

Konformation und Dynamik:
rotationsspektroskopische Charakterisierung von
Beweglichkeit und Bewegung

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Michaela Katharina Jahn
geboren am 18.03.1985 in Hannover

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

1. Korreferent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Franz Renz

2. Korreferent: Prof. PhD Don McNaughton

Tag der Promotion: 22.01.2016

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung und Abstract

1	<i>Einleitung</i>	1
2	<i>Experimentelles</i>	6
2.1	Grundlegende Messmethodik	6
2.2	Anordnung der mechanischen Komponenten.....	12
2.3	Anordnung der Hochfrequenz-Elektronik.....	17
3	<i>Konformationsverändernde Beweglichkeiten</i>	23
3.1	Inversion	23
3.2	Pseudorotation	32
3.3	Interne Rotation	50
3.4	Zusammenspiel konformationsverändernder Beweglichkeiten.....	67
4	<i>Großamplitudige Bewegungen</i>	79
4.1	Einleitung	79
4.2	Sechszählige Potentialbarriere.....	85
4.3	Zwei dreizählige Potentialbarrieren	99
4.4	Zweizählige Potentialbarriere.....	119
5	<i>Resümee</i>	129
6	<i>Anhang</i>	134
7	<i>Literaturverzeichnis</i>	209

Kurzzusammenfassung

Die hier gezeigten Untersuchungen der internen Dynamik verschiedenster molekularer Systeme mittels hochaufgelöster Mikrowellenspektroskopie liefern neben der sehr genauen Strukturanalyse wichtige Informationen über dominierende intramolekulare Wechselwirkungen. In dieser Arbeit wurde die Vielfalt konformationsverändernder Beweglichkeiten sowie großamplitudiger Bewegungen in ausgewählten Molekülen dargelegt. Die diskutierten konformationsverändernden Beweglichkeiten gliedern sich in die Stickstoffinversion, untersucht am 1-Methyl-4-Piperidon, die Pseudorotation des sauerstoffhaltigen, siebengliedrigen Ringes ϵ -Caprolacton und die interne Rotation eines Molekülteiles in Succinonitril sowie in der Bernsteinsäure. Das komplexe simultane Zusammenspiel dieser verschiedenen Beweglichkeiten wurde anhand (-)-Lupinin umfassend analysiert. Die energetisch niedrigste(n) Konformation(en) der isolierten Moleküle wurden jeweils identifiziert und die für halbstarre und flexible Moleküle charakteristische interne Dynamik wurde detailliert und hochpräzise erfasst.

Bei den großamplitudigen Bewegungen, im vorliegenden Fall Tunneleffekte über interne Rotationen, wurden die Zähligkeiten sowie die Höhen der Potentialbarrieren bestimmt. In verschiedenartigen Molekülen mit einer sechszähligen (2,6- und 3,5-Difluortoluol), zwei dreizähligen (2,5- und 3,5-Dimethylbenzaldehyd) oder einer zweizähligen (2,6-Difluorphenol) Potentialbarriere wurden die zugrunde liegenden sterischen, elektrostatischen und weitreichenden elektronischen Wechselwirkungen lokalisiert und der Umfang der jeweiligen Einflussnahme auf die strukturellen Anordnung sowie auf die Potentialbarriere charakterisiert.

Am Anfang jeder Untersuchung wurden unterschiedliche theoretische Methoden zur Vorhersage der relativen Energien der stabilsten Konformationen und der dazugehörigen Rotationskonstanten angewendet. Davon geleitet wurden die Messungen zur Detektion großer Aufspaltungen einzelner Übergänge am neuartigen Breitbandspektrometer (IMPACT) durchgeführt. Zur Identifizierung sehr kleiner Aufspaltungen bzw. intensitätsschwacher Signale wurde ein Resonatorspektrometer (COBRA) gezielt eingesetzt. Die umfassende Auswertung der hochaufgelösten Spektren erfolgte mit unterschiedlichen quantenmechanischen Programmen unter expliziter Berücksichtigung der jeweiligen Molekülsymmetriegruppe.

Abstract

These investigations of internal dynamics of different molecular systems by high-resolution microwave spectroscopy give, besides a very accurate analysis of the structure, important insights into the dominating intramolecular interactions. In this thesis a range of motions leading to conformational change in addition to large amplitude motions in selected molecules is expounded. The conformation changing motions discussed are subdivided into the nitrogen inversion, studied on 1-methyl-4-piperidone, the pseudo rotation of the oxygen containing seven membered ring ϵ -caprolactone and the internal rotation of a distinct molecular fragment in succinonitrile und succinic acid. The complex simultaneous combination of these different motions has been comprehensively analysed on the basis of (-)-lupinine. The lowest energy conformer(s) of the isolated molecules have each been identified and the characteristic internal dynamics of the semirigid and flexible molecules have been determined in detail with the highest possible accuracy. For the large amplitude motions under consideration tunnelling effects due to internal rotation, the n -fold molecular symmetry as well as the heights of the potential barriers have been determined. In a variety of molecules with one sixfold (2,6- and 3,5-difluorotoluene), two threefold (2,5- and 3,5-dimethylbenzaldehyde) or one twofold (2,6-difluorophenol) potential barriers the underlying steric, electrostatic and far-reaching electronic interactions have been localized and the particular influence of the structural arrangement as well as of the potential barrier is characterised.

At the beginning of each investigation different theoretical methods have been applied for the prediction of the relative energies of the most stable conformations and their corresponding rotational constants. Guided by these predictions, wide splittings of particular transitions have been detected with the novel broadband spectrometer (IMPACT). For the identification of very small splittings or low intensity transitions the resonator spectrometer has been selectively used. The extensive analyses of the high resolution spectra have been carried out by different quantum mechanical programs with explicit consideration of the molecular symmetry group.

Schlagwörter:

Mikrowellenspektroskopie, Strukturanalyse, großamplitudige Bewegung

Keywords:

microwave spectroscopy, analysis of structure, large amplitude motion

1 Einleitung

Die Rotationsspektroskopie oder Mikrowellenspektroskopie wird häufig mit der Bestimmung von Molekülstrukturen in Verbindung gebracht. Zwar beeinflusst die unterschiedliche Massenverteilung bei verschiedenen Isotopologen die Trägheitsmomente und somit sind Bindungslängen und -winkel über die Änderung der Rotationskonstanten sehr genau bestimmbar; darüber hinaus bietet diese Untersuchungsmethode aber viel weiterreichende Analysemöglichkeiten in den Gebieten der physikalischen Chemie, der Molekularphysik und unlängst der Biochemie. Zudem können mit den gewonnenen Ergebnissen potentielle interstellare Spezies, z. B. wie das hier untersuchte Succinonitril identifiziert werden. Ferner können chemische Vorgänge z. B. in der Troposphäre eindeutiger erforscht werden, wenn die in der Gasphase vorliegenden Konformationen und somit die Möglichkeiten von intermolekularen Wechselwirkungen genauer analysiert sind. Dies zeigt sich z. B. bei der Bildung von neuen Partikeln, den sogenannten kritischen Keimen des Aerosols, welche durch Schwefelsäure und organische Säuren [1], z. B. der hier analysierten Bernsteinsäure ausgebildet werden.

Die verwendete Messmethode beruht auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung, die im Allgemeinen zur Änderung des Elektronen-, Schwingungs- oder Rotationszustandes eines Moleküls führt. Während die Rotationen von sehr kleinen Molekülen mit optischen Verfahren im fernen Infrarotbereich untersucht werden, liegt der Frequenzbereich der Molekülrotationen bei größeren Trägheitsmomenten im Bereich der Mikrowellen. Dieser Frequenzbereich erstreckt sich von 0,3-3000 GHz [2], wobei dieser in Zentimeter-, Millimeter- und Submillimeterwellen aufgeteilt wird (siehe Abb. 1.1).

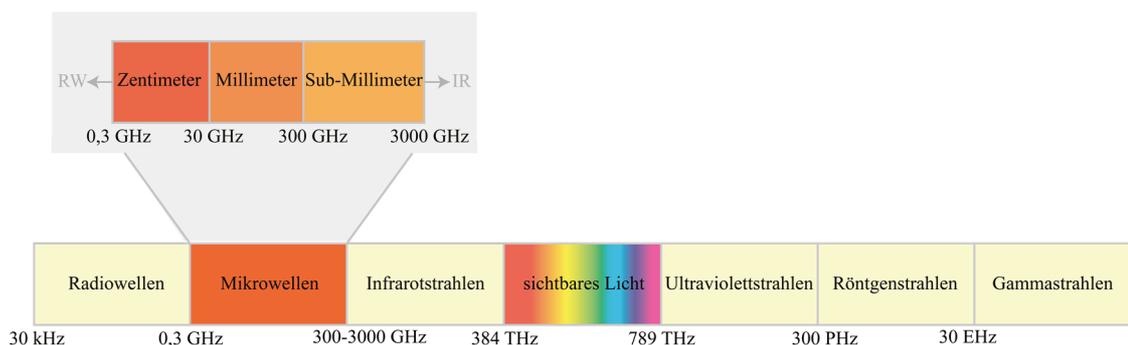


Abbildung 1.1: Elektromagnetisches Spektrum

Im Rahmen dieser Arbeit werden Messungen an den verschiedenen zu untersuchenden Spezies in einem Frequenzbereich von 2-26 GHz vorgenommen. Hierzu finden zum einen ein neuartiges Breitbandspektrometer zur schnellen Zuordnung als auch ein zweites sehr präzises Spektrometer zur Detektion der nahe der Nachweisgrenze liegenden Signale Verwendung. Die molekularen Datensätze werden teilweise in Zusammenarbeit mit anderen Laboratorien auf den Millimeterbereich bzw. den fernen Infrarotbereich ausgedehnt, um entsprechend umfassendere Ergebnisse zu erzielen. Die isolierten Bedingungen im Überschallmolekularstrahl ermöglichen dabei hochaufgelöste Aufnahmen der Fein- und selbst der Hyperfeinaufspaltung in Gegensatz zu anderen Techniken. Somit können molekulspezifische Eigenschaften wie Kernquadrupolkopplungen, Kernspin-Rotationswechselwirkungen aber insbesondere interne Dynamiken näher untersucht werden.

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind zum einen die konformationsbeeinflussenden Beweglichkeiten, z. B. die Stickstoffinversion, die Pseudorotation oder die interne Rotation einzelner Molekülteile (siehe Abb. 1.2). Diese können vereinzelt oder auch in Kombinationen auftreten und somit die Bestimmung der exakten Konformation aus einer Vielzahl an möglichen Anordnungen erschweren. Außerdem sind zum anderen großamplitudige Bewegungen, die eine Tunnelaufspaltung der Rotationsenergieniveaus und folglich ein sehr komplexes Spektrum hervorrufen, ein wesentlicher Bestandteil dieser Studie.

Zum besseren Verständnis der Stickstoffinversion in heterozyklischen Systemen wird 1-Methyl-4-Piperidon im Vergleich mit Tropinon untersucht. Diese bewegliche Stickstoffmethylgruppe beeinflusst die biologische Aktivität von Tropanen [3], welche das Grundgerüst von einer Vielzahl an Pharmazeutika, z. B. Anticholinergika oder Nervenstimulanzen, darstellen [4].

In einem zyklischen System von σ -Bindungen ist die Möglichkeit der Pseudorotation, einer komplexen großamplitudigen Bewegung ganzer Ringstrukturen vorhanden. Da bei größeren zyklischen Molekülen die Anzahl möglicher Konformere rapide steigt, ist die theoretische Betrachtung größerer Ringsysteme bisher limitiert [5]. Um den zu Grunde liegenden komplizierten Mechanismus zu beschreiben wurden verschiedene systematische Modelle [6–8] entwickelt. In der vorliegenden Arbeit wird bei der Untersuchung

von ϵ -Caprolacton das Modell nach Cremer-Pople näher beleuchtet, um die durch die Beweglichkeit entstandene Vielzahl an Konformeren zu charakterisieren. Die dargelegte Pseudorotation könnte in biologisch aktiven, mit Sauerstoff substituierten Molekülingen Aufschlüsse über die Struktur weit größerer Moleküle und deren Reaktionsmechanismen ermöglichen [9,10].

Bei der Analyse von interner Dynamik muss augenscheinlich auch die interne Rotation eines starren Molekülteils um eine Einfachbindung relativ zum restlichen starren Teil des Moleküls berücksichtigt werden. Liegen sowohl der Rotator als auch das Grundgerüst asymmetrisch vor, sind die bei der Torsion auftretenden Energieminima aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Atome ungleich, d.h. die internen Eigenfunktionen beschreiben verschiedenartige Konfigurationen, in denen das Molekül verharrt [11]. Somit resultieren zwei oder mehr unterscheidbare Rotationsisomere (Geometrie, Dipolmoment, etc.). Die Intensität des charakteristischen Spektrums ist im Gleichgewicht von der Energiedifferenz zwischen den Rotationsisomeren und der Temperatur abhängig. Erstmalige Untersuchungen von interner Rotation mittels Mikrowellen-Spektroskopie wurden 1962 von Hirota an 1-Fluorpropan durchgeführt [12]: Sowohl die *gauche*- als auch die *trans*-Form sind gleichzeitig vorhanden. Folgend werden die Stabilisierungseffekte dieser Anordnungen diskutiert und insbesondere die mikrowellenspektroskopische Untersuchung von Succinonitril und Bernsteinsäure durchgeführt. Stoffspezifische Eigenschaften, wie diejenigen des plastischen Kristalls in Succinonitril [13–16], lassen sich auf die niedrige Potentialbarriere bei der internen Rotation zurückführen. Treten in einem Molekül verschiedene konformationsverändernde Beweglichkeiten auf, ist die Konformationsanalyse noch wesentlich komplexer. In dem hier betrachteten (-)-Lupinin müssen sowohl die Stickstoffinversion, die Pseudorotation zweier einzelner Ringe als auch die zwei internen Rotationen einer Hydroxymethylgruppe berücksichtigt werden.

Neben den konformationsverändernden Beweglichkeiten werden ebenfalls großamplitudige Bewegungen betrachtet, bei denen die durch interne Rotation eines starren Molekülteils um eine Einfachbindung entstehenden Konformere die gleiche potentielle Energie aufweisen (siehe Abb. 1.2) und nur über die Kennzeichnung der Atome zu unterscheiden sind. Die auftretenden Tunneleffekte zwischen diesen Konformeren werden,

bei intermediärer Potentialbarriere, als Feinstruktur im Spektrum sichtbar, da die interne Rotation mit der Gesamtrotation des Moleküls koppelt. Die Höhen dieser Potentialbarrieren können durch verschiedenste intramolekulare Wechselwirkungen beeinflusst werden, wie in Kapitel 4 diskutiert wird.

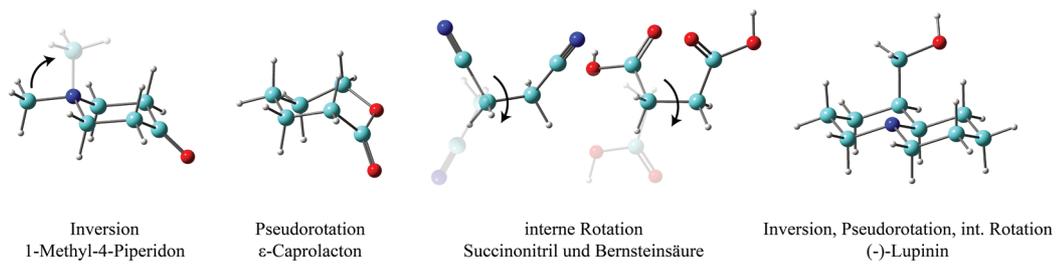
Diese konformationserhaltende Bewegung wird zunächst in 2,6- und 3,5-Difluortoluol betrachtet [17]. Die rotierende Methylgruppe an den symmetrisch substituierten Benzolringen erfährt eine sechszählige Barriere des Potentials. Hierbei stellt sich die Frage, auf welche Weise die Substitution mit einem oder zwei Halogenatomen die Höhe der Potentialbarriere verändert und welche Ursachen diese Veränderungen indizieren.

Handelt es sich bei dem Grundgerüst um einen asymmetrischen Rumpf, erniedrigt sich bei Rotation einer Methylgruppe die Zähligkeit der Potentialbarriere auf drei. Liegen zudem zwei rotierende Methylgruppen gleichzeitig vor, kommt es aufgrund der Rotation jedes einzelnen Rotators und der zusätzlichen Wechselwirkung zwischen diesen zur fünffachen Aufspaltung eines jeden Übergangs und somit zu sehr komplexen Spektren. Die stark voneinander abweichenden Potentialhöhen von 2,5- und 3,5- im Vergleich zu *anti*- und *syn*-3,4-Dimethylbenzaldehyd [18,19] werden untersucht und mögliche Hintergründe hierfür aufgezeigt.

Erfolgt die interne Rotation eines asymmetrischen Rotators, zum Beispiel einer Hydroxylgruppe, liegt lediglich eine zweizählige Potentialbarriere vor. Hierbei können aufgrund der geringen Masse des sich bewegenden Wasserstoffatoms Tunnelprozesse auch bei recht hohen Potentialbarrieren beobachtet werden. In dieser Arbeit wird dies anhand des 2,6-Difluorphenols [20] analysiert und dem Phenol gegenübergestellt.

Zur Beschreibung der internen Rotationen und Auswertung der Spektren werden an die Molekülsymmetrie und den resultierenden Potentialsymmetrien angepasste Hamiltonoperatoren aufgezeigt und verschiedene, teilweise unlängst entwickelte quantenmechanische Rechenprogramme verwendet, wobei die jeweiligen Vorteile dargelegt werden.

Konformationsverändernde Beweglichkeiten



Großamplitudige Bewegungen

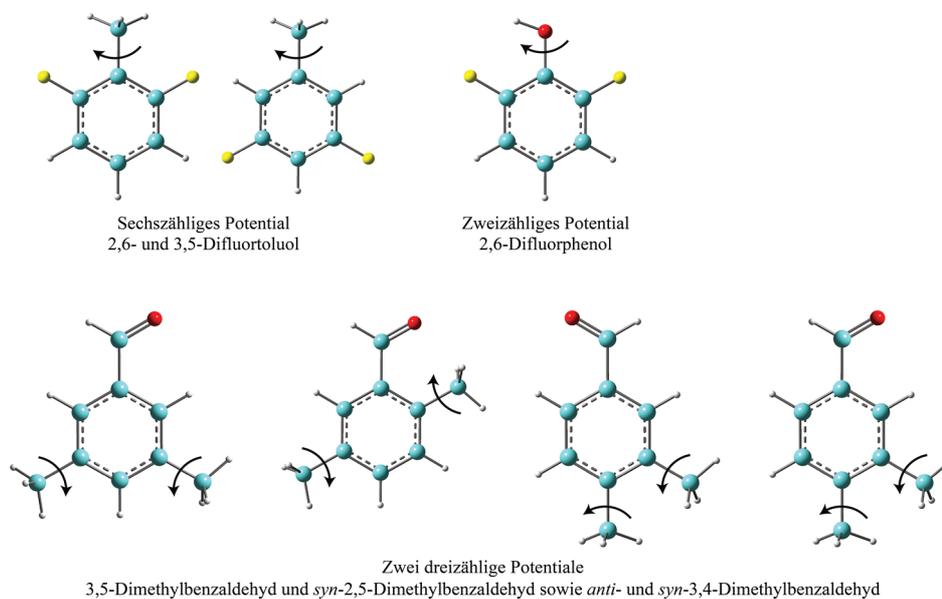


Abbildung 1.2: In dieser Arbeit untersuchte Moleküle, klassifiziert nach ihren Beweglichkeiten und Bewegungen

Die Komplexität interner Dynamiken eines Moleküls und einhergehend seines Rotationsspektrums wird mittels hochauflösender Techniken erfasst und durch unterschiedliche, quantenmechanische Rechenmethoden ausgewertet. Faktoren, welche die molekülspezifischen Bewegungen beeinflussen werden diskutiert, um dominierende intramolekulare Wechselwirkungen aufzuklären und somit die Grundlage für die Untersuchung möglicher Reaktionsmechanismen in Systemen mit zunehmender Molekülgröße zu schaffen.

2 Experimentelles

2.1 Grundlegende Messmethodik

In der Impulsrotationsspektroskopie wird ein makroskopisches molekulares System nach einer kurzen Störung untersucht. Das elektrische Dipolmoment der zunächst statistisch orientierten, gasförmigen Moleküle wechselwirkt mit der elektrischen Feldkomponente der elektromagnetischen Strahlung, und resultierend aus diesem Vorgang werden Rotationsübergänge induziert. Das im Ausgangszustand vorliegende Vielteilchensystem wird mit einem sogenannten $\pi/2$ -Puls, welcher eine zum Übergang in den Endzustand näherungsweise resonante Frequenz aufweist, angeregt, um eine kohärente Überlagerung zwischen den beiden Zuständen zu erreichen, einhergehend mit einer gemeinsamen Orientierung der Dipole. Dieser Zustand des molekularen Ensembles, die Superposition der Dipole, besitzt die für die Populationsequilibrierung größtmögliche Polarisierung, (siehe Abb. 2.1). Nach der kurzen Anregungsphase oszilliert das makroskopische Dipolmoment und induziert ein elektromagnetisches Eigenfeld mit einer Frequenz, die mit der Energiedifferenz der am Übergang beteiligten Niveaus übereinstimmt. Die aufgrund von Wechselwirkungen und begrenzter Aufenthaltszeit zeitliche Abnahme dieses elektromagnetischen Strahlungsfeldes, der freie Induktionszerfall (FID, engl. „*Free Induction Decay*“), wird in der Zeitdomäne detektiert und die molekulare Antwort mittels Fourier-Transformation in die Frequenzdomäne übertragen (vgl. Abb. 2.2 b) [21].

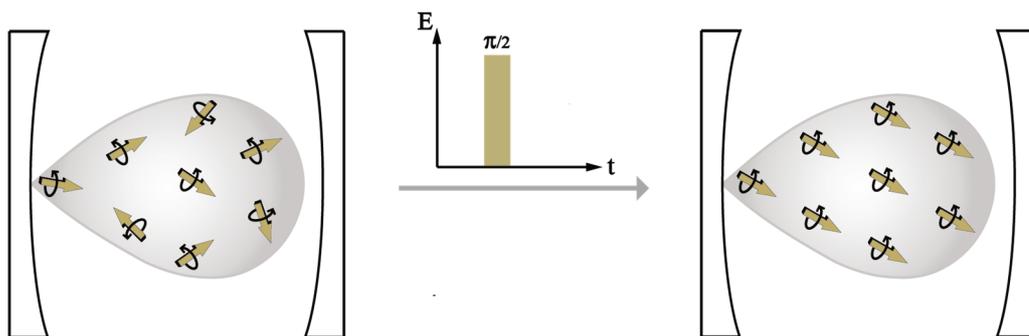


Abbildung 2.1: Statistische Orientierung der Dipole vor der Impulsanregung (links) und Superposition der Dipole nach der Impulsanregung (rechts).

