev.* 55 (2015) 678–705, <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [5] M.C. Costache, D. Wang, M.J. Heidecker, E. Manias, C.A. Wilkie, The thermal degradation of poly(methyl methacrylate) nanocomposites with montmorillonite, layered double hydroxides and carbon nanotubes, *Polym. Adv. Technol.* 17 (2006) 272–280, <https://doi.org/10.1002/pat.697>.
- [6] B.L. Baker, M. Orgill, N.L. Owen, E.H. Stephenson, G.A. Williams, J.N. Macdonald, J.E. Boggs, The molecular conformation of methyl methacrylate – an infrared and ab initio study, *J. Mol. Struct.* 356 (1995) 95–104, [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(95\)08934-N](https://doi.org/10.1016/0022-2860(95)08934-N).
- [7] A. Melker, B.P. Fors, C.J. Hawker, J.E. Poelma, Continuous flow synthesis of poly (methyl methacrylate) via a light-mediated controlled radical polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 53 (2015) 2693–2698, <https://doi.org/10.1002/pola.27765>.
- [8] T. Tsuji, H. Ito, H. Takeuchi, S. Konaka, Molecular structure and conformation of methyl methacrylate determined by gas electron diffraction, *J. Mol. Struct.* 475 (1999) 55–63, [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00449-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00449-9).
- [9] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, GaussView, Version 5.0.9, Semichem Inc., Shawnee Mission KS, 2009.
- [10] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement Fourier-transform microwave spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 4072–4084, <https://doi.org/10.1063/1.1147553>.
- [11] 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. Spect.* 280 (2012) 54–60, <https://doi.org/10.1016/j.jms.2012.07.006>.
- [12] J.F. Kaiser, R.W. Schafer, On the Use of the 10-Sinh Window for Spectrum Analysis, *IEEE Trans. Acoust., Speech Signal Process.* 28 (1980) 105–107, <https://doi.org/10.1109/TASSP.1980.1163349>.
- [13] H.M. Pickett, The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions, *J. Mol. Spect.* 148 (1991) 371–377, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(91\)90393-O](https://doi.org/10.1016/0022-2852(91)90393-O).
- [14] R.C. Woods, A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy, *J. Mol. Spect.* 21 (1966) 4–24, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(66\)90117-2](https://doi.org/10.1016/0022-2852(66)90117-2).
- [15] R.C. Woods, A general program for the calculation of internal rotation splittings in microwave spectroscopy. part II. The *n*-top problem, *J. Mol. Spect.* 22 (1967) 49–59, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(67\)90147-6](https://doi.org/10.1016/0022-2852(67)90147-6).
- [16] H. Hartwig, H. Dreizler, The microwave spectrum of trans-2,3-dimethylloxirane in torsional excited states, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* 51a (1996) 923–932, <https://doi.org/10.1515/zna-1996-0807>.
- [17] J.K.G. Watson, Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 1935–1949, <https://doi.org/10.1063/1.1840957>.
- [18] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652, <https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [19] 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>.
- [20] 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 (1980) 1200–1211, <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [21] F.J. Devlin, J.W. Finley, P.J. Stephens, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields: a comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16883–16902, <https://doi.org/10.1021/j100046a014>.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2013.
- [23] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate *ab initio* parameterization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [24] R.F. Curl Jr., Microwave spectrum, barrier to internal rotation, and structure of methyl formate, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 1529–1536, <https://doi.org/10.1063/1.1730232>.
- [25] J. Sheridan, W. Bossert, A. Bauder, Internal rotation of molecules with two inequivalent methyl groups: the microwave spectrum of methyl acetate, *J. Mol. Spect.* 80 (1980) 1–11, [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(80\)90265-9](https://doi.org/10.1016/0022-2852(80)90265-9).
- [26] 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, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 922–949, <https://doi.org/10.1039/TF9716700922>.
- [27] G. Włodarczak, J. Demaison, N. Heineking, A.G. Császár, The rotational spectrum of propene: internal rotation analysis and *ab initio* and experimental centrifugal distortion constants, *J. Mol. Spect.* 167 (1994) 239–247, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1994.1231>.
- [28] J. Kraitchman, Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data, *Am. J. Phys.* 21 (1953) 17–24, <https://doi.org/10.1119/1.1933338>.
- [29] Z. Kisiel. [link]. <<http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe>>.
- [30] Z. Kisiel, Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters, *J. Mol. Spect.* 218 (2003) 58–67, [https://doi.org/10.1016/S0022-2852\(02\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2852(02)00036-X).
- [31] C.C. Costain, Further comments on the accuracy of r_s substitution structures, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 2 (1966) 157–164.
- [32] C.C. Costain, Determination of molecular structures from ground state rotational constants, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 864–874, <https://doi.org/10.1063/1.1744602>.
- [33] J.K.G. Watson, A. Roytburg, W. Ulrich, Least-squares mass-dependence molecular structure, *J. Mol. Spect.* 196 (1999) 102–119, <https://doi.org/10.1006/jmsp.1999.7843>.