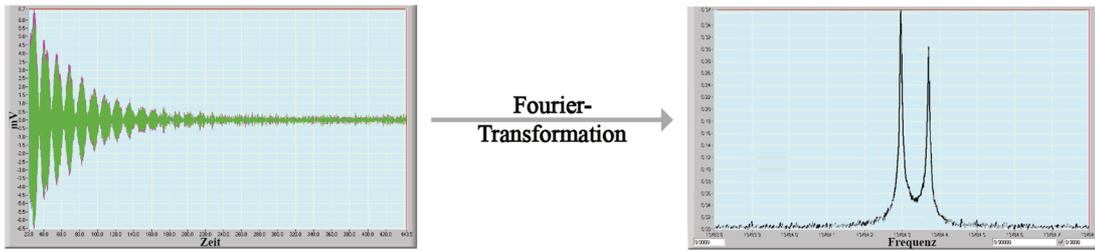


Abbildung 2.2: Digitalisiertes molekulares Signal in der Zeit- (links) und in der Frequenzdomäne (rechts).

Sowohl im Schmalband- als auch im Breitbandspektrometer breitet sich das Hochfrequenzfeld koaxial zu der Expansionsrichtung des Molekularstrahls aus. Aufgrund dieser Anordnung werden zum einen eine hohe lokale Teilchendichte, d. h. eine große Amplitude des molekularen Signals, sowie zum anderen eine maximale Aufenthaltsdauer des molekularen Ensembles im Bereich der Feldtransmission und dementsprechend eine möglichst lange Detektionszeit erreicht. Diese beiden Faktoren führen zu einer hohen Empfindlichkeit und einer gleichzeitig hohen Auflösung. Bewegt sich das molekulare Ensemble entlang der Achse des Strahlengangs der Mikrowellenoptik, kommt es aufgrund des Doppler-Effektes [22] zur symmetrisch um die Zentralfrequenz angeordneten Aufspaltung der Signale gemäß

$$\nu = \nu_{\text{ab}} \left(1 \pm \frac{v_{\infty}}{c} \right). \quad (2.1)$$

In Abhängigkeit von der Geschwindigkeit v_{∞} des Ensembles, welches sowohl in Richtung des Detektors (+) beziehungsweise entgegen (-) emittiert, werden Signale auf zwei Frequenzen ν erhalten, die von der Emissionsfrequenz ν_{ab} symmetrisch abweichen. Mit Bezug auf Gleichung (2.1) ergibt sich somit eine Abhängigkeit der Frequenzaufspaltung des emittierten Signales von der Geschwindigkeit des Molekularstrahles entsprechend

$$\Delta \nu_{\text{ab}} = \frac{2 \nu_{\text{ab}} v_{\infty}}{c}. \quad (2.2)$$

Bei einer ausreichend hohen Geschwindigkeit der Teilchen wird eine die Linienbreite deutlich übersteigende Aufspaltung der molekularen Signale erreicht. Durch die geringere Breite beider Komponenten wird somit eine hohe Genauigkeit der Zentralfrequenz erzielt. Entsprechend tritt bei nur geringer Geschwindigkeit lediglich eine Verbreiterung des Signals auf. Da das Gas vom Stagnationsbereich mit Überschallgeschwindigkeit aus

der Düse in den evakuierten Resonator strömt, wird die benötigte Geschwindigkeit in der Regel erreicht. Die Düsenöffnung ist im Vergleich zur mittleren freien Weglänge der Teilchen groß genug gewählt, um eine hohe Anzahl von Stößen zwischen den Teilchen zu erreichen. Hierdurch wird während der ersten Phase der adiabatischen Expansion Translationsenergie von schnelleren Teilchen auf langsamere Teilchen übertragen und somit die ungeordnete thermische Bewegung in einen gerichteten Massenfluss mit nahezu einheitlicher Translationsgeschwindigkeit umgewandelt [23]. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen ist nach Maxwell und Boltzmann [24] ein Maß für die Temperatur. Eng verteilte Geschwindigkeiten entsprechen kleineren Linienbreiten und somit einer hohen spektralen Auflösung. Strahlabwärts sinkt der Druck und somit die Dichte des Molekularstrahls. Dies, sowie die wachsende Gleichmäßigkeit der Bewegung der Gasteilchen entlang radialer Bahnen, haben zur Folge, dass weniger bis keine Stöße mehr möglich sind und die Energieverteilung somit eng begrenzt ist, gleichbedeutend mit einer translatorischen Temperatursenkung [25].

Bei größeren Molekülen kann eine effektive Temperatursenkung erreicht werden, indem einem einatomigen Trägergas, hier Neon oder Argon, ein kleiner Anteil (im unteren Prozentbereich) an zu untersuchenden Substanz beigemischt wird. Diese „seeded beam“-Technik [26] nutzt häufige Kollisionen zwischen den leichteren Edelgasatomen und den Molekülen aus, um die schwereren Teilchen zu beschleunigen. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit v des Gasgemisches im Molekularstrahl von dem gemittelten Molekulargewicht \bar{M} wird gemäß einer Umwandlung der Enthalpie in gerichtete Bewegungsenergie mit Gleichung (2.3) [27] beschrieben:

$$v = \sqrt{\frac{2\bar{C}_p}{\bar{M}} \cdot \Delta T}. \quad (2.3)$$

Die Temperatur der Moleküle vor der Expansion im Reservoir T_0 fällt während der Expansion auf die Translationstemperatur T_{Trans} des Gases im Molekularstrahl um die Temperaturdifferenz ΔT ab. \bar{C}_p entspricht der gemittelten molaren Wärmekapazität. Aufgrund einer kleineren Masse des Gasgemisches gegenüber der reinen zu messenden Substanz erhöht sich dessen Geschwindigkeit und somit die Weite der Dopplerauf-

spaltung, gemäß Gleichung (2.2). Unter Berücksichtigung der Beziehung (2.4) [27] für die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle $P(u)$

$$P(u) \propto u^3 e^{\left[-\frac{M(u-v(x))^2}{2RT(x)}\right]} \quad (2.4)$$

zur Durchschnittsflussgeschwindigkeit $v(x)$, der lokalen Temperatur $T(x)$ nach der Expansion am Ort x ist ersichtlich, dass bei größerer molekularer Masse M des Trägergases die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle $P(u)$ im Molekularstrahl abnimmt. Dementsprechend steigt die Kühleffizienz des *Seedgases* in der Reihenfolge He<Ne<Ar<Kr<Xe. Ein entscheidender Nachteil von Edelgasen mit höherer Masse und somit steigender Größe ist die leichtere Polarisierbarkeit. Sinkt die Temperatur, werden schwach gebundene Cluster aus der zu untersuchenden Substanz und dem Trägergas durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert [28]. Aus den oben genannten Gründen finden in dem hier verwendeten Aufbau Neon und gegebenenfalls Argon Verwendung, womit eine rotatorische Temperatur von ca. 1-2 K erzielt wird. Durch die starke Abkühlung der Moleküle bei der Expansion wird allgemein die innere Energie, also sowohl die Translations- als auch die quantisierte Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle auf die Trägergasmoleküle im unterschiedlichen Maße übertragen. Die Wahrscheinlichkeit des Energietransfers nimmt von der Translation über die Rotation zur Vibration ab, und dementsprechend entstehen Temperaturen in der Größenordnung von $T_{\text{Translation}} (< 1 \text{ K}) < T_{\text{Rotation}} (\sim 1-10 \text{ K}) < T_{\text{Vibration}} (\sim 20-50 \text{ K})$ [29]. Infolgedessen wird die hier relevante Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus auf die energetisch tiefsten Rotationszustände J reduziert, wodurch die Übergänge zwischen den niedrigen Rotationsniveaus an Intensität gewinnen. Dementsprechend sinkt die Anzahl der messbaren Rotationsübergänge, sodass eine geringere Menge an messbaren Signalen bei einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis die quantenmechanische Zuordnung der Spektren beträchtlich vereinfacht.

Die Überschallmolekularstrahlquelle wird gepulst betrieben, wodurch der Substanz- und der *Seedgas*verbrauch minimiert werden. Ein entscheidender Vorteil gegenüber kontinuierlicher Quellen ist darüber hinaus ein bei gleicher Pumpleistung geringerer Hintergrunddruck aufgrund des reduzierten Gasflusses in die Expansionskammer. Bei einem Stagnationsdruck p_0 vermindert sich mit dem geringeren Hintergrunddruck p

nach Gleichung (2.5) [30] auch das Verhältnis der Temperaturen vor (T_0) und nach (T) der Expansion.

$$\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (2.5)$$

Hierbei wird das für adiabatische Prozesse charakteristische Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen mit dem Adiabatenexponent κ beschrieben. Die Verwendung einer Pulsdüse bewirkt folglich im Vergleich zu einer kontinuierlich betriebenen Düse eine aufgrund des niedrigeren Hintergrunddruckes stärkere Temperaturenniedrigung des Molekularstrahls.

Im Folgenden werden die essentiellen Unterschiede in der experimentellen Methodik und die damit verknüpften Eigenschaften des Schmalband- und Breitbandspektrometers vorgestellt. Das Schmalbandspektrometer wird unter dem Akronym COBRA, „*Coaxially Oriented Beam Resonator Arrangement*“ geführt, da der Molekularstrahl koaxial zum Hochfrequenzfeld in einen Resonator eingeführt wird. Aufgrund der verwendeten Hochfrequenzelektronik und der Dimensionierung der mechanischen Elemente, siehe nachfolgende Kapitel 2.2 und 2.3, wird ein spektraler Bereich von 1 MHz pro Einzelmessung im Frequenzbereich zwischen 2 und 26,5 GHz erfasst. Zur Aufnahme größerer Frequenzbereiche wurde eine automatische Messabfolge einzelner Messungen softwareseitig implementiert. Für ein verbessertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis werden einzelne Messungen mehrfach phasensynchron wiederholt und phasenrichtig intern addiert. Es können dabei Signale mit Halbwertsbreiten („*Half Width at Half Maximum*“, HWHM) von 1,5 kHz bei einer spektralen Genauigkeit von 150 Hz für nicht überlappende Signale mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt werden [31].

Das Breitbandspektrometer basiert auf der „*In-phase/quadrature-phase-Modulation Passage-Acquired-Coherence Technique*“ und ist deshalb unter dem Akronym IMPACT bekannt. Im Unterschied zum COBRA-Spektrometer wird nicht mit einem elektromagnetischen Feld bei ausgewählter, fester Frequenz („*short stimulus*“) angeregt, sondern diesem eine Frequenzrampe von -500 bis +500 MHz aufmoduliert. Die Frequenz durchläuft diesen Bereich in einer im Vergleich zur molekularen Relaxationszeit kleinen Zeitspanne (kurz „*fast passage*“ (FP) oder „*chirp*“ (CP) für schnelle Frequenzdurchläufe

[32]). Es resultiert eine spektrale Erfassungsbreite von 1 GHz pro Einzelmessung im äquivalenten Frequenzbereich von 2 bis 26,5 GHz. Aufgrund der höheren erforderlichen Abtastrate müssen größere Datenmengen pro Zeiteinheit verarbeitet werden, wobei die Übertragungsrate zwischen dem Transientenrekorder und dem analysierenden Rechner die Wiederholrate beschränkt. Des Weiteren ist die Länge des FID kürzer (200 μ s) als im Schmalbandspektrometer (500 μ s). Im gegenwärtigen Aufbau wird eine durch die geometrische Anordnung (parabolische Reflektoren) bedingte apparative Halbwertsbreite von 10 kHz mit einer Genauigkeit von 1 kHz für isolierte Signale mit gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis erreicht.

Weiterführende Beschreibungen beider Spektrometer befinden sich in [2,31,33].

2.2 Anordnung der mechanischen Komponenten

Die Aufbauten der in dieser Arbeit verwendeten Fourier-Transform-Mikrowellen-(FT-MW) Spektrometer bestehen im Wesentlichen aus jeweils einer Expansionskammer, die mit einer Molekularstrahlquelle kombiniert und über ein Pumpensystem evakuiert wird, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Das Hochvakuum in der sphärischen Expansionskammer mit einem Durchmesser von 1,133 m wird über das dreistufige Pumpensystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Leybold TRIVAC D65B), einer Wälzkolbenpumpe (Leybold RUVAC WAU 251) und einer Öldiffusionspumpe (Leybold DIP 20.000) erzeugt, womit ein Enddruck von ca. 10^{-6} mbar erreicht wird. Eine große Pumpkapazität ermöglicht hohe Repetitionsraten der Molekularstrahlpulse bei Gewährleistung eines starken Druckabfalls zur Erreichung der adiabatischen Expansion in das Vakuum.

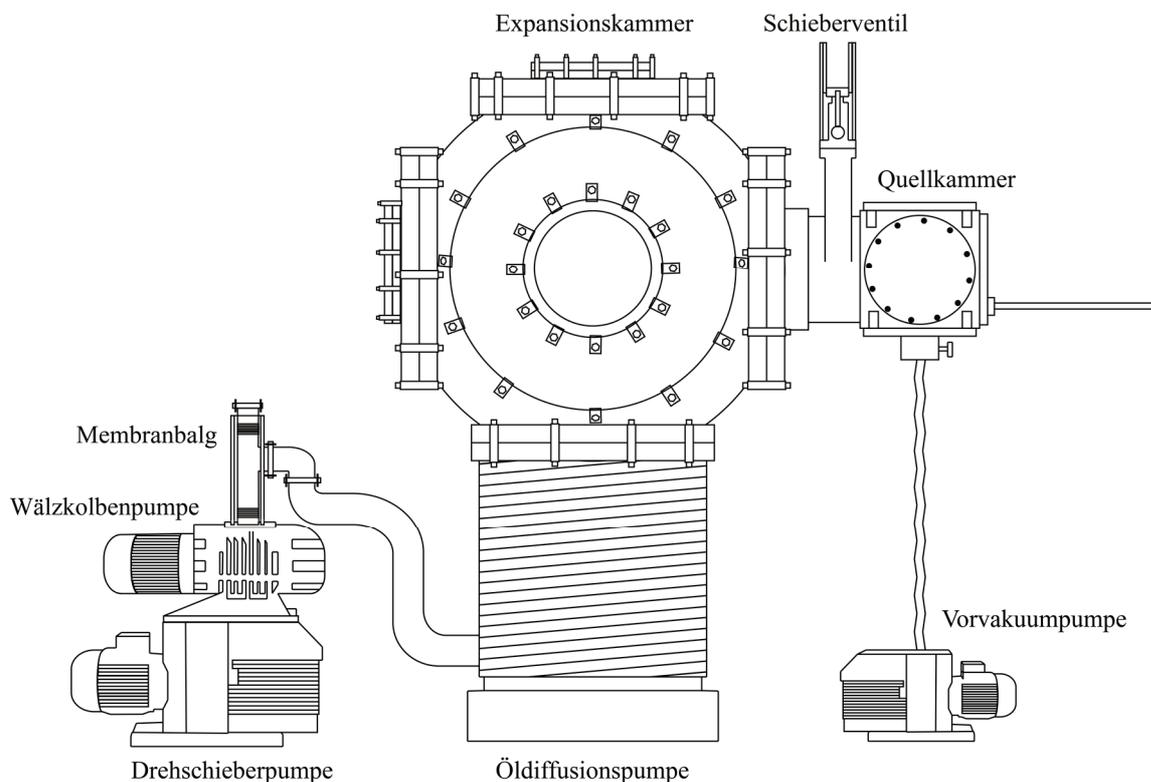


Abbildung 2.3: Allgemeiner Aufbau der Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer.

In der Expansionskammer des Schmalbandspektrometers befindet sich die zentrale Wechselwirkungszone zwischen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung, ein Resonator von Fabry-Pérot-Typus [34]. Die sphärischen Aluminiumspiegel weisen einen

Krümmungsradius sowie einen Durchmesser von 630 mm auf und sind in einem variablen Abstand von 530 bis 730 mm verfahrbar. Im Zentrum des vorderen Reflektors befinden sich Bohrungen zur Einführung der Molekularstrahlquelle, sowie für zwei zueinander orthogonal angeordnete Antennenpaare (siehe Abb. 2.4 a). Die rechtwinklig gebogenen und aus versilbertem Kupfer bestehenden Antennen dienen je nach Schaltung (siehe folgendes Kapitel 2.3) zur Mikrowellen-Anregung oder zur Detektion des molekularen Signals. In Abhängigkeit von der molekularen Signalfrequenz wird jeweils ein Antennenpaar computergesteuert gewählt; die Antennen mit einer Länge von 13 bis 25 mm für den niedrigen Frequenzbereich von 2 bis 10 GHz oder die kürzeren Antennen mit einer Länge von 5 bis 6 mm für den höherfrequenten Bereich von 10 bis 26,5 GHz. Im Messbetrieb wird zur Frequenzabstimmung vorwiegend der hintere Reflektor ohne Antennen und Molekularstrahlquelle rechnergesteuert bewegt. Bei Resonanz, wenn die Resonatorlänge einem Vielfachen der halben Wellenlänge der Anregungsfrequenz entspricht, bildet sich durch Interferenz vom vor- und rücklaufenden Feld eine stehende Welle aus. Dabei breitet sich das elektromagnetische Feld entlang der Resonatorachse in Form einer Gauß'schen Normalverteilung aus (siehe Abb. 2.5). Beim angestrebten transversal-elektromagnetischen Grundmode (TEM) läuft der Strahl bis zu seinem Fokuspunkt der sogenannten Strahltaile zusammen und erreicht dort die maximale Amplitude der Feldstärke, bevor sich der Strahl in symmetrischer Weise aufweitet [35]. Ebenso bildet das molekulare Signal eine stehende Welle aus, die zur passiven Erhöhung der Amplitude des detektierten Signals führt.

In dem Breitbandspektrometer wird der Anregungspuls über einen Doppelsteghornstrahler (siehe Abb. 2.4 b) in den freien Raum der Expansionskammer eingekoppelt. Dieser befindet sich im Brennpunkt eines parabolischen Reflektors, welcher die hochfrequente Strahlung parallelisiert auf einen weiteren Parabolspiegel abstrahlt. In dem Fokus des zweiten Parabolspiegels ist eine plane Metallplatte mit einer Bohrung für die Molekularstrahlquelle vorhanden. An dieser wird das Anregungssignal entlang des gleichen Strahlenwegs reflektiert. Auf diese Weise wird der Molekularstrahl coaxial in beiden Richtungen durchlaufen. Die Fokussierung des Anregungspulses an dem Ort der molekularen Expansion, d. h. hoher Teilchendichte, verringert die zur Polarisierung benötigte Leistung und bewirkt eine hohe Feldamplitude des molekularen Antwortsignals.

Dieses wird jedoch nicht durch eine Resonanz hoher Güte wie in der COBRA-Anordnung verstärkt. Nach Polarisation der Probe wird die molekulare Antwort schließlich über die Parabolspiegel auf den Doppelsteghornstrahler projiziert und dort detektiert.

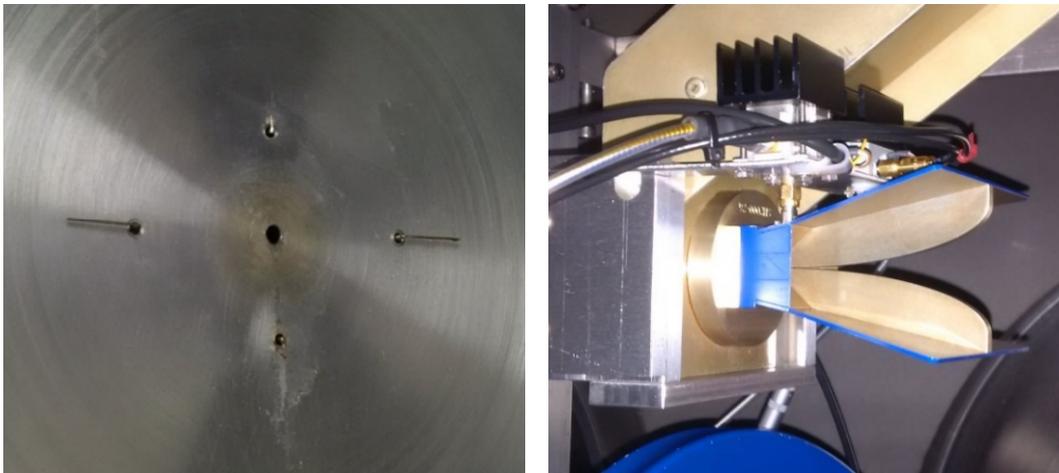


Abbildung 2.4: Fotografie der L-Antennen (links) und des Doppelsteghornstrahlers (rechts).

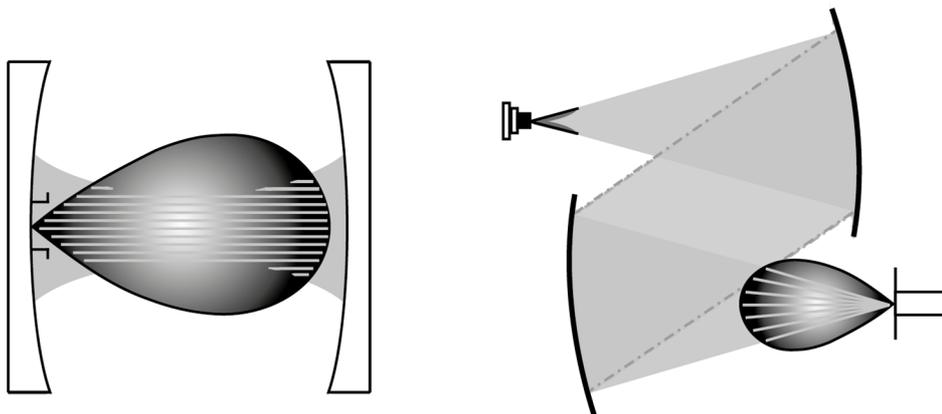


Abbildung 2.5: koaxiale Anordnung von Molekularstrahl und Anregungsfeld im Resonator (links) und zwischen den Parabolspiegeln (rechts).

In der Quellkammer befindet sich auf einer Translationsbühne eine Molekularstrahlquelle, die entlang der Feldachse in die Expansionskammer geführt wird. Zur effizienten Befüllung, Wartung, beziehungsweise Modifikation der Molekularstrahlquelle besteht die Möglichkeit, die Quellkammer mit Hilfe eines Schieberventils von der Expansionskammer isoliert zu belüften. Anschließend ist es erforderlich die Quellkammer mittels einer mechanischen Pumpe erneut zu evakuieren; die Diffusionspumpe kann dabei ständig in Betrieb bleiben.

Die adiabatische Expansion des Molekularstrahls in das Vakuum erfolgt sowohl in dem Breitband- als auch in dem Schmalbandspektrometer mit Hilfe einer konzeptionell ähnlichen, heizbaren Molekularstrahlquelle (siehe Abb. 2.6). Diese heizbare Pulsdüse ist besonders für große Moleküle beziehungsweise für Moleküle mit starken intramolekularen Wechselwirkungen und dementsprechend bei Raumtemperatur geringen Dampfdrücken notwendig, um ausreichend Substanz mit dem Trägergas in das Anregungsfeld zu befördern. Eine Temperaturerhöhung ist jedoch nur unter der Voraussetzung möglich, dass hierbei keine Zersetzung, Umlagerung (siehe Kapitel 3.3) oder Polymerisation eintritt.

Die zu untersuchende Substanz wird je nach Aggregatzustand als Feststoff direkt, beziehungsweise als Flüssigkeit zur verbesserten Handhabbarkeit mit Glaswolle in einem Reservoir im Düsenkopf an einem Düsenkörper vom Typ „*General Valve-Series 9 Pulse Valve*“ vorgelegt. Der Düsenkörper besitzt eine Magnetspule, die einen Weicheisenkern zwischen zwei Federn bewegt. Dabei wird ein Stempel im Ventilsitz bewegt und somit das Trägergas pulswise über das Reservoir in die Expansionskammer entlassen. Der Stempel verschließt eine Düsenöffnung mit einem Durchmesser von 0,8 mm. Für Temperaturen von bis zu 100 °C eignet sich Teflon als Material für den Stempel, bei höheren Temperaturen Vespel oder PEEK. Materialbedingt ist der Düsenkörper für Temperaturen bis zu 200 °C verwendbar. Die Temperatur wird in dem Schmalbandspektrometer durch Heizen mit einer Widerstandswicklung, die um den Düsenkopf angebracht ist, erreicht. Um eine Überhitzung der Magnetspule zu verhindern, ist ein angemessener thermischer Kontakt zur Düsenhalterung vorhanden. Der Resonator, in dessen Bohrung die Düse eintaucht, wird mit einem Abstandshalter aus Teflon thermisch isoliert. Zur Temperaturüberwachung wird ein in der Nähe des Reservoirs fest installiertes Mantelthermoelement verwendet. In dem Breitbandspektrometer wird die Temperaturerhöhung mit einem am Ventil angebrachten Widerstandsheizter erreicht. Der thermische Kontakt zur Düsenhalterung wird durch eine zusätzliche Metallplatte zwischen dem Reservoir und der Austrittsöffnung (1,2 mm) sichergestellt. Somit ergibt sich die Möglichkeit den Düsenkörper während der Messung zu rotieren und den Molekularstrahl zu optimieren. Ein Nachteil dieser Anordnung ist jedoch der verlängerte Düsenkopf. Um den thermischen

Kontakt zum Resonator zu reduzieren, sind an dem Düsenkopf Abstandhalter aus Teflon fest angebracht.

Das Trägergas, hier Neon oder Argon, wird an der Zuleitung auf einen Staudruck von 0,5-3,0 bar reguliert und über die zu untersuchende Probe mit einer Pulslänge von bis zu 500 μ s durch die Molekularstrahlquelle in die Kammer expandiert. Die in dem Schmalbandspektrometer erreichte Repetitionsrate von 20 Hz ist in dem Breitbandspektrometer aufgrund der maximalen Datentransfargeschwindigkeit auf 12 Hz bei äquivalenter Pulslänge beschränkt.

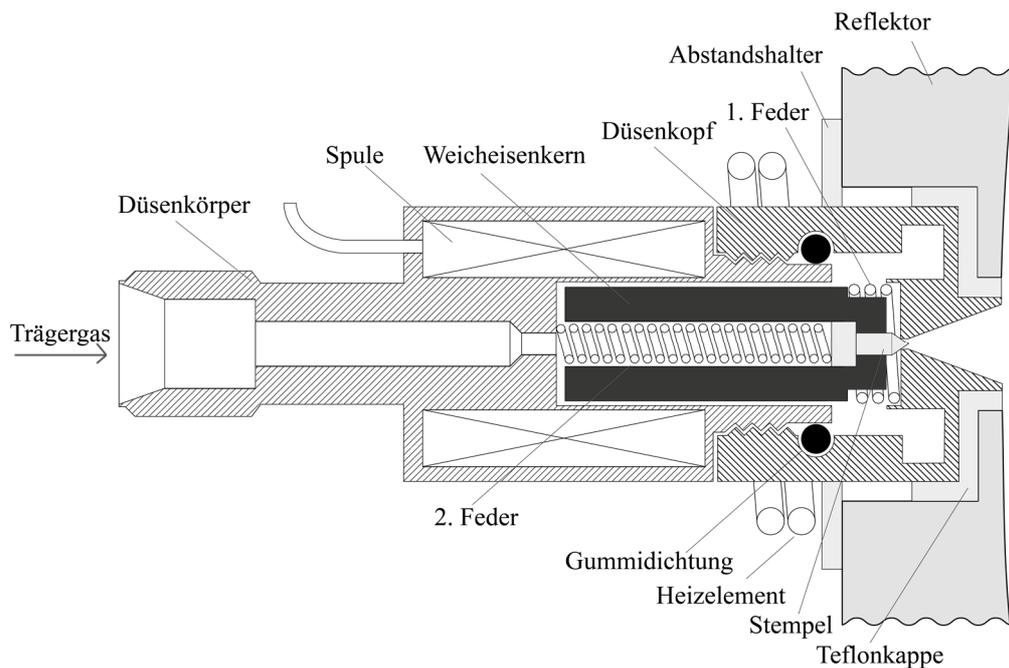


Abbildung 2.6: Heizbare Molekularstrahlquelle im Schmalbandspektrometer.

Die Steuerung der einzelnen mechanischen Komponenten sowie der Hochfrequenzelektronik verläuft automatisiert über einen mit mehreren „Peripheral components Interconnect eXtensions for instrumentation“ (PXI)-Karten ausgestatteten Rechner. Zudem wird die speziell für die Bedingungen des Fourier-Transform-Mikrowellen-Experimentes und die Auswertung der gewonnenen Daten entwickelte Software *ftmw++* mit graphischer Benutzeroberfläche verwendet.

2.3 Anordnung der Hochfrequenz-Elektronik

Sowohl in dem COBRA-Spektrometer als auch in dem IMPACT-Spektrometer erfolgt die Polarisation der zu untersuchenden Moleküle über einen kurzen Anregungspuls bzw. -chirp, der aus einem primären MW-Signal und einem Modulationssignal erzeugt wird (siehe Abb. 2.7). Im ersten Fall wird für die Anregung ein Festfrequenzpuls verwendet, während im zweiten Fall eine Frequenzrampe durchlaufen wird. Das induzierte Signal wiederum wird aus dem molekularen Signal unter Verwendung eines geeigneten Demodulators gewonnen und durch das Datenerfassungssystem zeitaufgelöst analysiert.

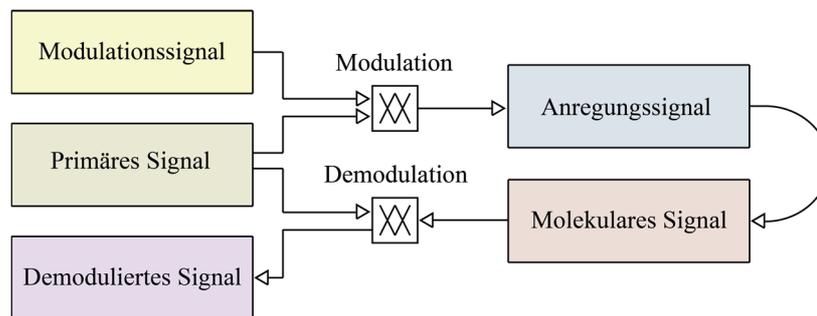


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Signalerzeugung.

Die detaillierte Anordnung der Hochfrequenzelektronik wird in Abbildung 2.8 (COBRA-FT-MW-Spektrometer) und in Abbildung 2.2.9 (IMPACT-FT-MW-Spektrometer) als Blockdiagramm wiedergegeben und im Folgenden vergleichend beschrieben.

Primäres Signal

Beide Systeme benutzen als zeitliche Basis für die phasensynchronen Wiederholungen einzelner Messabfolgen und somit für die Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses einen "*global positioning system*" (GPS)-disziplinierten Rubidium-Oszillator (1a). Das ausgegebene 10 MHz Standardfrequenzsignal wird als Referenz zur Erzeugung aller Systemtakte verteilt (1b). Das primäre Signal der Frequenz ν_P wird mit einem MW-Signalgenerator (2a) erzeugt und mittels "*single pole double throw*"-"*positive intrinsic negative*" (SPDT)-(PIN)-Dioden-Schalter (2b) entweder zur Erzeugung des Anregungssignals oder zur Demodulation des molekularen Signals verwendet.

Modulationssignal

Im Falle des COBRA-Spektrometers wird zur Darstellung des Modulationssignals mit der Zwischenfrequenz ZF die Referenzfrequenz verdreifacht (3a) und durchläuft zur Eliminierung von Artefakten einen 90° -Phasenzyklus (3b). Die durch die Phasenmodulation herabgesetzte Leistung wird wieder verstärkt (3c), wobei ein nachfolgender Schalter mit 50Ω Abschluss (3d) sicherstellt, dass die Leistung des so erzeugten 30 MHz-Seitenbandes dem System ausschließlich für die Dauer des Polarisationspulses zur Verfügung steht.

Die ZF-Modulationssignale werden im Falle des IMPACT-Spektrometers durch einen Arbiträrsignalgenerator (3a') erzeugt und bestehen aus zwei Frequenzrampen $v(t)$ von -500 MHz bis 500 MHz mit zueinander konstanten 90° -Phasendifferenz, gekennzeichnet mit "*in-phase*" (I) und "*quadrature-phase*" (Q). Die anschließenden Verstärker (3b') stellen den für die Modulation benötigten Leistungspegel bereit.

Anregungssignal

Das Anregungssignal mit der konstanten Frequenz $\nu_p + 30$ MHz wird beim COBRA-Spektrometer durch einen MW-Einseitenbandmodulator (4a) bereitgestellt. Die von dem Übergangsdipolmoment abhängige für die Polarisation des molekularen Ensembles benötigte Anregungsleistung wird mit Hilfe eines Abschwächers (4b) und eines 1 W Festkörperverstärkers (4c) eingestellt. Zur Leistungsprüfung wird ein an einem Richtkoppler (4d) installierter Leistungssensor (4e) verwendet. Zur Erzeugung des molekularen Signals wird das Anregungssignal in den Resonator eingespeist. Unter Verwendung eines Relais (4f) wird entweder der Signalweg für den höher- oder niederfrequenten Bereich gewählt. Ein nachfolgender PIN-Dioden-Schalter (4g) mit Abschluss (4h) moduliert den Anregungspuls, isoliert den Resonator und eliminiert das Leerlaufrauschen der Anregungselektronik während der Detektion. Die L-förmigen Antennenpaare (4i) koppeln das Anregungssignal mit der Frequenz $\nu_p \pm 30$ MHz in den Resonator ein.

Beim IMPACT-Spektrometer wird das Anregungssignal mit einer Frequenzrampe von $\nu_p + 500$ MHz bis $\nu_p - 500$ MHz mittels I/Q-Modulation (4a') aus dem primären Signal und den I/Q-Modulationssignalen generiert. Dieser Vorgang impliziert die Bandbreite von 1 GHz des Aufbaus. Das Anregungssignal wird verstärkt (4b') und ein PIN-Dioden-

Schalter mit Abschluss (4c') minimiert die Rauschleistung zwischen aufeinanderfolgenden Anregungspulsen. Die Anregungsleistung wird ebenfalls mit einer Kombination aus einem Richtkoppler (4d') und einem Leistungssensor (4e') kontrolliert. Das Anregungssignal wird schließlich über einen PIN-Dioden-Schalter (4f') auf die Hornantenne (4g') übertragen.

Molekulares Signal

Im Falle des COBRA-Spektrometers koppeln die Antennenpaare das molekulare Signal mit der Frequenz $\nu_P \pm 30 \text{ MHz} + \nu_M$ nach der Strahlungspulswechselwirkung mit dem molekularen Ensemble aus. Dieses wird unmittelbar auf der Rückseite des Resonators rauscharm verstärkt (5a), um Verluste durch Leitungsdämpfung zu reduzieren. Ein weiteres Relais (5b) vereinigt anschließend die Signalwege. Weiterhin ist ein PIN-Dioden-Schalter (5c) installiert, der eine Detektordiode (5i) zur Kontrolle der mechanischen Abstimmung des Resonators auf die Mittenfrequenz und einen Richtkoppler (5e) mit Leistungssensor (5f) in die Schaltung integriert.

Der Polarisationspuls wird im Falle des IMPACT-Spektrometers nach Austritt aus der Hornantenne (5a') mittels Parabolreflektoren auf die Molekularstrahlquelle in einem planaren Reflektor fokussiert. Im Anschluss passiert das molekulare Signal mit der Frequenz $\nu_P \pm \nu(t) \pm \nu_M$ erneut die Hornantenne (5a') sowie den Schalter (5b') und wird noch innerhalb der Kammer verstärkt (5c'). Außerhalb der Kammer erfolgt eine weitere rauscharme Verstärkung (5d') des molekularen Signals.

Demoduliertes Signal

Zur Detektion des demodulierten Signals wird beim COBRA-Spektrometer zuerst das molekulare Signal mit dem primären Signal erneut über Einseitenbandmodulation demoduliert (6a). Der Leistungsverlust aufgrund der Demodulation wird per Verstärker (6b) nivelliert. Darauf folgend unterbindet ein Bandpassfilter (6c) Rauschsignale, die außerhalb des Nutzbandes des Spektrometers liegen, und ein Verstärker (6d) mit variabler Leistungssteigerung erhöht bei schwächeren Signalen entsprechend die Leistung. Zur informationsverlustfreien Rekonstruktion des demodulierten Signals muss laut Nyquist-Shannon-Abtasttheorem [36] das demodulierte Signal mit mindestens einer Frequenzrate abgetastet werden, welche dem Doppelten der höchsten Frequenzkomponente des demo-

dulierten Signals entspricht. Dementsprechend wird die Frequenz des molekularen Signals durch I/Q-Demodulation (6e) mit einem vom RF-Signalgenerator (6f) erzeugtem Signal auf $(30 \text{ MHz} - \nu_{\text{RF}}) + \nu_{\text{M}}$ reduziert. Die danach folgenden Tiefpassfilter (6g) eliminieren des Weiteren Signalanteile über der Nyquistfrequenz, um sogenannte Alias-Signale („frequenzeingefaltete“ Artefakte außerhalb des Nyquistbereiches) [37] zu unterbinden. Zum Schluss wird das analoge, demodulierte Signal phasenstabilisiert digitalisiert (6h) und unter Bezug auf das zweifache Standardfrequenzsignal mittels Frequenzverdoppler (6i) rechnergestützt analysiert (6j).

Für die Analyse des demodulierten Signals beim IMPACT-Spektrometer wird zunächst das molekulare Signal über das primäre Signal I/Q-demoduliert (6a'). Die resultierenden I- beziehungsweise Q-Signale durchlaufen jeweils einen Tiefpassfilter (6b'), um ebenfalls die Signalanteile jenseits der Nyquistfrequenz zu entfernen. Abschließend werden die analogen Signale phasenstabil digitalisiert (6c') und analysiert (6d'). Die zu verarbeitende Datenmenge ist hierbei aufgrund der Abtastrate von 500 MHz um ein Vielfaches größer als für das COBRA-Spektrometer.

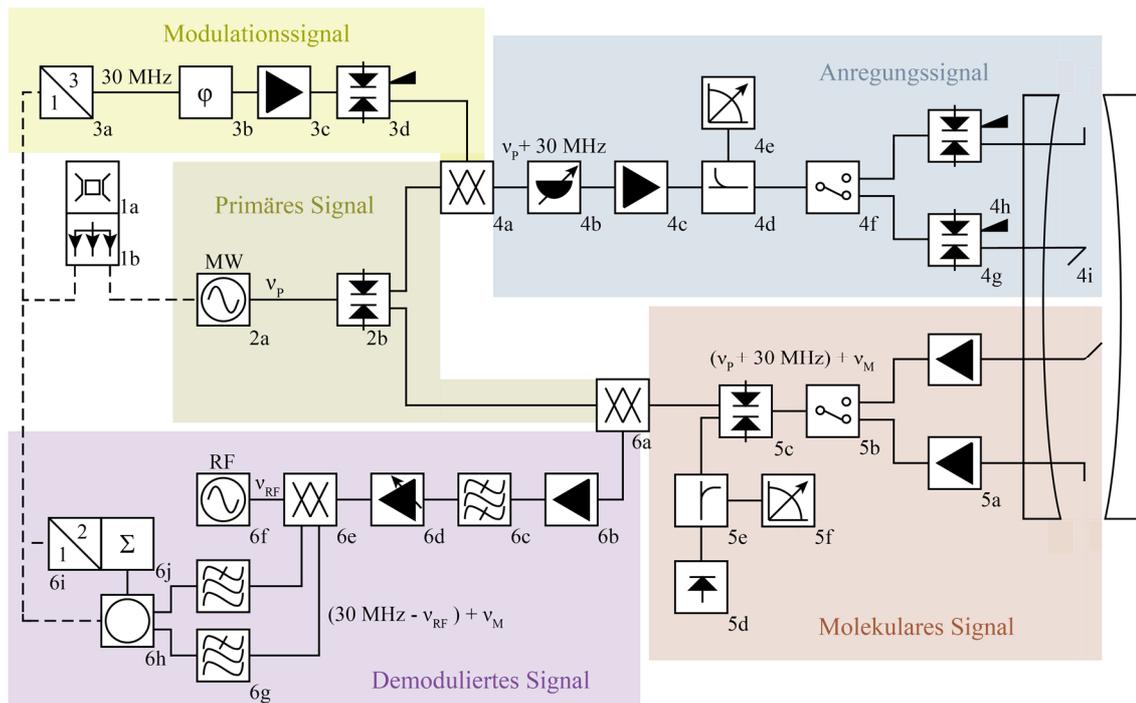


Abbildung 2.8: Hochfrequenzelektronikaufbau des COBRA-FT-MW-Spektrometers:

Taktgeber: (1a) GPS-disziplinierter Rubidium-Oszillator, (1b) RF-Verteilverstärker;

Primäres Signal: (2a) MW-Signalgenerator, (2b) MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter;

Modulationssignal: (3a) RF-Frequenzverdreifacher, (3b) RF-Phasenmodulator, (3c) RF-Verstärker, (3d) RF-GaAs-Umschalter mit RF-Abschluss;

Anregungssignal: (4a) MW-Einseitenbandfrequenzwandler, (4b) MW-Abschwächer,

(4c) MW-Leistungsverstärker, (4d) Richtkoppler, (4e) Leistungssensor, (4f) MW-Relais-Umschalter, (4g) MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter, (4h) MW-Abschluss, (4i) Antennenpaare;

Molekulares Signal: (5a) MW-Empfangsverstärker, (5b) MW-Relais-Umschalter, (5c) MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter, (5d) MW-Detektordiode, (5e) Richtkoppler, (5f) Leistungssensor;

Demoduliertes Signal: (6a) Bildunterdrückungsfrequenzwandler, (6b) RF-Empfangsverstärker, (6c) RF-Bandpassfilter, (6d) variabler RF-Verstärker, (6e) RF-I/Q-Frequenzwandler, (6f)

RF-Signalgenerator, (6g) Tiefpassfilter, (6h) RF-Digitalisierer, (6i) RF-Frequenzwandler, (6j)

Analysesystem.

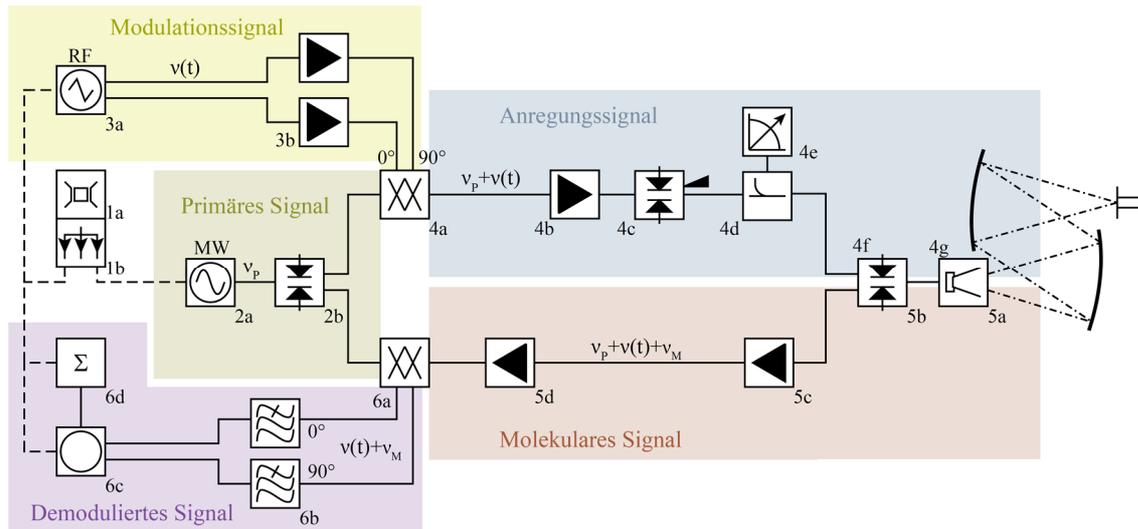


Abbildung 2.2.9: Hochfrequenzelektronikaufbau des IMPACT-FT-MW-Spektrometers:

Taktgeber: (1a) GPS-disziplinierter Rubidium-Oszillator, (1b) RF-Verteilverstärker;

Primäres Signal: (2a) MW-Signalgenerator, (2b) MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter;

Modulationssignal: (3a) RF-Arbiträr-Signalgenerator, (3b) RF-DC-gekoppelte Verstärker;

Anregungssignal: (4a) MW-I/Q-Frequenzwandler, (4b) MW-1 W-Hochleistungsverstärker, (4c)

MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter mit MW-Abschluss, (4d) Richtkoppler, (4e) Leistungssensor, (4f)

MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter, (4g) Steghornstrahler;

Molekulares Signal: (5a) Steghornstrahler, (5b) MW-pin-Dioden-SPDT-Schalter, (5c) MW-rauscharmer

Empfangsverstärker, (5d) MW-rauscharmer Empfangsverstärker;

Demoduliertes Signal: (6a) MW-I/Q-Frequenzwandler, (6b) RF-Tiefpassfilter, (6c) RF-Digitalisierer,

(6d) Analysesystem.

3 Konformationsverändernde Beweglichkeiten

3.1 Inversion

Die interne Dynamik eines sp^3 -hybridisierten Stickstoffatoms wird allgemein als Inversion bezeichnet. Als einfachstes Beispiel zeigt sich am Ammoniak eine trigonal pyramidale Anordnung der Wasserstoffatome am Stickstoff mit einem durch die Präsenz des freien Elektronenpaares gestauchten Tetraederwinkel von $103,7^\circ$. Dieses typische ML_3 -Molekül schwingt von der pyramidalen Anordnung über einen planaren Übergangszustand (120°) in die invertomere pyramidale Anordnung. Werden Amine mit unterschiedlichen Liganden L betrachtet, kommt es aufgrund der Inversion zur Bildung von Enantiomeren. In Piperidin ($(CH_2)_5NH$) liegt das Stickstoffatom innerhalb eines zyklischen Systems vor. Es existieren hierbei zwei unterscheidbare Sesselkonformationen mit äquatorialer oder axialer Anordnung des an dem Stickstoffatom gebundenen Wasserstoffatoms. Diese Konformationen weisen in der Gasphase einen relativen Energieunterschied von $3,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MP2/6-311++G**//MP2/6-31G**+Zero-Point-Energy corrected (ZPE)) [38] auf. Die Umwandlung kann auf zwei möglichen Wegen geschehen: der Inversion am Stickstoffatom oder der Ringinversion (siehe Abb. 3.1). Beide Inversionsbewegungen resultieren beim Piperidin in den gleichen Konformationen.