Literatur

- (1) D. T. Halfen, V. V. Ilyushin und L. M. Ziurys, *Astrophys. J.*, 2015, **812**, L5, DOI: 10.1088/2041-8205/812/1/L5.
- (2) R. F. Curl, V. M. Rao, K. V. L. N. Sastry und J. A. Hodgeson, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 3335–3340, DOI: 10.1063/1.1734198.
- (3) R. G. Lett und W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4730–4750, DOI: 10.1063/1.1701692.
- (4) W. Kasten und H. Dreizler, *Z. Naturforsch.*, 1986, **41a**, 637–640, DOI: 10.1515/zna-1986-0408.
- (5) J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.*, 1984, **106**, 12–21, DOI: 10.1016/0022-2852(84)90078-X.
- (6) J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.*, 1986, **115**, 131–146, DOI: 10.1016/0022-2852(86)90281-X.
- (7) J. Koput, *J. Mol. Spectrosc.*, 1988, **127**, 51–60, DOI: 10.1016/0022-2852(88)90007-0.
- (8) F. Goesmann, H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, C. Giri, H. Krüger, L. Le Roy, A. J. MacDermott, S. McKenna-Lawlor, U. J. Meierhenrich, G. M. M. Caro, F. Raulin, R. Roll, A. Steele, H. Steininger, R. Sternberg, C. Szopa, W. Thiemann und S. Ulamec, *Science*, 2015, **349**, aab0689, DOI: 10.1126/science.aab0689.
- (9) R. D. Suenram, J. U. Grabow, A. Zuban und I. Leonov, *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, **70**, 2127, DOI: 10.1063/1.1149725.
- (10) N. Hansen, J. Wullenkord, D. A. Obenchain, I. Graf, K. Kohse-Höinghaus und J.-U. Grabow, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 37867–37872, DOI: 10.1039/c7ra06483g.

- (11) K. Schmalz, N. Rothbart, P. F.-X. Neumaier, J. Borngräber, H.-W. Hübers und D. Kissinger, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 2017, **65**, 1807–1818, DOI: 10.1109/TMTT.2017.2650915.
- (12) M. Piccardo, E. Penocchio, C. Puzzarini, M. Biczysko und V. Barone, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 2058–2082, DOI: 10.1021/jp511432m.
- (13) E. Penocchio, M. Piccardo und V. Barone, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 4689–4707, DOI: 10.1021/acs.jctc.5b00622.
- (14) P. Kraus, D. A. Obenchain und I. Frank, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 1077–1087, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b10797.
- (15) N. Vogt, L. S. Khaikin, O. E. Grikina und A. N. Rykov, *J. Mol. Struct.*, 2013, **1050**, 114–121, DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.07.014.
- (16) P. Kraus und I. Frank, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 4894–4901, DOI: 10.1021/acs.jpca.8b03345.
- (17) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652, DOI: 10.1063/1.464913.
- (18) C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789, DOI: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- (19) S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200–1211, DOI: 10.1139/p80-159.
- (20) F. J. Devlin, J. W. Finley, P. J. Stephens und M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16883–16902, DOI: 10.1021/j100046a014.
- (21) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 154104, DOI: 10.1063/1.3382344.
- (22) A. D. Becke und E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 154104, DOI: 10.1063/1.1884601.
- (23) E. R. Johnson und A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 024101, DOI: 10.1063/1.1949201.
- (24) E. R. Johnson und A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 174104, DOI: 10.1063/1.2190220.
- (25) T. Yanai, D. P. Tew und N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57, DOI: 10.1016/j.cpllett.2004.06.011.

- (26) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski und D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision E.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2013.
- (27) 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, und D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision A.03*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2016.
- (28) D. G. Lister, J. N. Macdonald und N. L. Owen, *Internal Rotation and Inversion*, Academic Press, 1978.

- (29) Y. G. Smeyers und A. Niño, *J. Comput. Chem.*, 1987, **8**, 380–387, DOI: 10.1002/jcc.540080415.
- (30) M. Tudorie, I. Kleiner, J. T. Hougen, S. Melandri, L. W. Sutikdja und W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.*, 2011, **269**, 211–225, DOI: 10.1016/j.jms.2011.07.005.
- (31) H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, **16**, 1354–1367, DOI: 10.1515/zna-1961-1209.
- (32) R. C. Woods, *J. Mol. Spectrosc.*, 1966, **21**, 4–24, DOI: 10.1016/0022-2852(66)90117-2.
- (33) R. C. Woods, *J. Mol. Spectrosc.*, 1967, **22**, 49–59, DOI: 10.1016/0022-2852(67)90147-6.
- (34) H. Hartwig, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität Kiel, 1995.
- (35) H. Hartwig und H. Dreizler, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1996, **51a**, 923–932, DOI: 10.1515/zna-1996-0807.
- (36) H. M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, **148**, 371–377, DOI: 10.1016/0022-2852(91)90393-0.
- (37) H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 6732–6735, DOI: 10.1063/1.474916.
- (38) D. T. Petkie, T. M. Goyette, P. Helminger, H. M. Pickett und F. C. De Lucia, *J. Mol. Spectrosc.*, 2001, **208**, 121–135, DOI: 10.1006/jmsp.2001.8367.
- (39) I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.*, 2010, **260**, 1–18, DOI: 10.1016/j.jms.2009.12.011.
- (40) J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.*, 1959, **31**, 841–892, DOI: 10.1103/RevModPhys.31.841.
- (41) W. Gordy und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, Hrsg. A. Weissberger, Wiley, 3. Aufl., 1984, S. 656–667.
- (42) D. Gerhard, A. Hellweg, I. Merke, W. Stahl, M. Baudelet, D. Petitprez und G. Wlodarczak, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, **220**, 234–241, DOI: 10.1016/S0022-2852(03)00125-5.