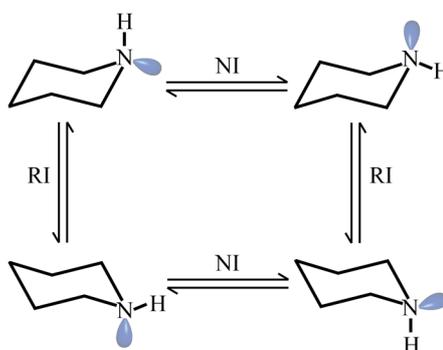


Abbildung 3.1: Stickstoffinversion (NI) und Ringinversion (RI) von Piperidin.

Durch Einführung einer Methylgruppe am Stickstoffatom erhöht sich der Energieunterschied zwischen der äquatorialen und axialen Anordnung auf $15,48 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MP2/6-311++G**//MP2/6-31G**+ZPE) [38]. Die bevorzugte äquatoriale Anordnung der Methylgruppe ist auf deren größeren sterischen Anspruch im Vergleich zum freien

Elektronenpaar zurückzuführen [39]. Profeta und Allinger [40] stellten heraus, dass der Bindungswinkel $\text{CH}_2\text{-N-CH}_3$ in dem äquatorialen 1-Methylpiperidin ($110,9^\circ$) ähnlich dem von Trimethylamin ($110,8^\circ$) ist. Im Gegensatz hierzu weitet sich der Winkel in der axialen Anordnung auf $112,1^\circ$ und weist somit auf Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe und den benachbarten Kohlenstoffsubstituenten hin. Der Energieunterschied zwischen den zwei möglichen Anordnungen im 1-Methylpiperidin ($\Delta E=5,48\text{ kJ mol}^{-1}$) ist größer als bei dem strukturell ähnlichen Methyl-Cyclohexan ($\Delta E=7,32\text{ kJ mol}^{-1}$) [41]. Dies resultiert aus der kürzeren C-N-Bindung im Vergleich zu der C-C-Bindung und somit verstärkten Wechselwirkungen mit den benachbarten Kohlenstoffsubstituenten.

Bei der im Folgenden [42] untersuchten Substanz handelt es sich um 1-Methyl-4-Piperidon. Gegenüber dem 1-Methyl-Piperidin befindet sich, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ein Sauerstoffsubstituent am Kohlenstoffatom C4. Die Inversion am Stickstoffatom bewirkt ebenfalls zwei mögliche Anordnungen der Methylgruppe zum Ringsystem in Sesselkonformation mit der energetischen Präferenz des axial gestellten freien Elektronenpaares.

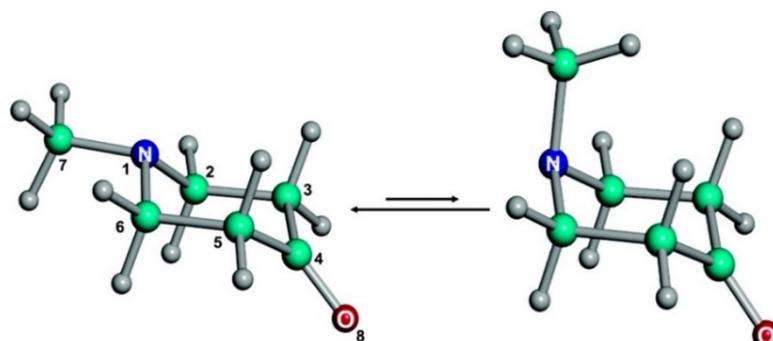


Abbildung 3.2: Äquatoriale (links) und axiale (rechts) Anordnung der Methylgruppe im 1-Methyl-4-Piperidon. [43]

Besonders interessant ist 1-Methyl-4-Piperidon im direkten Vergleich mit Tropinon. In der azabicyclischen Verbindung beeinflusst die Stereochemie an der Methylgruppe bzw. die Stickstoffinversion die Proteinbildung und biologische Funktion in Tropanen [3] sowie die biologische Aktivität in Morphinalkaloiden [44]. Die Konsequenzen der Einführung einer Zwei-Kohlenstoffbrückenbindung auf die Flexibilität der Ringstruktur, sowie die damit verbundene erhöhte Potentialbarriere, auch bicyclischer Effekt genannt [45], wird ausführlich untersucht.

Rotationsspektroskopische und ab initio Untersuchung

Die ab initio Analyse von 1-Methyl-4-piperidon basierend auf den Methoden B3LYP, M06-2X und MP2 jeweils mit dem triple-zeta Basissatz 6-311++G(d,p) identifiziert die äquatoriale Anordnung der Methylgruppe als energieniedrigste Konformation. Die axiale Anordnung liegt um $11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (MP2+ZPE) energetisch erhöht vor, und dementsprechend wird eine Population von nur ca. 1% im Molekularstrahl erwartet. Das Rotationsspektrum wurde mit dem zuvor beschriebenen COBRA-FT-MW-Spektrometer aufgenommen. Hierzu wurde die kommerziell erhältliche Flüssigkeit auf ca. 50°C erwärmt und mit Neon (2,5 hPa) als Trägergas in die Expansionskammer überführt.

Beide Konformationen ähneln dem prolaten asymmetrischen Rotor ($\kappa \approx 0,8$). Aufgrund der C_s -Symmetrie des Moleküls resultiert kein Dipolmoment entlang der b -Hauptträgheitsachse. Die größte Dipolmomentkomponente entlang der a -Hauptträgheitsachse führte zu den aR -Zweigübergängen der äquatorial angeordneten Konformation (siehe Abb. 3.3) als erste Messungen.

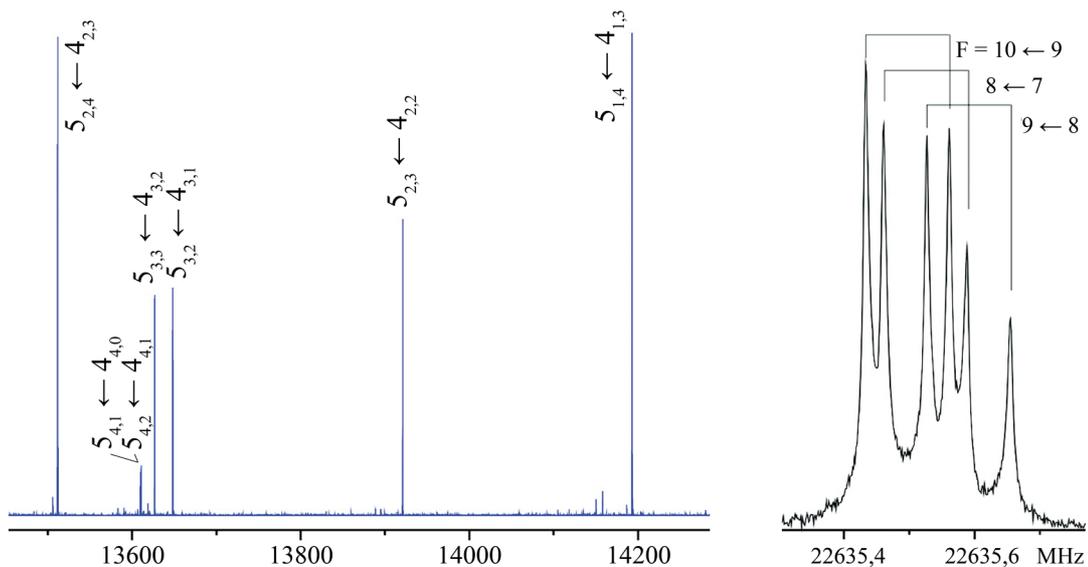


Abbildung 3.3: Übersichtsspektrum des Übergangs $J=5 \leftarrow 4$ (links) und Spektrum mit sichtbarer Quadrupolkopplungsaufspaltung des Übergangs $9_{1,9} \leftarrow 8_{1,8}$ mit den Quantenzahlen $F=I+J$ (rechts) von 1-Methyl-4-Piperidon. [43]

Im Anschluss wurden die c -Typ-Übergänge mit entsprechend geringerer Intensität erfasst. Jeder Übergang zeigt aufgrund der Kernquadrupolkopplung ($I \geq 1$) des Stickstoffs ($I=1$) eine Hyperfeinaufspaltung. Eine interne Rotation der Methylgruppe und somit

eine weitere Aufspaltung der Signale aufgrund von Protonentunneln ist nicht festzustellen. Die Auswertung des Spektrums resultiert in der Bestimmung der Rotationskonstanten, der asymmetrisch reduzierten Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson sowie der Diagonalelemente des Quadrupolkopplungstensors. Diese molekularen Konstanten identifizieren bei Vergleich mit der quantenchemischen Berechnung (siehe Tab. 3.2) die äquatoriale Anordnung von 1-Methyl-4-Piperidon. Insbesondere resultieren die unterschiedlichen Quadrupolkopplungskonstanten der beiden Komponenten in sehr spezifischen Aufspaltungsmustern und ermöglichen somit eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Signale zu einer molekularen Struktur.

Ferner wurden die Spektren der monosubstituierten ^{13}C -Isotopologe und des ^{18}O -Isotopologs in natürlichem Vorkommen (1,1 % bzw. 0,2 %) gemessen (siehe Tab. 3.1). Die Kohlenstoffisotopierungen an der Position 2 und 6 sowie 3 und 5 sind symmetrieäquivalent und zeigen somit jeweils die gleichen Rotationskonstanten. Das Spektrum des ^{15}N -Isotopologs (0,4 %) besitzt aufgrund des $I=\frac{1}{2}$, d.h. $I<1$, keine sichtbare Hyperfeinaufspaltung. Zur Untersuchung des Konformeren mit axialer Anordnung der Methyl-

Tabelle 3.1: Rotationskonstanten der monosubstituierten Isotopologe von 1-Methyl-4-Piperidon in äquatorialer Anordnung

	$^{15}\text{N}(1)$	$^{13}\text{C}(2)/^{13}\text{C}(6)$	$^{13}\text{C}(3)/^{13}\text{C}(5)$
$A / \text{MHz}^{[a]}$	4319,0060(65)	4268,2822(44)	4258,4253(87)
B / MHz	1495,620780(96)	1501,904380(72)	1501,19032(12)
C / MHz	1202,743660(92)	1202,600789(64)	1201,87348(11)
N	6	20	18
rms / kHz	0,7	1,0	1,8
	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(7)$	$^{18}\text{O}(8)$
$A / \text{MHz}^{[a]}$	4321,4832(78)	4320,6838(95)	4311,7260(48)
B / MHz	1494,16063(10)	1470,88645(14)	1444,075812(75)
C / MHz	1201,620846(86)	1186,54648(11)	1169,699600(63)
N	17	15	41
rms / kHz	1,3	1,6	1,8

^aRotationskonstanten (A , B , C), Anzahl der gemessenen Übergänge (N) und Abweichung der Anpassungsrechnung (rms); Zentrifugalverzerrungskonstanten und Quadrupolkopplungskonstanten wurden auf den Werten des Hauptisotopologes festgehalten.

gruppe wurde eine längere Integrationszeit nötig, um die zugehörigen Signale im Spektrum mit ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Eine detaillierte Auflistung der gemessenen Übergänge befindet sich im Anhang A6.1. Die relativen Intensitäten der axialen und äquatorialen Anordnung bei ähnlichen Dipolmomentkomponenten weisen darauf hin, dass die axiale Anordnung der energetischen Vorhersage entsprechend einen geringeren Anteil verzeichnet; eine Messung der isotopierten Spezies ist somit intensitätsbedingt nicht möglich.

Tabelle 3.2: Spektroskopische Konstanten von 1-Methyl-4-Piperidon

	Experiment		Theorie					
	Äquatorial	Axial	Äquatorial			Axial		
			MP2	B3LYP	M06-2X	MP2	B3LYP	M06-2X
$A / \text{MHz}^{[a]}$	4321,51531(50)	3712,5179(30)	4285,3	4336,6	4329,8	3723,5	3733,3	3728,2
B / MHz	1504,15271(13)	1676,82015(15)	1515,6	1488,8	1514,0	1688,8	1650,9	1691,7
C / MHz	1208,03281(16)	1386,84831(16)	1222,1	1192,8	1215,8	1398,1	1363,2	1398,1
Δ_J / kHz	0,12896(73)	0,1636(15)	0,16	0,11	0,15	0,17	0,16	0,16
Δ_{JK} / kHz	-0,7407(54)	-0,034(13)	-1,0	-0,61	-0,93	-0,054	-0,12	-0,048
Δ_K / kHz	1,965(64)	0,0238(16)	3,51	2,5	3,28	0,68	0,95	0,72
δ_J / kHz	0,00939(36)		0,0077	0,0082	0,0073	0,021	0,017	0,020
δ_K / kHz	0,154(36)		0,15	0,14	0,15	-0,10	-0,10	-0,10
χ_{aa} / MHz	2,6477(65)	-0,9335(29)	2,67	2,98	2,85	-0,78	-0,84	-0,95
χ_{bb} / MHz	2,5771(90)	2,7130(61)	2,60	2,90	2,80	2,73	3,01	2,91
χ_{cc} / MHz	-5,2249(90)	-1,7794	-5,27	-5,88	-5,65	-1,95	-2,17	-1,96
$ \mu_a / \text{D}$			3,0	3,3	3,2	2,7	3,1	2,9
$ \mu_b / \text{D}$			0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$ \mu_c / \text{D}$			0,46	0,48	0,45	1,1	1,0	1,1
$ \mu_{\text{TOT}} / \text{D}$			3,0	3,3	3,2	2,9	3,2	3,1
N	73	29						
rms / kHz	1,8	0,5						
$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$			0,0	0,0	0,0	11,1	11,5	9,4
$\Delta G^{298} / \text{kJ mol}^{-1}$			0,0	0,0	0,0	11,5	11,7	10,3

^[a]Rotationskonstanten (A , B , C), Zentrifugalverzerrungskonstanten (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K), Quadrupolkopplungskonstanten (χ_{aa} , $\alpha = a, b, c$), elektrische Dipolmomentkomponenten (μ_a , $\alpha = a, b, c$. $1 \text{ D} \approx 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$), Anzahl der gemessenen Übergänge (N), Abweichung der Anpassungsrechnung (rms), relative Energien (ΔE) und Gibbsche freie Energie bei 298,25 K und 1 bar (ΔG^{298})

Diskussion

Unter den drei verwendeten theoretischen Methoden zur Vorhersage der Rotationskonstanten differieren die Ergebnisse der M06-2X Methode mit den geringsten relativen Abweichungen von nur 0,2-0,6% von den experimentell bestimmten Parametern. Die Methoden B3LYP und MP2 zeigen im Vergleich dazu höhere relative Abweichungen von 0,3-1,2% bzw. 0,8-1,2%. Jedoch werden die Quadrupolkopplungskonstanten auf dem MP2 Niveau signifikant präziser vorhersagt (Abweichung von 0,8-0,9%) als auf dem M06-2X (7,6-8,6%) oder dem B3LYP (12,5%) Niveau.

Durch die Messung der Isotopologe der sieben schweren Atome des äquatorialen Konformers und somit aus den Differenzen der Trägheitsmomente der Nebenisotopologe zum Hauptisotopolog bestimmten kartesischen Koordinaten wurde die Substitutionsstruktur unter Verwendung der von Kraitchman eingeführten Gleichungen [46,47] bestimmt. Resultierend aus der C_s -Symmetrie wurden die b -Koordinaten der N(1), C(4), C(7) und O(8) Atome aufgrund der Lage in der a - c -Ebene auf den Wert Null festgehalten. Des Weiteren wurde die effektive Struktur des Molekülgerüsts aus den schweren Atomen ermittelt. Diese bestimmt die Strukturparameter direkt aus den Trägheitsmomenten (im Grundzustand) mittels nichtlinearer Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Ein Vergleich der Substitutions- und effektiven Struktur mit der nahe am Gleichgewicht befindlichen ab initio Struktur ist in Tabelle 3.4 gezeigt. Die Bindungslängen als auch die Bindungswinkel sind bei den drei Strukturen gleichartig. Die größten Abweichungen von ca. 4 - 5° zeigen die Torsionswinkel $\tau(C2-C3-C4-C5)$ und $\tau(C2-C3-C4-O)$.

Tabelle 3.3: Experimentell ermittelte Atomkoordinaten von 1-Methyl-4-piperidon

Atom	$a^{[a]} / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
N(1)	-1,3659(11)	[0,0000] ^[b]	0,2716(55)
C(2)	-0,6830(22)	1,1970(13)	-0,1918(78)
C(3)	0,7321(21)	1,2716(12)	0,3595(42)
C(4)	1,5005(10)	[0,0000] ^[b]	0,0884(170)
C(5)	0,7321(21)	-1,2716(12)	0,3595(42)
C(6)	-0,6830(22)	-1,1970(13)	-0,1918(78)
C(7)	-2,75991(54)	[0,0000] ^[b]	-0,1537(98)
O(8)	2,63747(57)	[0,0000] ^[b]	-0,3763(40)

^[a]Hauptträgheitsachsen a , b , c

^[b]festgehaltener Wert

Tabelle 3.4: Substitutions- (r_s), effektive (r_0) und ab initio (MP2/6-311++G(d,p)) Gleichgewichts- (r_e) Struktur von 1-Methyl-4-piperidon. Bindungslängen r werden in Å, Bindungswinkel \angle und Torsionswinkel τ in Grad angegeben.

	Äquatorial			Axial	Äquatorial Tropinon ^[a]	
	Substitution	Effektiv	Ab initio	Ab initio	Effektiv	Ab initio
	r_s	r_0	r_e	r_e	r_0	r_e
r(C7-N)	1,457(6)	1,452(4)	1,458	1,458	1,465(2)	1,463
r(N-C2) = r(N-C6)	1,454(8)	1,471(2)	1,460	1,458	1,478(7)	1,473
r(C2-C3) = r(C6-C5)	1,521(8)	1,537(2)	1,533	1,551	1,544(4)	1,536
r(C3-C4) = r(C5-C4)	1,510(7)	1,508(17)	1,515	1,514	1,515(11)	1,519
r(C4-O)	1,228(9)	1,224(10)	1,221	1,222	1,224(9)	1,221
\angle (C7-N-C2) = \angle (C7-N-C6)	110,9(7)	110,8(2)	110,4	113,1	111,8(2)	111,7
\angle (N-C2-C3) = \angle (N-C6-C5)	111,2(7)	110,1 (2)	110,7	114,0	107,1(3)	107,7
\angle (C6-N-C2)	110,8(7)	109,6(6)	110,0	110,4	101,7(5)	101,8
\angle (C2-C3-C4) = \angle (C6-C5-C4)	111,5(7)	111,2(5)	109,9	108,9	111,1(4)	109,7
\angle (C3-C4-O) = \angle (C5-C4-O)	122,6(5)	122,4(18)	123,1	123,1	122,5(12)	122,6
\angle (C3-C4-C5)	114,7(7)	115,1(8) ^[b]	113,8	113,6	116,0(9)	114,8
τ (C7-N-C2-C3) = - τ (C7-N-C5-C4)	174,5(10)	173,2(7)	174,8	71,4	164,0(4)	164,7
τ (N-C2-C3-C4) = - τ (N-C6-C5-C4)	52(2)	53,9(9)	55,4	54,1	57,1(10)	59,4
τ (C2-C3-C4-C5) = - τ (C6-C5-C4-C3)	-44,5(16)	-45,6(13) ^[b]	-49,5	-52,4		
τ (C2-C3-C4-O) = - τ (C6-C5-C4-O)	132,2(10)	131,8(15)	128,6	123,5	140,1(14)	135,5

^[a] [48]

^[b] Abgeleiteter Wert

Die äquatoriale Anordnung der Methylgruppe wird im Vergleich zu der axialen Anordnung energetisch begünstigt ($\Delta E \approx 11 \text{ kJ mol}^{-1}$) vorhergesagt. Unter Berücksichtigung des Dipolmoments ist dies in der Intensität der gemessenen Signale eindeutig reproduziert. Auf gleiche Weise wie in Piperidon [38] kann die Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms zu der Energieerniedrigung des äquatorialen Konformers führen. Der in Abbildung 3.4 dargestellte Potentialverlauf bei der Inversion des Stickstoffatoms wurde auf MP2 Niveau berechnet, wobei alle Atompositionen, mit Ausnahme des Inversionswinkels, relaxieren konnten. Die Potentialbarriere der Inversion

beträgt $30,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und liegt dementsprechend im Bereich bereits untersuchter nicht-funktionalisierter Alkylamine ($>20\text{-}40 \text{ kJ mol}^{-1}$). Gleichwie ist die energetische Begünstigung der äquatorialen Anordnung in weiteren Piperidonderivaten nachgewiesen [38,49].

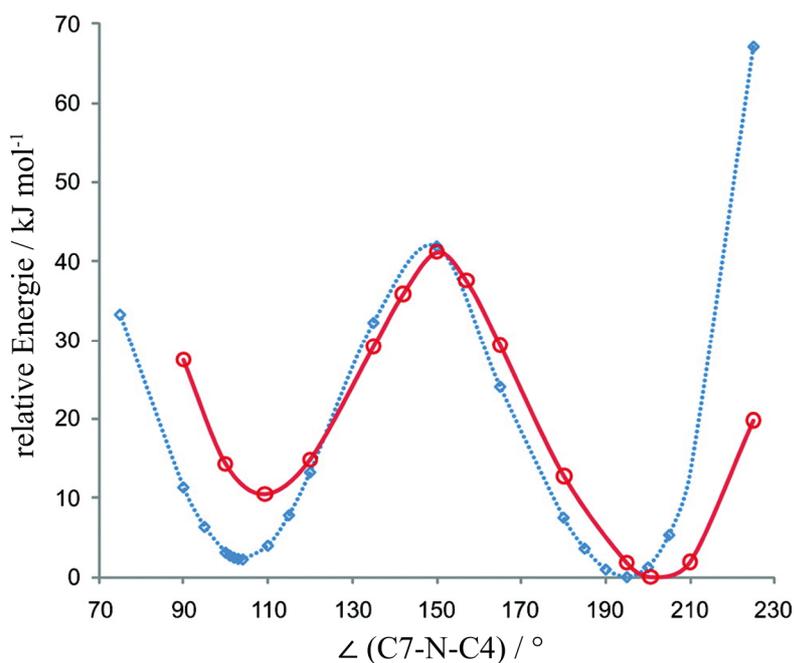


Abbildung 3.4: Verlauf der potentiellen Energie bei der N-Inversion von 1-Methyl-4-Piperidon (rot) und Tropinon (blau) berechnet auf dem MP2/6-311G(d,p) Niveau. [43]

In welchem Maße die potentielle Energie durch die Anzahl und Lage der Substituenten an einem Sechsring beeinflusst wird, wird im Folgenden durch den strukturellen Vergleich von 1-Methyl-4-Piperidon mit Cyclohexan und Tropinon diskutiert.

In 1-Methyl-4-Piperidon beträgt der Winkel $\angle(\text{C6-N-C2})$ am Stickstoff innerhalb des Rings $109,6(6)^\circ$ und ist somit kleiner als die Winkel im Cyclohexan ($111,08(5)^\circ$ [50]). Gleichzeitig ist eine Vergrößerung des Winkels $\angle(\text{C3-C4-C5})$ auf $115,1(8)^\circ$ zu verzeichnen.

Im bicyklischen Tropinon (siehe Abb. 3.5) ist der energetische Unterschied zwischen der axialen und äquatorialen Anordnung nur 2 kJ mol^{-1} , und es folgt eine leicht höhere Potentialbarriere von $39,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dementsprechend wirkt die Kohlenstoffbrücke zwischen C2 und C6 destabilisierend auf die äquatoriale Konformation. Dies resultiert in gering-

fällig veränderten Strukturparametern im Vergleich zu 1-Methyl-4-Piperidon. Der Winkel $\angle(\text{C6-N-C2})$ am Stickstoff innerhalb des Rings verkleinert sich um ca. 8° auf $101,7(5)^\circ$. Außerdem verkleinert sich der Winkel $\angle(\text{N-C2-C3})$ von $110,1(1)^\circ$ (1-Methyl-4-Piperidon) auf $107,1(3)^\circ$. Die weiteren Winkel im Ringsystem erfahren eine vernachlässigbare kleine Veränderung. Der Torsionswinkel $\tau(\text{C7-N-C2-C3})$ verkleinert sich um ca. 10° , dies bewirkt eine größere Auslenkung des Stickstoffs aus der Ringebene. Außerdem vergrößern sich die Torsionswinkel $\tau(\text{N-C2-C3-C4})$ und $\tau(\text{C2-C3-C4-O})$, woraus eine Abflachung des Rings an der Carbonylgruppe resultiert. Folglich entfernt sich die Methyl- sowie die Carbonylgruppe von der Kohlenstoffbrücke, wie in Abbildung 3.5 erkennbar ist.

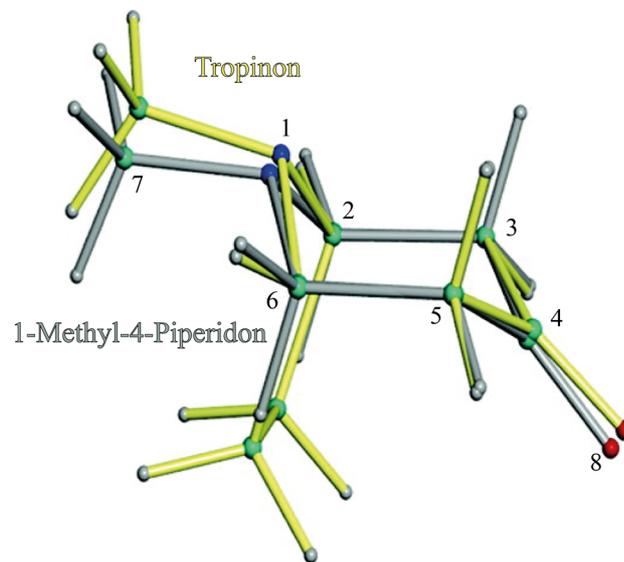


Abbildung 3.5: Vergleich der äquatorialen Struktur von 1-Methyl-4-Piperidon und Tropinon (MP2). [43]

3.2 Pseudorotation

Großamplitudige Bewegungen werden mit steigender Molekülgröße und größerer Flexibilität komplexer. Neben der internen Rotation um eine Bindung verändern z. B. in zyklischen Molekülen definierte Gruppen von Atomen ihre Stellung zueinander. Diese Konformationsänderung tritt bei zyklischen Alkanen sowie z. T. biologisch aktiven, mit Sauerstoff [51], Schwefel [52] oder Stickstoff [53] substituierten Molekülringen auf. Dementsprechend ist auch die Untersuchung der Faltung mit einer Aufklärung von großen Molekülstrukturen und deren Reaktionsmechanismen verknüpft [9,10]. Die Pseudorotation beschreibt eine intramolekulare Bewegung von Kernen eines Moleküls, welche gleiche Konformere ineinander überführt, die mit Ausnahme der Atomnummerierung absolut identisch sind [54]. Die Bewegung der N Atome verläuft parallel zur C_N -Rotationsachse der Referenzgeometrie des planaren Referenzmoleküls und wird über mindestens einen Phasenwinkel beschrieben. Im Gegensatz zur internen Rotation resultiert bei der Pseudorotation kein Drehimpuls um die Rotationsachse, sie ist folglich keine Rotation im klassischen Sinne [55]. Neben zyklischen Molekülen können ähnliche Betrachtungen für Moleküle mit einem zentralen Atom gemacht werden. Berry [56] postulierte die Pseudorotation für PF_5 , da nach der Bewegung das Molekül in der rotierten Form dargestellt wird, aber die Bewegung selber keine Rotation beinhaltet [57]. Der Mechanismus verläuft über den Austausch der beiden an der Spitze liegenden Liganden mit zwei äquatorial liegenden Liganden in der trigonal-bipyramidale Anordnung über eine tetragonal pyramidale Anordnung [58], siehe Abbildung 3.6.

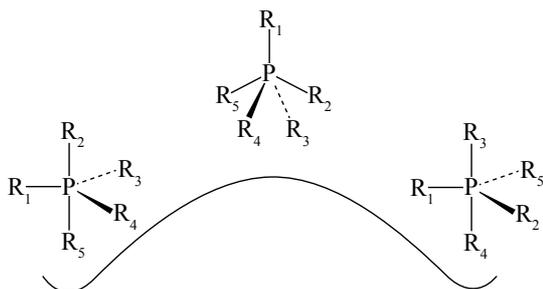


Abbildung 3.6: Pseudorotation von Phosphoran.

Im Folgenden wird die Pseudorotation von Siebenringen im speziellen von ϵ -Caprolacton [59] betrachtet. ϵ -Caprolacton findet in der Herstellung von Polyestern [60], unter anderen z. B. Thermoplasten [61], Anwendung.

Der einfachste Fall, Cycloheptan, liegt in vier signifikanten Konformationsgruppen vor. Die Gruppe der Sessel- (S) und der Wannenkongformationen (W) zeichnet sich durch eine Symmetrieebene (C_s -Symmetrie) aus (vgl. Abb. 3.7). Dagegen weisen die Gruppen der Twistessel- (TS) und der Twistwannenkongformation (TW) eine zweizählige Drehachse (C_2 -Symmetrie) auf. Diese Symmetrieelemente verlaufen jeweils durch ein Kohlenstoffatom und die Mitte der gegenüberliegenden Bindung.

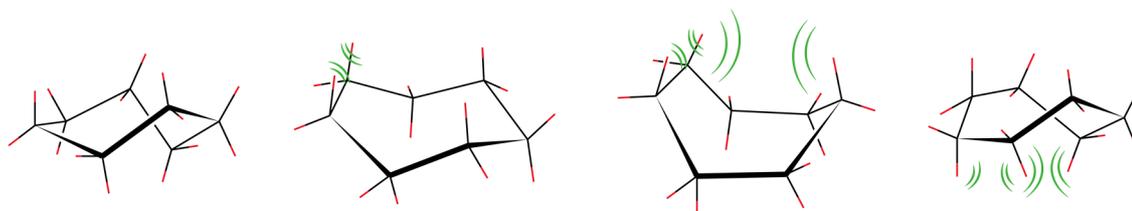


Abbildung 3.7: Konformationsgruppen von Cycloheptan: Twistessel, Sessel, Wanne und Twistwanne.

Aufgrund der sieben äquivalenten Kohlenstoffatome im Cycloheptan treten jeweils sieben verschiedene Anordnungsmöglichkeiten auf. Des Weiteren verdoppelt sich die Anzahl der möglichen Konformationen, da sämtliche Torsionswinkel entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen können und somit bei gleicher Lage der Symmetrieelemente die inverse Konformation vorliegt. Folglich muss zwischen 14 möglichen Konformationen der jeweiligen S-, TS-, W-, TW-Konformationen unterschieden werden. Dies erfolgt mit Hilfe von zwei Indices, einer Zahl für das durch die Symmetrieoperation nicht beeinflusste Kohlenstoffatom und einem Plus- beziehungsweise Minuszeichen für die Anordnung der benachbarten Atome. Für unsubstituierte zyklische Moleküle sind die unterschiedlichen Konformationen innerhalb einer Gruppe energetisch identisch, da alle Kohlenstoffatome dieselbe Umgebung aufweisen. Sowohl frühe Kraftfeldberechnungen von Hendrikson (1967) [62] beziehungsweise Bocian (1977) [6] als auch spätere Hartree-Fock-Berechnungen von Cremer (1990) [63] und aktuelle Dichtefunktional- beziehungsweise Coupled-Cluster-Berechnungen von Dillen (2013) [64] identifizieren die Twistesselkongformation als energieniedrigste Kongformation. Die Sesselkongformation liegt ca. $4,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher in der Energie (siehe Tab. 3.5), da die am Kohlenstoffatom 4 und 5 gebundenen Wasserstoffatome ekliptisch angeordnet sind und somit die Torsionsspannung erhöhen. Energiereichste Kongformationen sind die Wannenkongformation beziehungsweise Twistwannenkongformationen mit ca. $14,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ im Vergleich zur Twistessel-

konformation. Dies ist auf die zusätzlichen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den am Kohlenstoffatom 1 und am Kohlenstoffatom 4 oder 5 gebundenen Wasserstoffatome zurückzuführen.

Tabelle 3.5: Berechnete Energien ΔE von Cycloheptan mit verschiedenen Methoden

Autor	Methode	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$			
		W	TW	S	TS
Hendrickson (1967)	Kraftfeld	11,30	10,04	5,86	0
Bixon/ Lifson (1967) ^[65]	Kraftfeld	10,04	11,05	2,80	0
Bocian (1977)	Kraftfeld	14,32	14,16	5,45	0
Cremer (1990)	HF/STO-3G	15,27	15,31	4,14	0
	HF/6-31G*	16,15	16,15	3,93	0
Dillen (2013)	DFT-B3LYP/6-311++G(d,p)	14,77	14,81	3,18	0
	CCSD(T)/6-311++G(d,p)	13,31	13,18	4,35	0

Die stabilste Anordnung von Cycloheptan wurde im Jahr 1979 von Dillen et al. [66] unter Verwendung von Gasphasen-Elektronenbeugung (GED) als Mischung der dominanten Twistesselkonformation mit der Sesselkonformation experimentell nachgewiesen.

Die Umwandlung der Konformationsgruppen ineinander kann auf drei Arten stattfinden: (i) die Pseudorotation der Sesselkonformation in die Twistesselkonformation ($S \leftrightarrow TS$) über eine kleine Pseudorotationsbarriere von ca. 4,18 kJ (bei 300 K), (ii) die fast freie Pseudorotation (0,84 kJ) der Wannenkongformation in die Twistwannenkongformation ($W \leftrightarrow TW$) und (iii) die Umwandlung der Konformationen der Sesselfamilie in die Wannenfamilie ($S \leftrightarrow W$; $S \leftrightarrow TW$; $TS \leftrightarrow W$; $TS \leftrightarrow TW$). Die Letztere ist über eine höhere Barriere (11,3 kJ bei 300 K) gehindert [67] und wird demzufolge vernachlässigt [63].

Zu Charakterisierung der unterschiedlichen Konformationen und zur Beschreibung des Pseudorotationsweges wurden mehrere Modelle entwickelt [6–8]. Als Erste beschrieben Kilpatic et al. [55] die Konformere des Cyclopentans mit Hilfe einer Faltungsamplitude und einem Pseudorotationswinkel. Die oft verwendete [68] und systematische Methode wurde von Cremer und Pople [69] entwickelt. Diese beruht auf der Erkenntnis, dass zur Konformationsbeschreibung eines Moleküls mit N Atomen, unter der Annahme von konstanten x - bzw. y -Koordinaten im zylindrischen System, N Möglichkeiten bestehen, Atome aus der Referenzebene (x - y -Ebene) des planaren Moleküls zu bringen. Im Allge-

meinen wird diese Abweichung als z -Koordinate des betrachteten Atoms j beschrieben, die als

$$z_j = q_m \cdot \cos[\Phi_m + m\alpha_j] \quad (3.1)$$

definiert ist mit der Laufzahl m für ungerade und gerade N über $m=0,1,2,\dots,\frac{(N-1)}{2}$ beziehungsweise $m=0,1,2,\dots,\frac{N}{2}$ sowie dem Azimut-Winkel $\alpha_j = \frac{2\pi}{N}(j-1)$. Die Amplitude q_m ist ein Maß für den Grad der Faltung („*degree of puckering*“) und demzufolge eine Strecke. In nicht substituierten Cycloalkanen entspricht die Phase Φ_m einem Winkel von 0 (äquivalent zu π) oder von $\frac{\pi}{2}$ (äquivalent zu $\frac{3\pi}{2}$) und stellt den „*mode of puckering*“ dar. Eine Laufzahl $m=0$ beschreibt die Translation des Moleküls, da $z_j = q_0$ einer konstanten Verschiebung aller Atome um die Strecke q_0 entspricht. Die Gesamtrotation eines Moleküls wird mit der Laufzahl $m=1$ beschrieben, d.h. $z_j = q_1 \cdot \cos(\alpha_j)$ beziehungsweise $z_j = q_1 \cdot \sin(\alpha_j)$ entsprechen einer Verkippung um die x - beziehungsweise y -Achse (vgl. Abb.3.8). Zur Konformationsbeschreibung müssen die Translation und die Gesamtrotation als mögliche Bewegungen ausgeschlossen werden, da diese nicht zu einer Veränderung der relativen Anordnung der Atome führt. Dies erfolgt für die Translation durch die Randbedingung, dass der Durchschnittswert von z_j gleich Null ist

$$\sum_{j=1}^N z_j = 0 \quad (3.2)$$

sowie für die Verkippung um die x -Achse

$$\sum_{j=1}^N z_j \cdot \cos(\alpha_j) = 0 \quad (3.3)$$

und für die Verkippung um die y -Achse

$$\sum_{j=1}^N z_j \cdot \sin(\alpha_j) = 0. \quad (3.4)$$

Demzufolge müssen aus N möglichen nur $N-3$ Konformationskoordinaten bestimmt werden, um eine eindeutige Aussage über die Konformation zu treffen.

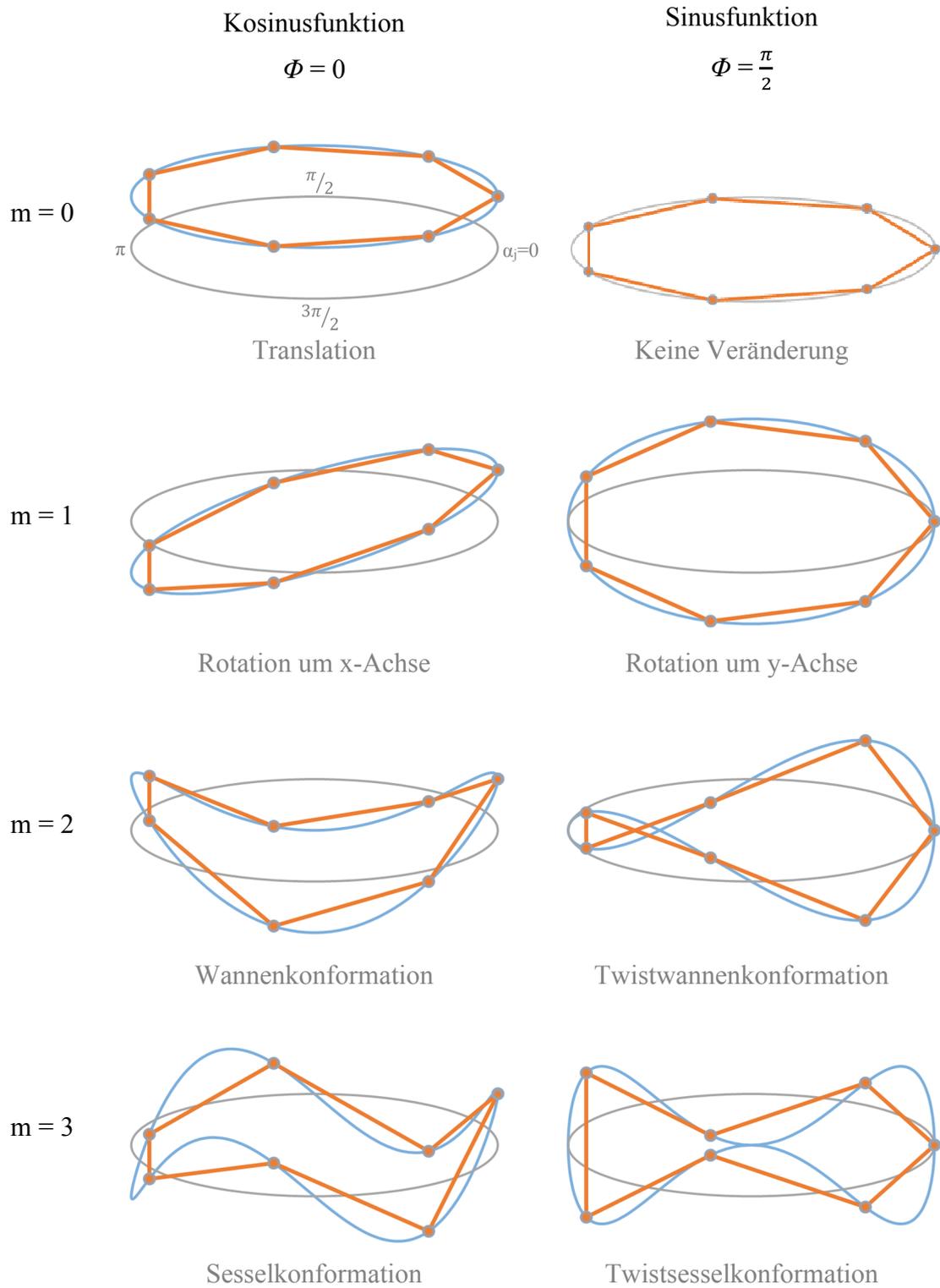


Abbildung 3.8: Darstellung der Bewegungen bzw. Konformationen in Abhängigkeit von m , Φ und α_j . Die Referenzebene ist in grau, die Kosinusfunktion bzw. Sinusfunktion mit $2m$ Nullstellen in blau und die resultierenden Konformationen in orange dargestellt.

Im Cycloheptan beschreibt die Laufzahl $m=2$ die Konformere der Wannen-Familie. Wie in Abbildung 3.8 verdeutlicht, entspricht z. B. der Winkel $\Phi=0$ einer Kosinusfunktion senkrecht zur planaren Referenzebene. Die unter regelmäßigen Winkeln α_j von $\frac{j \cdot 2\pi}{7}$ auf dieser Kosinusfunktion befindlichen Punkte stellen zusammen die Atompositionen der Wannenkonformation dar. Für den Winkel $\Phi_2 = \frac{\pi}{2}$ ergibt sich ebenso durch Konstruktion einer Sinusfunktion die Twistwannenkonformation. Die Konformere der Sessel-Familie werden durch die Laufzahl $m=3$ beschrieben, z. B. mit $\Phi_3=0$ entsprechend der Sesselkonformation und $\Phi_3 = \frac{\pi}{2}$ entsprechend der Twistsesselkonformation. Die $N-3$ Konformationskoordinaten für die Beschreibung von Cycloheptan mit $N=7$ sind folglich q_2, Φ_2 und q_3, Φ_3 .

Bei Einführung eines Heteroatoms in Cycloheptan muss eine weiterführende Einteilung der Beschreibung der Konformationen erfolgen. Im Oxepan wird beispielsweise ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt und dieses als Position 1 definiert. Die weitere Nummerierung erfolgt im Uhrzeigersinn. Ebenso wird im ϵ -Caprolacton vorgegangen; hier ist zusätzlich ein Sauerstoffatom in Form einer Ketogruppe, am Kohlenstoffatom 2 gebunden (siehe Abb.3.9).

Zur eindeutigen Identifizierung werden die Konformationen mit einer Zahl ergänzt. Diese Zahl beschreibt bei vorliegender C_s -Symmetrie (S und W) das in der Pseudosymmetrieebene liegende Atom und bei vorliegender C_2 -Symmetrie (TS und TW) das auf der Pseudorotationsachse liegende Atom. Somit ergeben sich sieben unterschiedliche Konformationen, d.h. pro Konformationsfamilie (S/TS und W/TW) sind vierzehn Konformationen zu differenzieren. Bei diesen Symmetriebetrachtungen ist zu bemerken, dass es sich nur um „Pseudo“-Rotation handelt, wenn die Symmetrie unter Vernachlässigung der Heteroatome betrachtet wird. Darüber hinaus wird die Zahl mit einem Plusbeziehungsweise einem Minussymbol ergänzt. Für die Sesselbeziehungsweise Wannenkonformation beschreibt dieses Symbol, dass das genannte Atom oberhalb (+) oder unterhalb (-) der Hauptebene liegt. Im Vergleich dazu definiert dieses Symbol für die Twistkonformationen, dass das auf das genannte Atom folgende Atom oberhalb (+) beziehungsweise unterhalb (-) der Hauptebene liegt. Demzufolge existieren für jede Konformationsfamilie 28 verschiedene theoretische Konformationen.

Die Benennung wird über den „*Mode of puckering*“-Winkel Φ vorgenommen: In der Wannenkongformation und in der Twistwannenkongformation entspricht der Winkel

$$\Phi_2 = n \cdot \frac{2\pi}{2N} \quad (3.5)$$

mit $N=14$ und $n=0, 1, 2, \dots, 13$; gerade n entsprechen hierbei der Wannenkongformation, ungerade n der Twistwannenkongformation. Ebenso lässt sich Φ_3 für die Sessel- und Twistesselkongformation entwickeln. Diese Pseudorotationslandschaften für die Variation von Φ_2 und Φ_3 sind in Abbildung 3.9 und 3.10 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die gegenüberliegenden Kongformationen mit Φ und $\Phi + \pi$ durch Inversion ineinander überführbar sind. Bei chiralen Molekülen weisen die Enantiomere die gleiche Energie auf und können nur aufgrund ihrer optischen Aktivität unterschieden werden. Als Voraussetzung für ein getrenntes Auftreten müssen jedoch sämtliche Potentialbarrieren sowohl für die Inversion als auch für die Pseudorotation eine ausreichende Höhe besitzen.

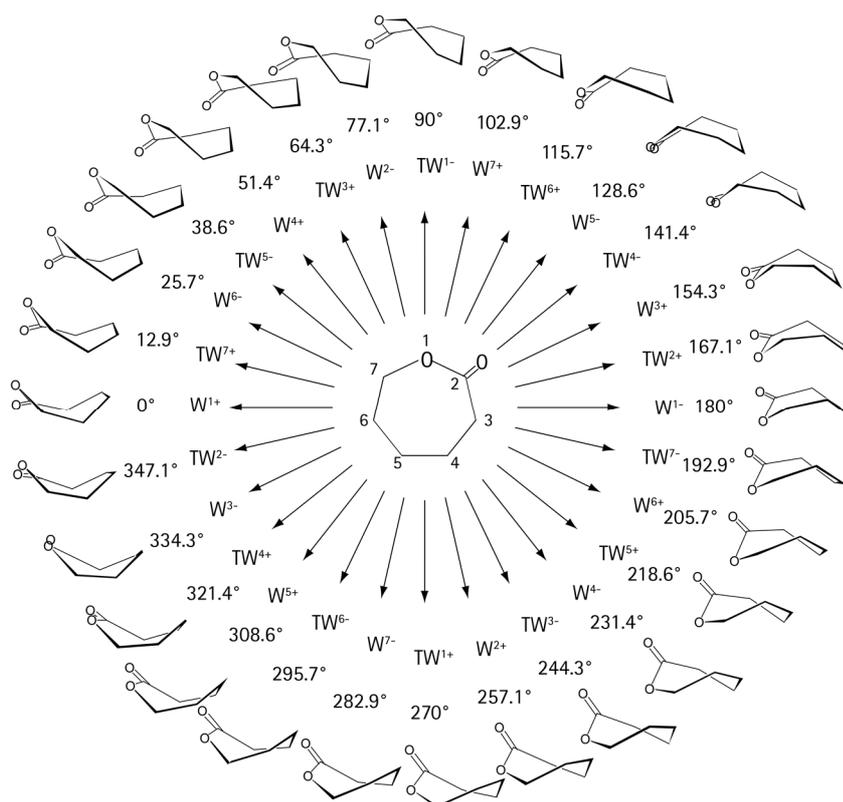


Abbildung 3.9: Pseudorotationslandschaft der Wannenkongformation (W) beziehungsweise Twistwannenkongformation (TW) von ϵ -Caprolacton bei konstantem Grad der Faltung q_2 und Variation des „*Mode of puckering*“-Winkels Φ_2 (Zahl neben der Strukturdarstellung).