- (43) F. E. Marshall, G. Sedo, C. West, B. H. Pate, S. M. Allpress, C. J. Evans, P. D. Godfrey, D. McNaughton und G. S. Grubbs II, *J. Mol. Spectrosc.*, 2017, **342**, 109–115, DOI: 10.1016/j.jms.2017.09.003.
- (44) W. Stahl, H. Dreizler und M. Hayashi, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.*, 1983, **38a**, 1010–1014, DOI: 10.1515/zna-1983-0909.
- (45) C. Pérez, A. L. Steber, A. M. Rijs, B. Temelso, G. C. Shields, J. C. Lopez, Z. Kisiel und M. Schnell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 14214–14223, DOI: 10.1039/c7cp01506b.
- (46) S. Herbers, D. A. Obenchain, P. Kraus, D. Wachsmuth und J.-U. Grabow, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 194307, DOI: 10.1063/1.5027487.
- (47) V. Ilyushin, R. Rizzato, L. Evangelisti, G. Feng, A. Maris, S. Melandri und W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.*, 2011, **267**, 186–190, DOI: 10.1016/j.jms.2011.03.028.
- (48) K. Eibl, W. Stahl, I. Kleiner und H. V. L. Nguyen, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 144306, DOI: 10.1063/1.5044542.
- (49) K. Eibl, R. Kannengießer, W. Stahl, H. V. L. Nguyen und I. Kleiner, *Mol. Phys.*, 2016, **114**, 3483–3489, DOI: 10.1080/00268976.2016.1239034.
- (50) S. Genuit, S. Herbers, D. A. Obenchain und J.-U. Grabow, *25th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, 2018.
- (51) Z. Kisiel, <http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe>.
- (52) Z. Kisiel, *Spectroscopy from Space*, Hrsg. J. Demaison u. a., Kluwer Academic Publishers, 2001, S. 91–106.
- (53) V. Ilyushin, A. Kryvda und E. Alekseev, *J. Mol. Spectrosc.*, 2009, **255**, 32–38, DOI: 10.1016/j.jms.2009.01.016.
- (54) S. E. Novick, *J. Mol. Spectrosc.*, 2016, **329**, 1–7, DOI: 10.1016/j.jms.2016.08.015.
- (55) W. Orellana, S. L. Stephens, W. C. Pringle, P. Groner, S. E. Novick und S. A. Cooke, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 144304, DOI: 10.1063/1.5050021.

- (56) M. Andresen, *Siehe S. 27 - Hinweis auf Fehler in der Unsicherheitsfortpflanzung in XIAM, Mikrowellenspektroskopie-Gruppe von W. Stahl, RWTH Aachen, Private Kommunikation, 2018.*
- (57) K. P. R. Nair, S. Herbers und J.-U. Grabow, *Manuskript in Bearbeitung, 2019.*
- (58) N. Hansen, H. Mäder und T. Bruhn, *Mol. Phys.*, 1999, **97**, 587–595, DOI: 10.1080/00268979909482857.
- (59) J. Kraitchman, *Am. J. Phys.*, 1953, **21**, 17–24, DOI: 10.1119/1.1933338.
- (60) K. P. R. Nair, S. Herbers, J.-U. Grabow und A. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.*, 2018, **349**, 37–42, DOI: 10.1016/j.jms.2018.04.007.
- (61) G. Merziger, G. Mühlbach, D. Wille und T. Wirth, *Formeln + Hilfen Höhere Mathematik*, Binomi, 6. Aufl., 2010.
- (62) C. C. Costain, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, 1966, **2**, 157–164.
- (63) C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 864–874, DOI: 10.1063/1.1744602.
- (64) J. K. G. Watson, A. Roytburg und W. Ulrich, *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, **196**, 102–119, DOI: 10.1006/jmsp.1999.7843.
- (65) Z. Kisiel, *J. Mol. Spectrosc.*, 2003, **218**, 58–67, DOI: 10.1016/S0022-2852(02)00036-X.
- (66) R. Dennington, T. A. Keith und J. M. Millam, *GaussView, Version 5.0.9*, Semichem Inc. Shawnee Mission KS 2009.
- (67) G. Schaftenaar und J. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2000, **14**, 123–134, DOI: 10.1023/A:1008193805436.
- (68) S. Herbers, D. Wachsmuth, D. A. Obenchain und J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.*, 2018, **343**, 96–101, DOI: 10.1016/j.jms.2017.10.006.
- (69) S. Herbers, D. A. Obenchain, K. G. Lengsfeld, H. Kuper, J. A. Becker und J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.*, 2018, **351**, 49–54, DOI: 10.1016/j.jms.2018.07.007.
- (70) C. J. Albisetti, D. C. England, M. J. Hogsed und R. M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **78**, 472–475, DOI: 10.1021/ja01583a060.