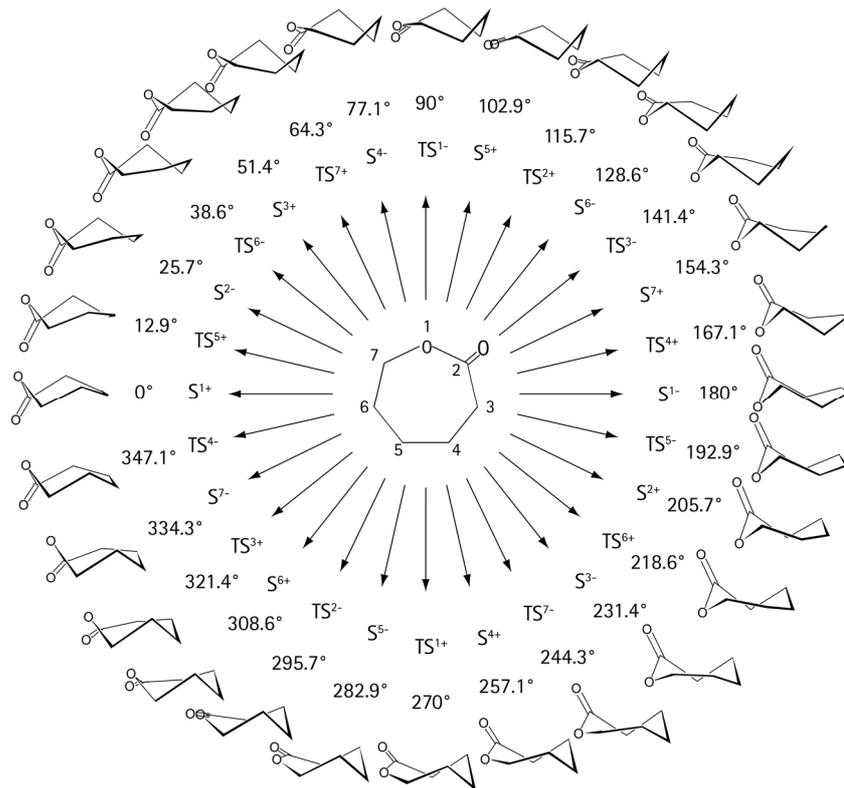


Abbildung 3.10: Pseudorotationslandschaft der Sessel- (S) beziehungsweise Twistsesselkonformation (TS) von ϵ -Caprolacton bei konstantem Grad der Faltung q_3 und Variation des „Mode of puckering“-Winkels Φ_3 (Zahl neben der Strukturdarstellung).

Rotationsspektroskopische und ab initio Untersuchungen

Die Untersuchung von ϵ -Caprolacton erfolgte zuerst im IMPACT-Spektrometer und später zur Messung der Isotopologen im COBRA-Spektrometer. Zur Erhöhung des Dampfdruckes wurde die Substanz auf ca. 65 °C in der Hochtemperaturdüse erhitzt und mittels Neon oder Argon (2 bar) in die Expansionskammer überführt. Die Analyse des Spektrums fand im Bereich von 6 bis 19 GHz statt. Um das erhaltene Spektrum den entsprechenden Übergängen zuzuordnen, wurden quantenchemische Studien durchgeführt.

Aufgrund der Molekülgröße und der damit verbundenen großen Anzahl an möglichen Konformeren wurde eine auf Kraftfeldern basierende Konformationsanalyse durchgeführt. Die Lokalisierung aller Minima der Potentialhyperfläche (PES) kann durch systematische Suchalgorithmen sehr zeitaufwendig sein, da ein möglichst vollständiger Durchlauf gewährleistet werden muss. Deswegen wurde in dieser Arbeit die Zufallsuche mit der „*Monte-Carlo multiple minimum*“ (MCMM) Methode gewählt. Die von Ulam und von Neumann [70] eingeführte und nach Chang et al. [71] weiterentwickelte Methode ändert zufällig die internen Koordinaten beziehungsweise die Torsionswinkel der Startstruktur und generiert eine neue Struktur. Dieser „*Monte-Carlo*“ (MC) Schritt ermöglicht es, in kurzer Zeit in weit entfernt liegende Bereiche der Potentialhyperfläche zu gelangen, unabhängig von den vorliegenden Potentialbarrieren. Anschließend wird die Energie dieser Struktur minimiert. Liegt das ermittelte Energieminimum im vorgegebenen Bereich und ist diese Struktur bisher nicht ermittelt worden, wird der gesamte Prozess („*Monte-Carlo multiple minimum*“ MCMM) von der neuen Struktur ausgehend so lange wiederholt, bis eine definierte Anzahl von Zyklen erreicht wird.

Der globale MCMM-Ansatz wird mit dem lokalen „*large-scale low-mode*“ (LLMOD)-Ansatz kombiniert. Der „*low-mode*“-Ansatz (LMOD) analysiert unter Betrachtung der Normalschwingungen die natürlichen Bewegungen (z.B. „*flapping*“ in Cycloalkanen) des zu untersuchenden Moleküls [72]. Der Algorithmus beginnt mit den energieniedrigen Strukturen aus dem MCMM-Ansatz und erstellt einen Satz von Eigenvektoren und Eigenwerten der niedrigen Frequenzmoden. Bei dieser Vorgehensweise wird sich auf die Lokalisierung stationärer Punkte der Potentialhyperfläche beschränkt.

Aus chemischer Sicht gehen zwei Konformere (entsprechen zwei Minima auf der PES) über einen Übergangszustand ineinander über. Der Übergangszustand ist aus mathematischer Sicht ein Sattelpunkt erster Ordnung der Potentialhyperfläche. Die LMOD-Methode verändert die Normalmode geringfügig und eröffnet über einen Sattelpunkt den Zugang zu einem weiteren Minimum, oder Konformer [73]. Das Minimum entspricht dabei einer positiv definiten Hesse-Matrix, d.h. sämtliche Eigenwerte sind größer als Null. Ist die Hesse-Matrix indefinit und weist neben positiven Eigenwerten nur einen negativen Eigenwert auf, handelt es sich um einen Sattelpunkt 1. Ordnung. Die „*large-scale*“ Modifikation des LMOD-Ansatzes für große Moleküle bezieht sich nur implizit durch das Produkt aus einer Reihe von Eigenvektoren auf die Hess'sche Matrix, ohne die Matrix selber zu berechnen [72]. Die Struktur wird verändert, indem sich entlang eines Eigenvektors zur Hesse-Matrix um eine zufällige Strecke (1-10 Å) bewegt wird. Anschließend erfolgen die Energieminimierung der gestörten Struktur und die Wiederholung des gesamten Vorgangs ausgehend von der ungestörten Startstruktur.

Für Strukturen innerhalb eines 50 kJ mol⁻¹ Energiefensters werden die Berechnungen sowohl von dem LLMOD- als auch MCM-Modell mit schneller Molekülmechanik nachbearbeitet, um die Minimierung, Stereochemie und Redundanz zu prüfen. Jede so erhaltene Struktur wurde mit Hilfe von Møller-Plesset-Berechnungen zweiter Ordnung (MP2) unter Verwendung des 6-311++G(d,p) Basissatzes vollständig optimiert. Von den fünf stabilsten Konformationen wurden die relativen Energien anhand von Coupled Cluster Berechnungen mit Dreifachanregungskorrekturen CCSD(T) [74] auf einem umfassenden aug-cc-pVTZ („*augmented-correlation-consistent polarized valence-triple- ζ* “) Basissatz bestimmt.

Die vorhergesagten Rotationskonstanten der fünf stabilsten Konformere sind in Tabelle 3.6 gezeigt. Mit Hilfe dieser werden die Spektren berechnet und mit dem experimentell erhaltenen Spektrum verglichen. Eine detaillierte Auflistung der gemessenen Übergänge befindet sich im Anhang A6.2.

Tabelle 3.6: Ab initio Berechnungen (MP2/6-311++G(d,p)) der spektroskopischen Konstanten der fünf stabilsten Konformere von ϵ -Caprolacton

	S ⁵ Sessel	TW ⁶ Twist-Wanne	TS ⁷ Twist-Sessel	TS ³ Twist-Sessel	TW ⁵ Twist-Wanne
A / MHz ^[a]	3178,4	3018,9	2657,3	2748,2	3352,4
B / MHz	1935,1	2032,3	2430,6	2295,0	1851,7
C / MHz	1359,6	1522,4	1623,1	1575,8	1340,1
D_J / kHz	0,30	0,31	0,52	0,58	0,15
D_K / kHz	-1,06	-0,51	-0,54	-0,60	0,10
D_{JK} / kHz	2,49	1,20	0,47	0,78	0,72
d_1 / kHz	-0,078	-0,042	-0,13	-0,094	-0,011
d_2 / kHz	-0,0041	-0,0086	-0,024	-0,039	-0,0043
$ \mu_a $ / D ^[b]	4,56	4,09	2,81	2,71	4,93
$ \mu_b $ / D	0,61	1,12	0,64	1,14	0,64
$ \mu_c $ / D	1,55	2,06	0,47	0,34	0,09
$ \mu_{TOT} $ / D	4,86	4,72	2,92	2,95	4,98

^[a]Rotationskonstanten (A , B , C) und Zentrifugalverzerrungskonstanten (D_J , D_K , D_{JK} , d_1 , d_2) in der Watson S-Reduktion

^[b]elektrische Dipolmomentkomponenten (μ_α , $\alpha = a, b, c$. 1 D $\approx 3.336 \cdot 10^{-30}$ Cm)

Daraus lassen sich zwei Konformere identifizieren, eine mit der Sessel- und die andere mit der Twistwannenanordnung (siehe Abb. 3.11). Die Sesselkonformation von ϵ -Caprolacton wurde bereits 1987 von C. D. Cogley mikrowellen-spektroskopisch untersucht [75]. In dieser Analyse des 26,5-40,4 GHz-Bereiches wurde jedoch nicht die energetisch höhere und damit Signale niedrigerer Intensität erzeugende Twistwannenkonformation ermittelt. Die in dieser Arbeit experimentell bestimmten Molekülparameter sind in Tabelle 3.7 dargestellt.

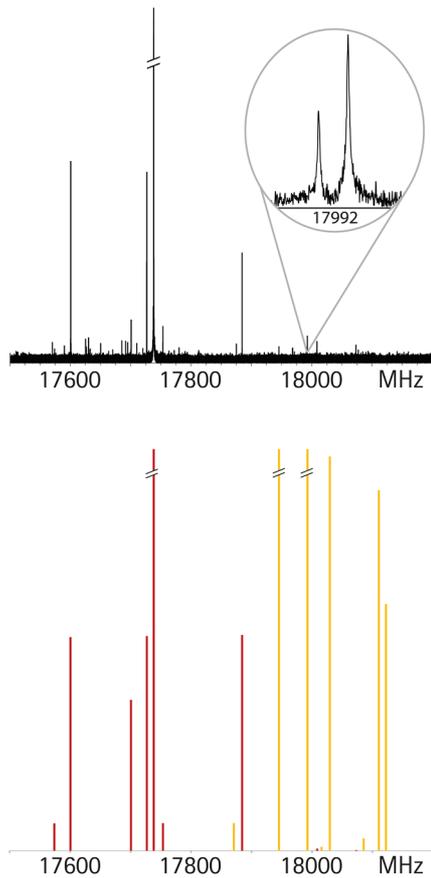


Abbildung 3.11: Experimentell bestimmtes (oben) und angepasstes (unten) Spektrum des Hauptkonformers (rot) sowie des zweiten Konformers (gelb) von ϵ -Caprolacton.

Für das Hauptkonformer wurden alle sieben ^{13}C -Isotopologe und ein ^{18}O -Isotopolog in natürlicher Häufigkeit (1,1% bzw. 0,2% [76]) gemessen und die Rotationskonstanten bestimmt (siehe Tab. 3.8). Für das zweite Konformer ist die Messung der Isotopologe intensitätsbedingt nicht möglich (siehe Intensitätsunterschiede in Abb. 3.11).

Tabelle 3.7: Experimentell bestimmte spektroskopische Konstanten der Konformere von ϵ -Caprolacton

	Konformer 1	Konformer 2	C. D. Cogley 1987
$A / \text{MHz}^{[a]}$	3201,298660(86)	3022,0866(25)	3201,25(5)
B / MHz	1920,553798(40)	2022,40662(55)	1920,51(5)
C / MHz	1348,768960(82)	1508,66893(42)	1348,73(5)
$D_J / \text{kHz}^{[b]}$	0,25053(55)	0,3326(34)	
D_K / kHz	-0,77745(55)	-0,774(16)	
D_{JK} / kHz	2,0498(13)	[0] ^[d]	
d_1 / kHz	-0,06473(14)	-0,0437(35)	
d_2 / kHz	-0,004930(47)	0,0024(20)	
$N^{[c]}$	43	20	60
σ / kHz	0,9	1,7	

^[a] Rotationskonstanten (A, B, C)

^[b] Watson S reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten ($D_J, D_K, D_{JK}, d_1, d_2$)

^[c] Anzahl der berücksichtigten Übergänge (N) und Standardabweichung (σ) der Berechnung

^[d] festgehalten auf Null

Tabelle 3.8: Rotationskonstanten der ^{13}C -Isotopologe und ^{18}O -Isotopologe

	$^{13}\text{C}(2)$	$^{13}\text{C}(3)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(5)$
$A / \text{MHz}^{[a]}$	3155,02790(96)	3166,41150(74)	3152,01340(99)	3192,94370(99)
B / MHz	1916,53703(14)	1916,11028(10)	1916,20985(14)	1893,04240(12)
C / MHz	1339,849179(58)	1343,233129(45)	1338,168982(62)	1333,695846(54)
$N^{[b]}$	8	8	8	8
σ / kHz	0,9	0,7	0,9	0,8

	$^{13}\text{C}(6)$	$^{13}\text{C}(7)$	$^{18}\text{O}(1)$
$A / \text{MHz}^{[a]}$	3185,54880(68)	3201,40240(42)	3144,8765(15)
B / MHz	1898,495630(10)	1908,797020(61)	1913,02187(23)
C / MHz	1336,152561(41)	1342,995827(25)	1335,041681(98)
$N^{[b]}$	8	8	8
σ / kHz	0,6	0,4	1,4

^[a] Rotationskonstanten (A, B, C)

^[b] Anzahl der berücksichtigten Übergänge (N) und Standardabweichung (σ) der Berechnung

Diskussion

Die genaue quantenchemische Untersuchung auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Level der fünf energieniedrigsten Konformere lokalisiert die S^5 -Anordnung als globales Minimum der Potentialhyperfläche. Das somit stabilste Konformer liegt $9,41 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch niedriger (ΔE) als die Twistwannenordnung TW^6 , gefolgt von den Twistesselkonformationen TS^7 ($19,96 \text{ kJ mol}^{-1}$) und TS^3 ($22,09 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie der Twistwannenkonformation TW^5 ($22,26 \text{ kJ mol}^{-1}$). Zur Illustration der Struktur und Energien siehe Abbildung 3.12 und Tabelle 3.9.

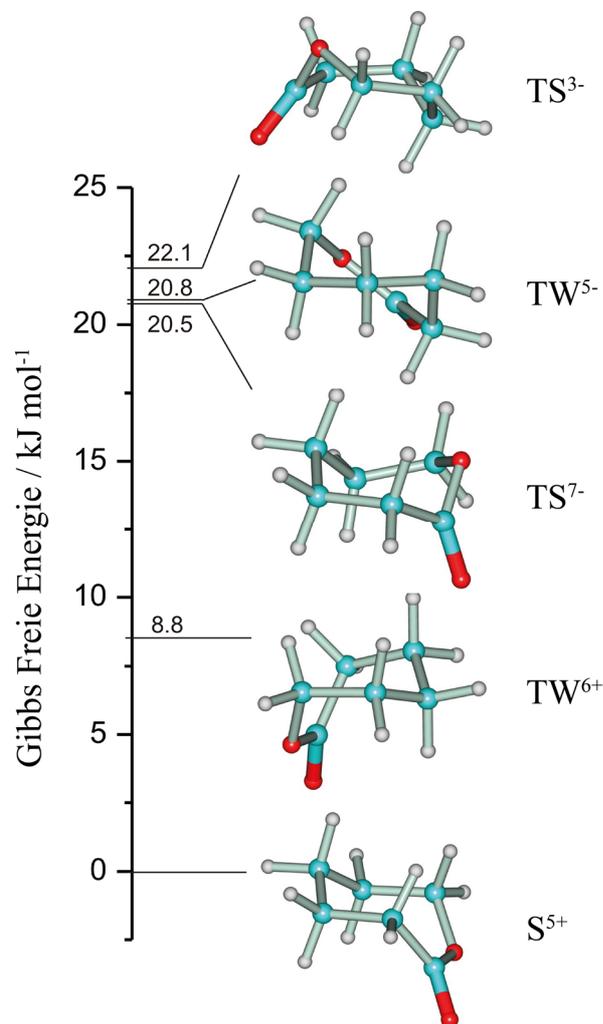


Abbildung 3.12: Die fünf stabilsten Konformere von ϵ -Caprolacton berechnet auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Niveau. [77]

Tabelle 3.9: Energien und Strukturbestimmung über den „mode of puckering“-Winkel Φ und der Grad der Faltung q der fünf stabilsten Konformere von ϵ -Caprolacton

	S ⁵ Sessel	TW ⁶ Twistwanne	TS ⁷ Twistsessel	TS ³ Twistsessel	TW ⁵ Twistwanne
$q_2 / \text{Å}$ ^[a]	0,486	1,162	0,598	0,594	0,880
$\Phi_2 / ^\circ$	126,8	18,4	195,7	244,5	42,5
$q_3 / \text{Å}$	0,650	0,028	0,664	0,656	0,380
$\Phi_3 / ^\circ$	101,1	209,7	241,0	145,1	192,0
Zusammensetzung	64,2% S ⁵⁺ +35,8% W ⁵⁻	99,9% TW ⁶⁺ +0,1% S ²⁺	55,2% TS ⁷⁻ +44,8% TW ⁷⁻	54,9% TS ³⁻ +45,1% TW ³⁻	84,3% TW ⁵⁻ +15,7% TS ⁵⁻
$\Delta E^{\text{MP2}} / \text{kJ mol}^{-1}$ ^[b]	0,0	9,08	17,24	20,38	22,84
$\Delta G^{\text{MP2}} / \text{kJ mol}^{-1}$	0,0	8,49	17,82	20,38	21,42
$\Delta E^{\text{CCSD(T)}} / \text{kJ mol}^{-1}$ ^[c]	0,0	9,41	19,96	22,09	22,26
$\Delta G^{\text{CCSD(T)}} / \text{kJ mol}^{-1}$	0,0	8,83	20,54	22,09	20,75

^[a] Strukturbestimmung mittels MP2/6-311++G(d,p)

^[b] Basissatz 6-311++G(d,p)

^[c] Basissatz aug-cc-pVTZ und Startstruktur mittels MP2

Durch den Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen konnten anhand der ermittelten Rotationskonstanten zwei Konformerpaare dem gemessenen Spektrum eindeutig zugeordnet werden, zum einen das im Energieminimum liegende S⁵⁺/S⁵⁻-Paar, zum anderen das TW⁶⁺/TW⁶⁻-Paar. Die wenngleich geringen Abweichungen der gemessenen und der berechneten Rotationskonstanten sind auf die unterschiedlichen Betrachtungen des Moleküls im Grundzustand und im Vergleich dazu in der Gleichgewichtskonfiguration zurückzuführen. Für das stabilste Konformer wurde mit Hilfe von einfacher Isotopensubstitution die effektive (r_0) und die Substitutionsstruktur (r_s) experimentell ermittelt. Die somit erhaltenen Bindungslängen korrespondieren mit den Bindungslängen der berechneten Gleichgewichtsstruktur r_e der S⁵⁺/S⁵⁻-Konformere (siehe Tab. 3.10). Ebenso weisen die Cremer-Pople-Koordinaten der effektiven Struktur ($q_2=0,475 \text{ Å}$, $\Phi_2=133,5^\circ$, $q_3=0,638 \text{ Å}$, $\Phi_3=103,5^\circ$) auf die S⁵⁺/S⁵⁻-Konformation hin.

Tabelle 3.10: Experimentell bestimmte effektive (r_0) und Substitutionsstruktur (r_s) sowie auf MP2 Niveau berechnete Gleichgewichtsstruktur (r_e) von ϵ -Caprolacton

	r_0	r_s	r_e
$r(\text{O}_1\text{-C}_2) / \text{\AA}$	1,360	1,333(22)	1,360
$r(\text{C}_2\text{-C}_3) / \text{\AA}$	1,517	1,538(29)	1,517
$r(\text{C}_3\text{-C}_4) / \text{\AA}$	1,540	1,523(10)	1,540
$r(\text{C}_4\text{-C}_5) / \text{\AA}$	1,529	1,535(10)	1,529
$r(\text{C}_5\text{-C}_6) / \text{\AA}$	1,529	1,525(15)	1,529
$r(\text{C}_6\text{-C}_7) / \text{\AA}$	1,525	1,530(8)	1,525
$r(\text{C}_7\text{-O}_1) / \text{\AA}$	1,432	1,429(14)	1,437
$r(\text{C}_2\text{-O}_8) / \text{\AA}$	1,210		1,210
$\angle(\text{O}_1\text{-C}_2\text{-C}_3) / ^\circ$	119,08(55)	119,1(15)	118,6
$\angle(\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4) / ^\circ$	113,87(25)	113,5(14)	112,6
$\angle(\text{C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5) / ^\circ$	113,62(32)	113,2(15)	113,4
$\angle(\text{C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6) / ^\circ$	114,45(41)	114,0(12)	114,2
$\angle(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7) / ^\circ$	115,17(59)	113,9(15)	114,4
$\angle(\text{C}_6\text{-C}_7\text{-O}_1) / ^\circ$	113,40(80) ^[a]	113,2(11)	113,3
$\angle(\text{C}_7\text{-O}_1\text{-C}_2) / ^\circ$	121,41(65) ^[a]	121,5(19)	120,9
$\angle(\text{C}_3\text{-C}_2\text{-O}_8) / ^\circ$	122,80(28) ^[a]	121,27(90)	122,8
$\tau(\text{O}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4) / ^\circ$	-64,4(19)	-65,5(44)	-70,4
$\tau(\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5) / ^\circ$	81,55(53)	81,1(47)	81,6
$\tau(\text{C}_3\text{-C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6) / ^\circ$	-59,05(13)	-60,6(10)	-58,6
$\tau(\text{C}_4\text{-C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7) / ^\circ$	57,47(15)	59,8(35)	59,4
$\tau(\text{C}_5\text{-C}_6\text{-C}_7\text{-O}_1) / ^\circ$	-81,8(13) ^[a]	-83,1(32)	-83,6
$\tau(\text{C}_6\text{-C}_7\text{-O}_1\text{-C}_2) / ^\circ$	70,9(10) ^[a]	71,9(44)	68,8
$\tau(\text{C}_7\text{-O}_1\text{-C}_2\text{-C}_3) / ^\circ$	-2,2(16) ^[a]	4,6(28)	1,5
$\tau(\text{C}_4\text{-C}_3\text{-C}_2\text{-O}_8) / ^\circ$	111,38(74)		108,2

^[a]abgeleitete Werte

In der stabilsten Konformation S^5 befindet sich die Estergruppe im trapezoiden, unter der Hauptebene liegenden Teil der Sesselkonformation. Diese Anordnung wird durch mehrere Effekte stabilisiert. Ein auftretender Effekt ist die Vermeidung von Destabilisierung aufgrund von ekliptischer CH_2CH_2 -Anordnung, wie sie zum Beispiel in S^1 , S^2 , S^3 und S^7 vorliegt. Zusätzlich werden die Eigenschaften der Estergruppe in der S^5 -Anordnung besonders berücksichtigt. Zum einen werden die Winkel COC (121°) und

OC(=O)C (119°) dem von dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom C(=O) favorisierten 120° -Winkel angenähert und somit die Ringspannung verringert. Zum anderen ermöglicht die fast planare Estergruppe eine erhöhte $p\pi(O) \rightarrow \pi^*(C=O)$ Elektronendelokalisation, die zur Kürzung der O1-C2-Bindung von 1,376 zu 1,260 Å und Streckung der C2=O-Bindung von 1,207 zu 1,210 Å führt. Die bestimmte Konformation S^5 ist das Resultat einer Superposition aus idealer Sessel- und Wannenförmigkeit. Diese Linearkombination aus 64,2 % S^{5+} und 35,8 % W^{5-} verringert den Winkel des über der Hauptebene liegenden dreieckigen Teiles und erhöht den Winkel des trapezoiden Teiles gegenüber der Ringebene.

Die Twistwannenkonformation TW^6 weicht nur geringfügig durch Linearkombination mit 0,1 % S^{2+} von der ungestörten TW^{6+} -Konformation ab. Die im kalten Jet und entsprechend $\Delta G > 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur ebenso nicht populiert vorliegenden, quantenchemisch erhaltenen Konformationen TS^7 und TS^3 werden gleichfalls durch Linearkombinationen gebildet. In der TS^7 -Konformation wird 55,2% TS^{7-} mit 44,8% TW^{7-} kombiniert und TS^3 besteht aus einer Kombination von 54,9% TS^{3-} und 45,1% TW^{3-} . Die energetischen Minima entsprechen also nicht den reinen theoretischen Geometrien.

Die in dieser Arbeit experimentell ermittelte Struktur der Sesselkonformation befindet sich in Übereinstimmung mit der von Cogley 1987 [75] gemessenen Struktur. Die damals bestimmten Rotationskonstanten wurden mit einer konsistenten Fehlertoleranz angegeben. Die neuen Rotationskonstanten sind um vier Größenordnungen genauer, und des Weiteren konnten die fünf Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt werden. Die technische Weiterentwicklung des FT-MW-Spektrometers ermöglicht nun auch die experimentelle Bestimmung des bisher nicht messbaren zweiten Konformers.

Werden die vor kurzem erschienenen theoretischen Berechnungen von Groenewald und Dillen (2011) [5] mit den hier vorgestellten Berechnungen verglichen, ist ersichtlich, dass zwar eine Übereinstimmung bei dem stabilsten Konformer vorliegt, jedoch das energetisch nächst höhere Konformer abweichend charakterisiert wird. Nach den Autoren liegt die W^5 -Konformation $10,42 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher als die S^5 -Konformation. Diese Berechnungen basieren auf einer Konformationssuche mit B3LYP/6-311+G(d,p) und einer Energieoptimierung auf dem CCSD(T)/6-311+G(d,p) Niveau. Im Vergleich dazu

stützen sich hier die Berechnungen der Potentialhyperfläche auf eine Kombination aus der „*Monte-Carlo multiple minimum*“ und der „*Large-scale low-mode*“ Methode. Die geometrische Nachbereitung erfolgt mit MP2/6-311++G(d,p) und die Energieoptimierung auf dem CCSD(T)/aug-cc-pVTZ Niveau. Diese Betrachtung resultiert in der leicht gestörten TW⁶-Konformation und wird in der Abweichung des Winkels Φ_2 von 115,72° (ausschließlich TW⁶) zu 118,4° (optimierte Struktur) deutlich. Diese optimierte Konformation ($\Phi_2 = 118,4^\circ$) ist deutlich von der W⁵-Konformation mit $\Phi_2 = 128,57^\circ$ zu unterscheiden.

Der Prototyp Cycloheptan weist lediglich die vier Grundkonformationen Sessel, Wanne sowie die korrespondierenden Twistformen auf. Wird ein Sauerstoffatom eingeführt wie zum Beispiel im Oxepan (für ein Kohlenstoff- und zwei Wasserstoffatome) oder Cycloheptanon (für zwei Wasserstoffatome), ändern sich die Symmetrieverhältnisse, und eine Vielzahl der Grundkonformationen müssen unterschieden werden. Bei den drei genannten Verbindungen liegt eine bestimmte Twistesselkonformation in dem Energieminimum der Sessel-/Twistesselpseudorotationslandschaft vor. Die Sesselkonformation(en) befinden sich aus den zuvor diskutierten Gründen ausschließlich im Energiemaximum. Im Vergleich dazu liegt das globale Energieminimum von ϵ -Caprolacton bei einer Sesselkonformation vor und ist auf die Stabilisierung durch Einfügen von zwei Heteroatomen zurückzuführen, die nicht nur die ekliptische Stellung von zwei Methylgruppen verhindern, sondern auch durch Elektronendelokalisierung die Sesselkonformation stabilisieren (siehe detaillierte Erläuterung oben). Übereinstimmend in den vier Molekülen liegen die Energieminima der Wannens-/Twistwannenpseudorotationslandschaft im Vergleich zu den globalen Energieminima nach quantenchemischen Berechnungen deutlich erhöht vor; im Cycloheptan um 13,51 kJ mol⁻¹ [64], im Oxepan um 12,89 kJ mol⁻¹ [64], im Cycloheptanon um 10,25 kJ mol⁻¹ [78] und im ϵ -Caprolacton um 9,41 kJ mol⁻¹. Dennoch war es aufgrund der hochempfindlichen Messmethode erstmals möglich die Twistwannenkonformation des ϵ -Caprolactons experimentell nachzuweisen.

3.3 Interne Rotation

Gegenüber der internen Beweglichkeit eines zyklischen Moleküls, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, besteht in einem offenkettigen Molekül die Möglichkeit, durch Rotation eines einzelnen Molekülteils um eine σ -Bindung eine konformelle Umwandlung zu bewirken. Diese interne Rotation erzeugt im Gegensatz zur Pseudorotation einen Drehimpuls um die Rotationsachse und wird durch die Veränderung eines Winkel im Molekül beschrieben.

Wird in einem Molekül mit den Atomen beziehungsweise den Atomgruppen A, B, C und D die Rotation von A (oder D) um die B-C-Bindung betrachtet, unterscheiden sich die Stellungen von A und D zueinander. Die resultierenden Konformere werden mit Hilfe des Torsionswinkels charakterisiert. Der Torsionswinkel beschreibt explizit die Lage der Flächen ABC und BCD zueinander (siehe Abb. 3.13). Nach IUPAC [79] erfolgt die Nomenklatur der Konformere anhand der Größe des Torsionswinkels, entsprechend Abbildung 3.13.

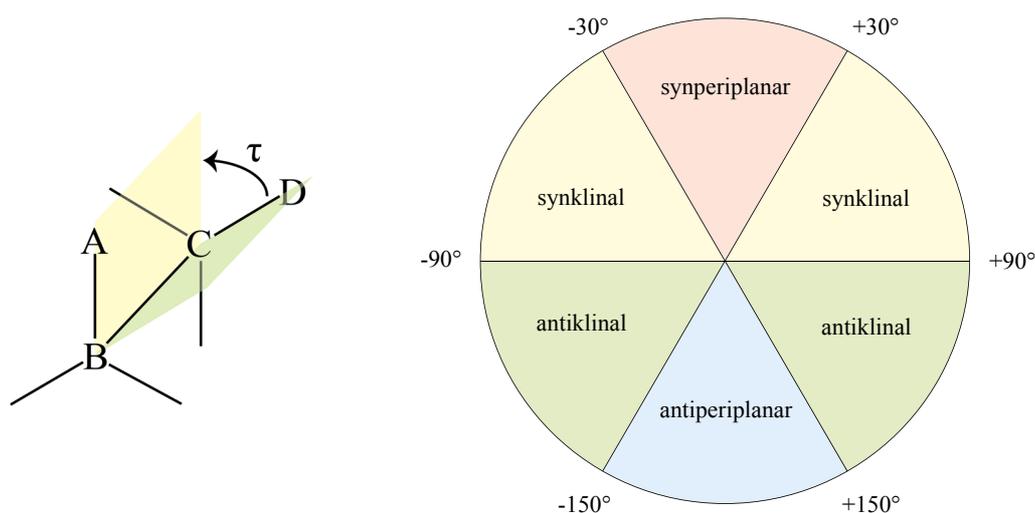


Abbildung 3.13: links: Torsionswinkel im ABH_2CH_2D Molekül; rechts: Nomenklatur der Konformere in Abhängigkeit vom Torsionswinkel.

Bei Betrachtung eines zweifach substituierten Ethanmoleküls ACH_2CH_2D ist ein Energieunterschied der verschiedenartigen Konformere zu beobachten. Bei einer 360° Rotation des Atom A um die C-C-Bindung werden drei energetische Minima, das global Minimum bei einer antiperiplanaren Anordnung und zwei weitere Minima bei synkli-

naler Anordnung, sowie bei antiklinaler und synperiplanarer Anordnung drei Maxima erhalten, wenn ausschließlich sterische Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind. Diese sterischen Wechselwirkungen können jedoch unter bestimmten Umständen von anderen Stabilisierungseffekten überlagert werden, sodass die synklinale Anordnung energetisch bevorzugt vorliegt. Nach Wolfe [80] wird diese begünstigte Anordnung seit 1972 als *gauche*-Effekt bezeichnet. Es werden im Allgemeinen zwei Erklärungen für dieses Phänomen angeführt. Das „*bent bond*“ Modell [81] beschreibt die geometrischen Änderungen der C-C-Bindung bei Einführung von stark elektronegativen Substituenten an der Position A und D, siehe Abbildung 3.14. Innerhalb der A-C- beziehungsweise C-D-Bindung liegt eine erhöhte Elektronendichte in der Nähe des Substituenten vor, und daraus folgt eine Biegung der Elektronendichte der C-C-Bindung in Richtung der Substituenten. In der synklinalen Anordnung werden die Elektronendichten in annäherungsweise gleiche Richtung gebogen, resultierend in einer guten Überlappung der Orbitale. Im Gegensatz dazu werden die Elektronendichten in der antiperiplanaren Anordnung in entgegengesetzte Richtung verzerrt, und eine geringere Überlappung sowie Destabilisierung dieser Anordnung sind die Folge.

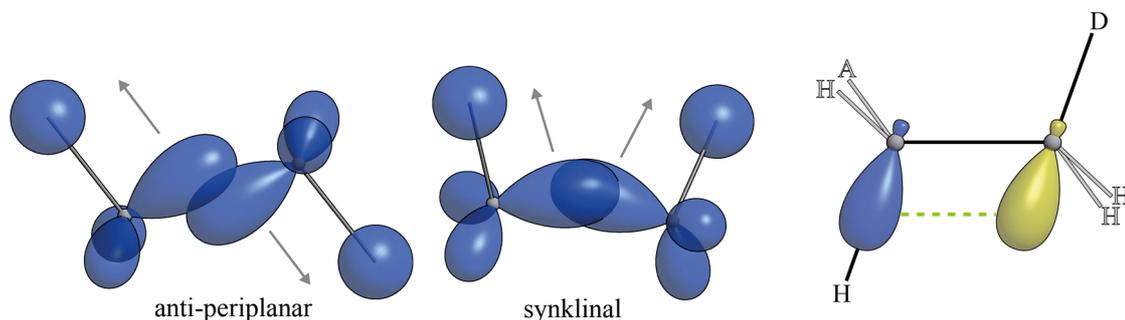


Abbildung 3.14: „*bent bond*“ Modell (links) und Hyperkonjugationsmodell (rechts) im $\text{ACH}_2\text{CH}_2\text{D}$ Molekül.

Das verbreitetere Hyperkonjugationsmodell basiert auf der Ladungsverschiebung zwischen der C-H-Bindung, die als Elektronendonator fungiert und der stark elektronenziehenden C-D σ^* -Orbitale. Diese Überlappung ist ausschließlich in der synklinalen Anordnung möglich, siehe Abbildung 3.14. In der antiperiplanaren Anordnung würde nur das C-A σ -Orbital im Vergleich zum C-H σ -Orbital als schlechterer Elektronendonator vorliegen und somit diese Anordnung weniger stabilisieren.

Im Folgenden werden zwei substituierte Ethanmoleküle, Bernsteinsäure und Succinonitril, bezüglich der durch interne Rotation möglichen Konformere und deren stabilisierende Effekte hin untersucht [82,83]. Sowohl das Succinonitril als auch die Bernsteinsäure können in der synklinalen als auch in der antiperiplanaren Anordnung vorliegen. Die antiperiplanare Anordnung weist aufgrund der C_{2h} -Symmetrie kein Dipolmoment ungleich Null auf und ist somit nicht mittels Mikrowellenspektroskopie nachweisbar. Während in Succinonitril nur zwei Anordnungen potentielle Minima darstellen (siehe Abb. 3.15), muss bei der Bernsteinsäure die Reorientierung der Carboxylgruppe und diesbezüglich eine große Anzahl von möglichen energieniedrigen Konformeren berücksichtigt werden.

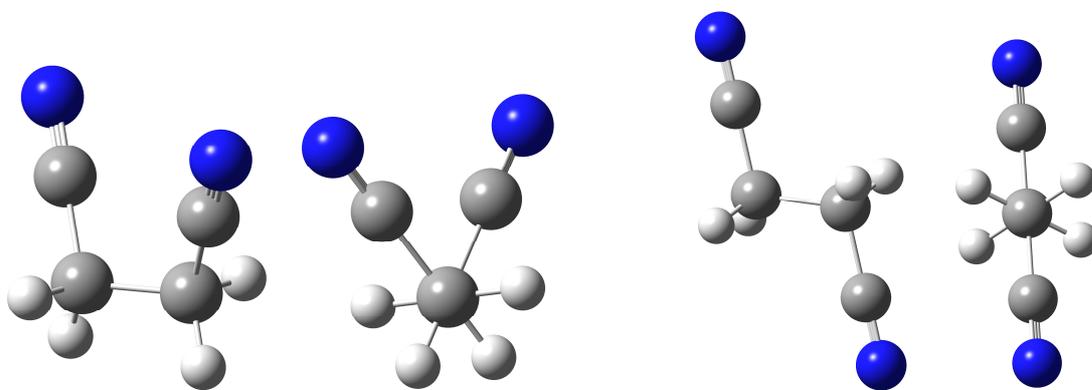


Abbildung 3.15: Synklinale (links) und antiperiplanare Anordnung (rechts) von Succinonitril.

Von besonderem Interesse ist Succinonitril, da es aufgrund der niedrigen Energiebarriere zwischen der synklinalen und antiperiplanaren Anordnung die Eigenschaften eines plastischen Kristalles (Rotation im Translationsgitter) aufweist und zusätzlich infolge der hohen Polarität (5,5 D) ein effizientes Lösungsmittel für eine Vielzahl von Salzen ist [13–16]. Des Weiteren ist die exakte Bestimmung der Rotationskonstanten ein wichtiger Schritt, um Succinonitril bei interstellaren Untersuchungen eindeutig zu identifizieren. Da sowohl Cyanopolyacetylen im interstellaren Raum als auch Propionitril C_3H_5N und Acetonitril C_2H_3N in heißen Molekülwolken gefunden wurden [84–87], ist das Vorliegen von Succinonitril zu vermuten, der Nachweis steht jedoch noch aus.

Die Analyse der Struktur von Bernsteinsäure kann wichtige Aufschlüsse über die Entstehung neuer Partikel in der Erdatmosphäre liefern. Die in der Troposphäre nachgewiesene Bernsteinsäure könnte mit Schwefelsäure (eine der wesentlichen Keimbilder

in der Atmosphäre) Wasserstoffbrückenbindungen der Form $C=O \cdots H-O-S$ bzw. $C-O-H \cdots O=S$ bilden [83]. Somit ist die genaue dreidimensionale Beschreibung des Moleküls wichtig, um die Position und Orientierung der intermolekularen Wechselwirkungen, die zur Dimerbildung führen, zu charakterisieren. Außerdem stellt Bernsteinsäure eine bedeutungsvolle Grundchemikalie dar: Verwendung als Tier- und Pflanzenwachstumsstimulator, als Zusatzstoff in Lebensmitteln, pharmazeutischen Produkten und Waschmitteln sowie als Rohstoff bei der Herstellung von Polyamiden, Polyestern und biologisch abbaubarer Plastiken [88,88–90]. Das US Energiedepartment hat daraufhin die Bernsteinsäure als eine der 10 wichtigsten biologisch basierenden Chemikalien mit hohem Forschungsbedarf einstuft [88–91].

Rotationsspektroskopische und ab initio Untersuchungen

Die quantenchemischen Untersuchungen von Succinonitril stützen die Annahme, dass aufgrund der Starrheit der Cyanogruppe lediglich zwei Konformationen als Energieminima in Betracht kommen. Die ab initio Berechnungen von Umar et al. [92] verdeutlichen den geringen Energieunterschied zwischen der antiperiplanaren und synklinalen Anordnung von 5,02 (B3LYP) / 5,61 (HF) / 1,97 (MP2) kJ mol^{-1} unter Verwendung des Basissatzes 6-311++G. Für die als globales Energieminimum vorhergesagte antiperiplanare Anordnung wurden auf dem B3LYP, MP2 und CCSD Niveau mit dem cc-pVTZ Basissatz die Rotations-, Zentrifugalverzerrungs- und Quadrupolkopplungskonstanten berechnet.

Die spektroskopische Untersuchung fand sowohl im cm- als auch im mm-Wellenlängenbereich statt. Für das mm-Rotationsspektrum von 48-72 GHz wurde Succinonitril auf 378 ± 5 K erhitzt und mit einem Trägergasdruck von ca. 30 kPa in das Spektrometer überführt. Somit konnten aus den 48 gemessenen Linien die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt werden (siehe Abb. 3.16 und Tab. 3.11).

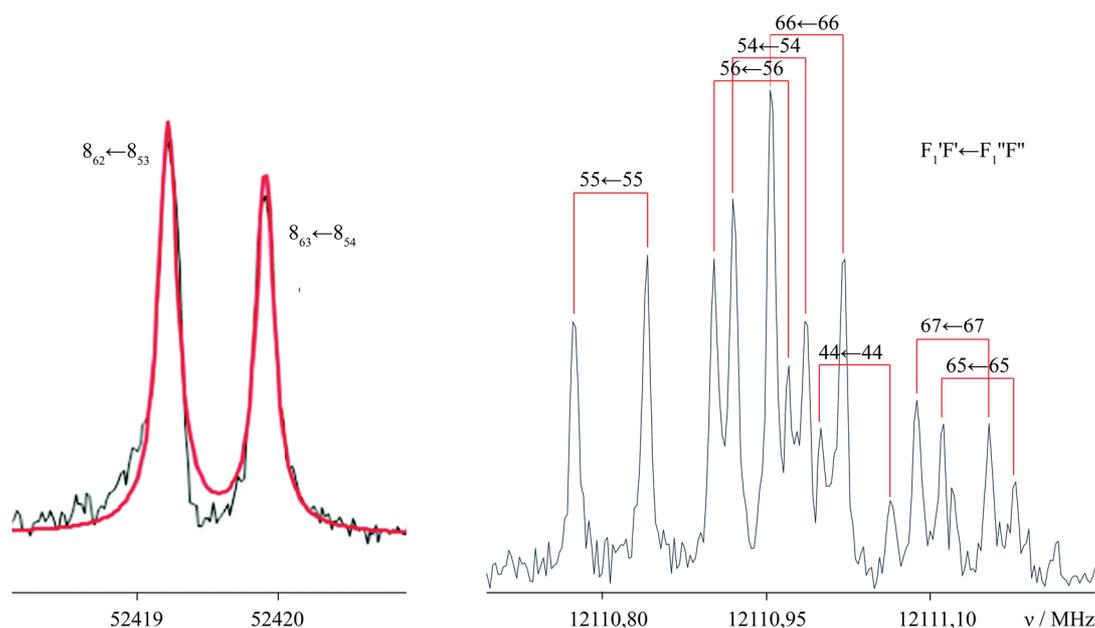


Abbildung 3.16: Spektrum von Succinonitril; links: im mm-Wellenlängenbereich, Rotationsübergänge: $8_{62}-8_{53}$ und $8_{63}-8_{54}$ (J_{KaKc}); rechts: Spektrum im cm-Wellenlängenbereich, Rotationsübergang $5_{23}-5_{14}$ (J_{KaKc}) mit $J+I_1=F_1$ und $F_1+I_2=F$. [93]

Tabelle 3.11: Spektroskopische Konstanten des Hauptisotopologs von Succinonitril

	Experiment	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	CCSD/ cc-pVTZ
A / MHz ^[a]	6918,113885(151)	7211,68	6755,80	6958,72
B / MHz	2376,262803(90)	2280,25	2422,64	2353,32
C / MHz	1896,993520(43)	1857,01	1915,87	1887,93
D_J / kHz	3,5175(10)	2,841	3,555	
D_{JK} / kHz	-26,8928(82)	-18,29	-24,97	
D_K / kHz	69,482(20)	57,64	59,28	
d_1 / kHz	-1,26678(57)	-1,060	-1,284	
d_2 / Hz	-74,55(18)	-47,81	-73,23	
N ^[b]	133			
χ_{aa} ^[c] / MHz	-0,068686(673)	-0,288	0,0128	-0,124
$(\chi_{bb} - \chi_{cc})$ / MHz	-3,52416(111)	-3,766	-3,349	-3,650
χ_{ab} / MHz	-2,852(97)	-3,379	-2,7194	-3,108
χ_{ac} / MHz	0,945(243)	1,158	0,8699	1,038
χ_{bc} / MHz	-1,117 (held)	-1,211	-1,0849	-1,117

^[a] Rotationskonstanten A , B , C ; Watson S reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2

^[b] Anzahl der gemessenen Übergänge (N)

^[c] Quadrupolkopplungskonstanten ^{14}N bezogen auf das Hauptträgheitsachsensystem

Tabelle 3.12: Experimentell ermittelte spektroskopische Konstanten^[a] der Isotopologe von Succinonitril

	^2H (anti-CN)	^2H (anti-H)	^{13}CH	^{13}CN	^{15}N
A / MHz ^[a]	6578,393(12)	6630,056(13)	6805,5094(47)	6916,0697(29)	6826,088(11)
B / MHz	2358,718(31)	2351,071(41)	2369,802(12)	2351,154(15)	2323,867(45)
C / MHz	1860,182(37)	1888,781(45)	1886,708(33)	1880,967(18)	1857,044(38)
D_J / kHz	4,096(92)	3,362(88)	3,503(22)	3,533(37)	3,410(74)
D_{JK} / kHz	-32,07(44)	-24,48(46)	-26,19(27)	-26,774(93)	-27,17(67)
D_K / kHz	69,456 ^[b]	61,85(73)	66,86(42)	69,456 ^[b]	69,23(87)
d_1 / kHz	-1,06(20)	-1,36(26)	-1,236(56)	-1,03(12)	-1,44(23)
d_2 / Hz	-74,1 ^[b]	-74,1 ^[b]	-58(26)	-74,1 ^[b]	-74,1 ^[b]

^[a] Rotationskonstanten A , B , C ; Watson S reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2

^[b] Festgehalten auf den Wert des Hauptisotopologs

Die ^{13}C - und ^{15}N -Isotopologe wurden in natürlich vorkommender Häufigkeit gemessen (siehe Tab. 3.12). Das deuteriumsubstituierte Isotopolog wurde aus einer Mischung von Succinonitril mit D_2O und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter Erwärmung hergestellt. Im FT-MW-Spektrometer wurde Succinonitril auf 368 ± 5 K erhitzt und mit ca. 100 kPa Trägergasdruck überführt. Es wurden 85 Linien im Bereich von 11-16 GHz gemessen (siehe Anhang A6.3). Infolge der erhöhten Auflösung konnte die charakteristische Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Quadrupolkopplung der zwei Stickstoffatome erfasst werden.