- (71) M. Stickler und G. Meyerhoff, *Makromol. Chem.*, 1980, **181**, 131–147, DOI: 10.1002/macp.1980.021810113.
- (72) J.-U. Grabow, W. Stahl und H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, **67**, 4072–4084, DOI: 10.1063/1.1147553.
- (73) J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.*, 1967, **46**, 1935–1949, DOI: 10.1063/1.1840957.
- (74) S. Srinivasan, M. W. Lee, M. C. Grady, M. Soroush und A. M. Rappe, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 1125–1132, DOI: 10.1021/jp107704h.
- (75) R. M. Parrish, L. A. Burns, D. G. A. Smith, A. C. Simmonett, A. E. DePrince III, E. G. Hohenstein, U. Bozkaya, A. Y. Sokolov, R. D. Remigio, R. M. Richard, J. F. Gonthier, A. M. James, H. R. McAlexander, A. Kumar, M. Saitow, X. Wang, B. P. Pritchard, P. Verma, H. F. Schaefer III, K. Patkowski, R. A. King, E. F. Valeev, F. A. Evangelista, J. M. Turney, T. D. Crawford und C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.*, 2017, **13**, 3185–3197, DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00174.
- (76) A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **286**, 243–252, DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00111-0.
- (77) S. Herbers, P. Kraus und J.-U. Grabow, *Manuskript in Bearbeitung*, 2019.
- (78) G. Williams, N. L. Owen und J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 922–949, DOI: 10.1039/TF9716700922.
- (79) J. R. Durig, J. Qiu, B. Dehoff und T. S. Little, *Spectrochim. Acta A*, 1985, **42**, 89–103, DOI: 10.1016/0584-8539(86)80168-4.
- (80) J. R. Maple, U. Dinur und A. T. Hagler, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1988, **85**, 5350–5354.
- (81) B. Velino, A. Maris, S. Melandri und W. Caminati, *J. Mol. Spectrosc.*, 2009, **256**, 228–231, DOI: 10.1016/j.jms.2009.04.013.
- (82) H. V. L. Nguyen, A. Jabri, V. Van und W. Stahl, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 12130–12136, DOI: 10.1021/jp5075829.
- (83) L. Kolesníková, I. Peña, J. L. Alonso, J. Cernicharo, B. Tercero und I. Kleiner, *A&A*, 2015, **557**, A91, DOI: 10.1051/0004-6361/201525790.

- (84) H. V. L. Nguyen und W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.*, 2010, **264**, 120–124, DOI: 10.1016/j.jms.2010.10.002.
- (85) P. R. Dvornic, J. D. Jovanovic und M. N. Govedarica, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1497–1507.
- (86) H. Sun und D. Rigby, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1997, **53**, 1301–1323, DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00013-9.
- (87) H. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 7338–7364, DOI: 10.1021/jp980939v.
- (88) H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R. L. Akkermans, S. H. Robertson, N. A. Spenley, S. Miller und S. M. Todd, *J. Mol. Model.*, 2016, **22**, 47, DOI: 10.1007/s00894-016-2909-0.
- (89) K. P. R. Nair, S. Herbers, D. A. Obenchain, J.-U. Grabow und A. Lesarri, *J. Mol. Spectrosc.*, 2018, **344**, 21–26, DOI: 10.1016/j.jms.2017.10.003.
- (90) K. Nair, S. Herbers und J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.*, 2019, **355**, 19–25, DOI: 10.1016/j.jms.2018.11.007.
- (91) S. Herbers, *Rotationsspektroskopie von Verbindungen mit Halbleiterelementen*, Leibniz Universität Hannover, Masterarbeit, 2016.
- (92) G. Gundersen, K. Hedberg und T. G. Strand, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**, 3548–3552, DOI: 10.1063/1.436211.
- (93) A. C. Legon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1973, **69**, 29–35, DOI: 10.1039/f29736900029.
- (94) S. Herbers, *Das Mikrowellenspektrum von Benzanilid*, Leibniz Universität Hannover, Bachelorarbeit, 2014.
- (95) S. Gao, D. A. Obenchain, J. Lei, G. Feng, S. Herbers, Q. Gou und J.-U. Grabow, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, DOI: 10.1016/j.jms.2018.11.007.
- (96) D. A. Obenchain, L. Spada, S. Alessandrini, S. Rampino, S. Herbers, N. Tasinato, M. Mendolicchio, P. Kraus, J. Gauss, C. Puzzarini, J.-U. Grabow und V. Barone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 15822–15826, DOI: 10.1002/anie.201810637.

- (97) S. Herbers, D. Wachsmuth, M. K. Jahn und J.-U. Grabow, *J. Mol. Spectrosc.*, 2018, **351**, 8–13, DOI: 10.1016/j.jms.2018.07.003.

Lebenslauf

Name: Sven Herbers
Geboren: 02. Juni 1992 in Neustadt am Rübenberge
Saatsangehörigkeit: Deutsch

Ausbildung

10/2016–03/2019 Bearbeitung der vorliegenden Doktorarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover unter Leitung von Prof. Dr. J.-U. Grabow.

10/2014–10/2016 Studium der Material- und Nanochemie an der Leibniz Universität Hannover. Abschluss als MSc.
Thema der Masterarbeit: *Rotationsspektroskopie von Verbindungen mit Halbleiterelementen*

10/2011–10/2014 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover. Abschluss als BSc.
Thema der Bachelorarbeit: *Das Mikrowellenspektrum von Benzanilid*

2004–2011 Hölty-Gymnasium Wunstorf, Abitur.

2002–2004 Orientierungsstufe Nord, Wunstorf.

1998–2002 Oststadtschule, Wunstorf.

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Doktorarbeit helfend beigetragen haben.

Allen voran gebührt mein Dank Jens-Uwe Grabow, dem Betreuer der Arbeit, der mir half meine eigenen Projektideen zu verwirklichen. Die zahlreichen Konferenzen die ich während meiner Zeit im Arbeitskreis besuchen konnte, waren etwas ganz besonderes für mich.

Mein ganz besonderer Dank gehört außerdem Michaela Jahn und Dennis Wachsmuth, die mich in den ersten Jahren fleißig in die Bedienung der Instrumente eingearbeitet haben. Ganz besonders genoss ich das gemeinsame Kochen im Arbeitskreis und ich hoffe auch in Zukunft noch das ein oder andere Stück Zwiebelkuchen in der Gruppe genießen zu können.

Auch danke ich Prof. Becker für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und für die zahlreichen Ideen und Ratschläge die er im Laufe der Jahre mit mir geteilt hat. Großer Dank geht auch an Franz Renz, der sich kurzfristig die Zeit nahm als Prüfer bei der Disputation teilzunehmen, sowie an Melanie Schnell und Alberto Lesarri, die sich bereit erklärt haben das Korreferat zu übernehmen.

Ich danke Stefanie Genuit, für die gemeinsamen Abenteuer bei Aperture Science und ganz besonders für die Organisation der unterhaltsamen Abende mit Dr. Who. Außerdem danke ich Philipp Buschmann, Kevin Lengsfeld und Stefanie Genuit für die fleißige Unterstützung im Labor. Bei Peter Kraus und Daniel Obenchain bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit bei unseren Projekten und für die geselligen Abende die diese begleiteten (an dieser Stelle auch Danke an W. B. Garden). Bei Juan Wang bedanke ich mich für die tolle Zusammenarbeit und für Anfängerstunden in Chinesisch sowie für die Hilfe bei Übersetzungen.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden die mir immer zur Seite standen.