Zur Analyse des Spektrums von Bernsteinsäure wurde eine ausführliche Konformationsuntersuchung durchgeführt. Um sämtliche Reorientierungen der Carboxylgruppen zu lokalisieren, wurde zuerst eine schnelle Moleküldynamikmethode (MMFF) [94] und eine Kombination aus dem Monte-Carlo-Ansatz und dem „*large-scale low-mode*“ Ansatz, wie in Kapitel 3.2 näher erläutert, genutzt. Die anschließenden Optimierungen mittels MP2, B3LYP sowie M06-2X und jeweils dem 6-311++G(d,p) Basissatz wurden für die 16 energieniedrigsten Konformere, die sich innerhalb eines 50 kJ mol^{-1} Energiefensters befinden, durchgeführt (siehe Abb. 3.17).

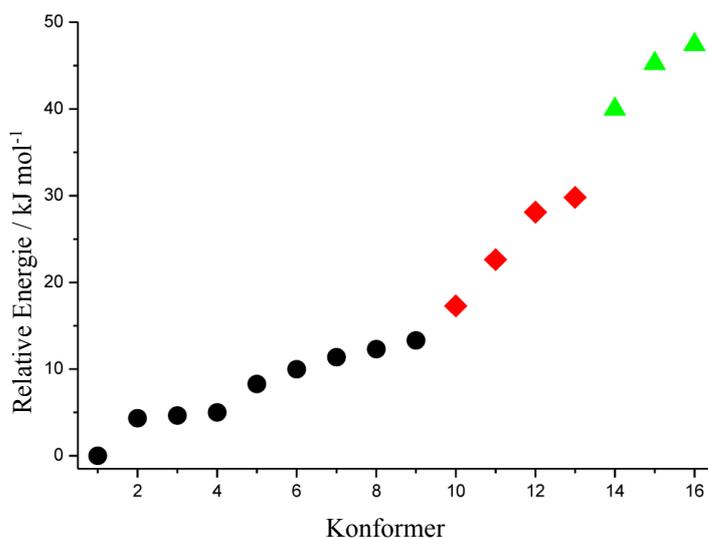


Abbildung 3.17: Berechnete Energie (MP2/6-311++G(d,p)) der 16 energieniedrigsten Konformere von Bernsteinsäure; Kreis: CC Konfiguration, Rhombus: CT- oder TC Konfiguration, Dreieck: TT-Konfiguration. [95]

Danach wurden die vier niedrigsten Konformere (siehe Abb. 3.18) auf MP2 Niveau mit dem größeren aug-cc-pVTZ Basissatz (siehe Tab. 3.13) und letztlich das energie-

Tabelle 3.13: Rotationskonstanten, Zentrifugalverzerrungskonstanten, Dipolmomentkonstanten und relative Energien der vier energieniedrigsten Konformere von Bernsteinsäure

	I		II		III		IV									
	MP2 6-311++G(d,p)	M06-2X B3LYP: aug-cc- pVTZ	MP2 6-311++G(d,p)	M06-2X B3LYP: aug-cc- pVTZ	MP2 6-311++G(d,p)	M06-2X B3LYP: aug-cc- pVTZ	MP2 6-311++G(d,p)	M06-2X B3LYP: aug-cc- pVTZ								
<i>A</i> / MHz	4245,5	4360,5	4334,0	4276,8	5493,7	5602,7	5542,4	5520,1	4057,5	4190,8	4183,6	4099,3	5211,3	5388,7	5311,7	5459,5
<i>B</i> / MHz	1229,0	1227,5	1145,0	1224,7	926,3	934,0	919,5	934,9	1284,1	1281,4	1195,6	1278,1	911,0	921,8	902,6	946,1
<i>C</i> / MHz	1202,0	1195,2	1141,0	1200,9	806,4	808,3	796,2	807,2	1239,7	1237,4	1176,7	1241,0	860,5	850,7	843,4	814,2
<i>D_J</i> / kHz	0,60	0,47	0,59	0,61	0,05	0,03	0,03	0,03	0,57	0,47	0,57	0,60	0,09	0,07	0,09	0,03
<i>D_K</i> / kHz	9,06	8,34	10,76	9,72	1,13	1,06	1,08	1,08	7,56	7,55	8,98	8,39	2,53	3,00	3,61	10,59
<i>D_{JK}</i> / kHz	-1,38	-1,67	-1,65	-1,76	0,25	0,17	0,18	0,18	-1,42	-1,68	-1,08	-1,70	1,74	1,03	2,06	1,64
<i>d_I</i> / Hz	-36,00	-33,60	-49,90	-38,45	-4,31	-4,37	-4,37	-4,51	-28,20	-23,70	-49,40	-35,28	12,50	10,40	17,4	-4,84
<i>d_S</i> / Hz	5,96	-1,63	-0,90	3,00	-10,90	-0,43	-0,42	-0,46	1,43	0,29	-1,84	0,97	-22,80	-15,40	-26,8	-0,27
$ \mu_a $ / D	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	2,0	1,9	1,9	0,7	0,9	0,9	1,0
$ \mu_b $ / D	1,5	1,8	1,8	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	2,0	1,7	2,0	2,2	1,7	2,2	2,2	2,5
$ \mu_c $ / D	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	1,7	1,4	0,8	1,0	0,2	0,2	0,0
$ \mu_{\text{rot}} $ / D	1,5	1,8	1,8	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	2,8	3,1	3,1	3,0	2,1	2,5	2,4	2,7
$\Delta E + ZPVE$ / kJ mol ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	4,6	2,3	0,1	3,4	5,0	5,4	6,1	5,8	8,3	8,5	5,8	10,1
ΔG / kJ mol ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	-2,6	3,6	0,8	5,9	5,7	6,2	6,3	6,1	5,7	3,5	12,9

drigste Konformer auf B3LYP, M06-2X und MP2 Niveaus mit dem aug-cc-pVTZ Basis-satz identifiziert.

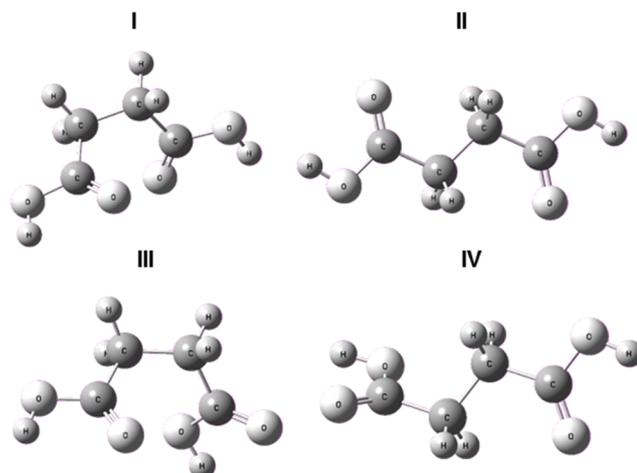


Abbildung 3.18: Die vier energieniedrigsten Konformere CpspC, CpapC, CpsaC, CsapC. [95]

Zur näheren Beschreibung der Konformere werden die Torsionswinkel H1-O2-C1-O1, O1-C1-C2-C3, C1-C2-C3-C4, C2-C3-C4-O3 und O3-C4-O4-H2 mit der Buchstabenkombination (C/T)(p/s/a)(s/a)(p/s/a)(C/T) festgelegt. C bzw. T entspricht der cis bzw. trans Orientierung der Carboxylgruppe. Die vier energieniedrigsten Konformere liegen jeweils mit cis Orientierung vor. Die weiteren Torsionswinkel werden beschrieben mit p für synperiplanar ($\sim 0^\circ$), s für synklinal ($\sim 60^\circ$) und a für antiperiplanar ($\sim 180^\circ$). Konformer II der in Abbildung 3.18 dargestellten vier Konformere weist kein Dipolmoment auf und zeigt folglich kein Spektrum. Das Konformer IV wird aufgrund der erhöhten Energie nicht signifikant populiert, und somit wurden Spektren hinsichtlich der Konformere I und III erwartet.

Das Rotationspektrum von Bernsteinsäure wurde im mm- und cm-Wellenlängenbereich gemessen. Zuerst wurde die Bernsteinsäure erhitzt (110-180 °C) und mit dem Trägergas (0,3 bar Argon bzw. 3 bar Neon) in die Expansionskammer überführt. Umfassende Erstuntersuchungen über einen großen spektralen Bereich wiesen eine unerwartet hohe Anzahl an Linien auf. Dieses Spektrum konnte zum großen Teil dem Bernsteinsäureanhydrid, welches aufgrund von Umlagerung unter Wasserabspaltung (siehe Abb. 3.19) entstanden ist, zugeordnet werden.

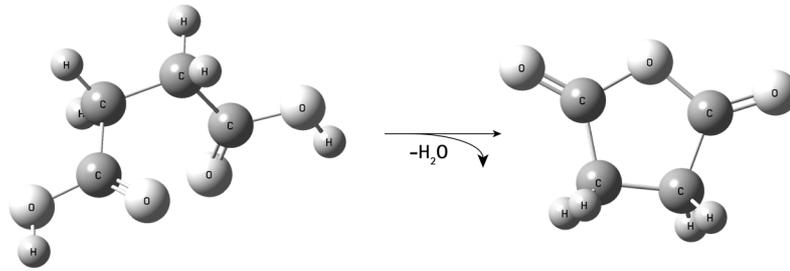


Abbildung 3.19: Umlagerung von Bernsteinsäure zu Bernsteinsäureanhydrid

In dem reduzierten Spektrum wurde anschließend Bernsteinsäure und jedes ^{13}C - sowie ein ^{16}O -Isotopolog nachgewiesen. Des Weiteren wurde die Bernsteinsäure mittels Nd:YAG Pikosekundenlaser verdampft, ohne den Zerfall der Bernsteinsäure zu bewirken (siehe Abb. 3.20). Auf diese Weise konnten das zweite ^{16}O - und das D(O)-Isotopolog (siehe Abb. 3.21) experimentell bestimmt werden.

Insgesamt wurden Übergänge mit $J=2-28$ aus dem ^bQ -Zweig ($J \leftarrow J$) und dem ^bR -Zweig gemessen (siehe Anhang A6.4). Es handelt sich ausschließlich um b -Typ Übergänge, Übergänge vom a - und c -Typ wurden nicht identifiziert. Die in Tabelle 3.14 für das Hauptisotopolog und in Tabelle 3.15 für alle anderen Isotopologe gezeigten Rotationskonstanten, sowie die S -reduzierten Zentrifugalverzerrungskonstanten nach Watson wurden ermittelt.

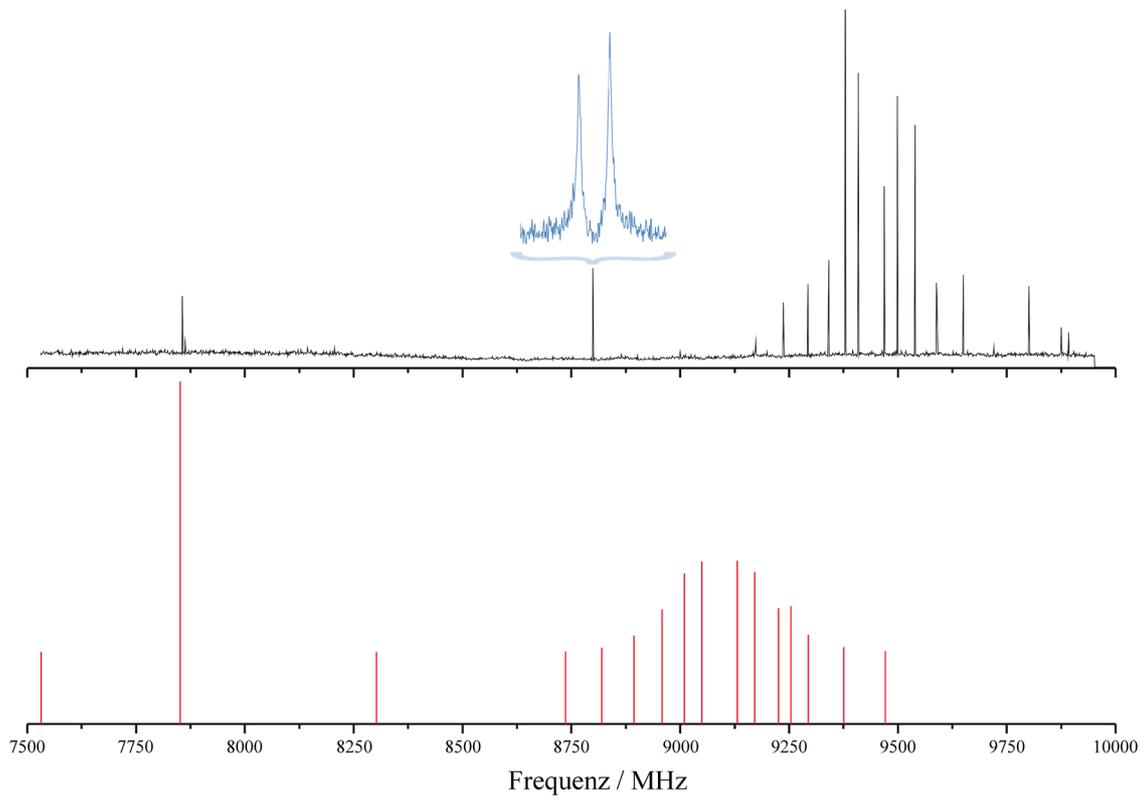


Abbildung 3.20: Gemessenes (unter Verwendung von Laserverdampfung) (oben) und aus MP2/6-311++G(d,p) Vorhersage simuliertes (unten) Spektrum von Bernsteinsäure, die Vergrößerung zeigt den Übergang $5_{15} \leftarrow 4_{04}$ ($J_{Ka, Kc}$). [95]

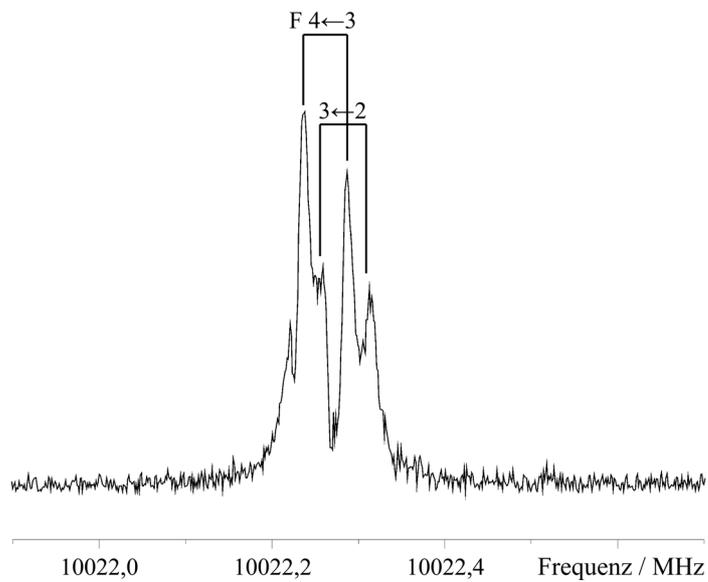


Abbildung 3.21: Spektrum des $^2\text{D}(\text{O})$ Isotopologes von Bernsteinsäure ($3_{13} \leftarrow 2_{02}$ Übergang). [95]

Tabelle 3.14: Experimentell bestimmte und ab initio spektroskopische Konstanten der Bernsteinsäure (Konformer I)

	Experiment	MP2 /6-311++G (d,p)	B3LYP /6-311++G (d,p)	M06-2X /6-311++G (d,p)	MP2 /cc- pVTZ	B3LYP /cc- pVTZ	M06-2X /cc- pVTZ	MP2 /aug-cc- pVTZ	B3LYP /aug-cc- pVTZ	M06-2X /aug-cc- pVTZ
A / MHz ^[a]	4331,32649(12)	4245,5	4334,0	4360,5	4299,4	4368,8	4371,8	4276,8	4349,5	4351,1
B / MHz	1194,975395(72)	1229,0	1145,0	1227,5	1223,0	1146,1	1226,1	1224,7	1144,8	1227,0
C / MHz	1174,979636(67)	1202,0	1141,0	1195,2	1198,9	1141,9	1196,9	1200,9	1142,0	1198,8
D_J / kHz	0,60057(61)	0,60	0,47	0,59	0,58	0,59	0,51	0,61	0,61	0,53
D_{JK} / kHz	-2,0175(21)	-1,38	-1,65	-1,67	-1,74	-1,69	-1,96	-1,77	-1,76	-2,01
D_K / kHz	10,2085(65)	9,06	10,76	8,34	9,66	10,89	9,11	9,73	11,14	9,37
d_1 / Hz	-45,75(34)	-36,00	-49,90	-33,60	-32,67	-51,00	-36,6	-38,45	-50,98	-38,08
d_2 / Hz	-6,2(16)	5,96	-1,63	-0,90	-2,85	-1,86	-1,15	3,00	-1,09	-0,62
$ \mu_a $ / D ^[b]	---	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$ \mu_b $ / D	---	1,5	1,8	1,8	1,5	1,7	1,7	1,7	1,8	1,8
$ \mu_c $ / D	---	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
N ^[c]	71									
rms / kHz	0,98									

^[a] Rotationskonstanten A , B , C ; Watson S reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2 .

^[b] Dipolmomentkomponenten μ_a , μ_b , μ_c .

^[c] Anzahl der gemessenen Übergänge (N) und rms Abweichung der Anpassungsrechnung.

Tabelle 3.15: Experimentell ermittelte spektroskopische Konstanten^[a] der Isotopologe von Bernsteinsäure

	¹³ C ₂ / ¹³ C ₃	¹³ C ₁ / ¹³ C ₄	¹⁸ O ₁ / ¹⁸ O ₃	¹⁸ O ₂ / ¹⁸ O ₄	D_1/D_2 ^[b]
A / MHz	4282,82506(66)	4330,05371(72)	4203,47341(201)	4311,49095(274)	4300,20361(107)
B / MHz	1193,43963(40)	1188,45630(52)	1181,19419(126)	1155,18376(132)	1167,72268(58)
C / MHz	1170,322984(265)	1168,768636(264)	1162,59252(91)	1137,57417(106)	1146,53209(60)
D_J / kHz	0,5913(54)	0,6003(78)	0,6081(178)	0,5689(188)	0,5771(52)
D_{JK} / kHz	-2,0127(315)	-2,048(36)	-1,832(87)	-2,042(90)	-2,148(39)
D_K / kHz	10,003(51)	10,232(48)	9,250(111)	10,426(113)	10,593(64)
d_1 / kHz	-0,04575 ^[c]	-0,04575 ^[c]	-0,04575 ^[c]	-0,04575 ^[c]	-0,03985(282)
d_2 / kHz	-0,000616 ^[c]	-0,000616 ^[c]	-0,000616 ^[c]	-0,000616 ^[c]	-0,000616 ^[c]

^[a] Rotationskonstanten A , B , C ; Watson S reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2 .

^[b] Quadrupolkopplungskonstanten $\chi_{aa} = -0.0728(207)$ MHz, $\chi_{bb} - \chi_{cc} = 0.0291(58)$ MHz.

^[c] Festgehalten auf dem Wert des Hauptisotopologs.

Diskussion

Werden die experimentell ermittelten Rotationskonstanten von Succinonitril mit den quantenchemischen Berechnungen für die synklinale Anordnung verglichen, zeigt sich eine Abweichung von 2,1 bis 4,2 % bei dem B3LYP-Niveau. Die auf dem MP2-Niveau erhaltenen Werte liegen deutlich näher und sind zur Zuordnung des Spektrums geeignet. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment wird auf dem CCSD-Niveau erhalten. Ebenso werden die Quadrupolkopplungskonstanten mit den zwei zuletzt genannten Methoden ausreichend beschrieben. Die Konstante χ_{aa} scheint schlecht bestimmt zu sein, aber χ_{aa} nimmt einen sehr kleinen Wert an, und die absolute Abweichung ist ähnlich der anderen Quadrupolkopplungskonstanten.

Die somit nachgewiesene synklinale Anordnung in der Gasphase fundiert das von Fernholt et al. [96] durchgeführte Experiment, bei dem mittels Gaselektronenbeugung bei 443 K eine Mischung aus 75 % antiperiplanarer und 25 % synklinaler Anordnung ermittelt wurde, aber damals eine mikrowellenspektroskopische Analyse erfolglos verlief. Die Infrarot- und Röntgenbeugungsdiffraktionsuntersuchungen [97,98] zeigen, dass unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur von 233 K ausschließlich die synklinale Anordnung vorliegt, während oberhalb dieser Temperatur beide Rotationsisomere in der flüssigen und festen Phase vorliegen.

Das aufgrund der C_{2h} -Symmetrie nicht detektierbare, antiperiplanare Rotationsisomer ist nach der Berechnung auf dem B3LYP/cc-pVTZ Niveau $4,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedriger in der Energie mit einer niedrigen Barriere der Umlagerung zur synklinalen Anordnung von $8,6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Nachdem alle möglichen Haupt- und Nebenisotopologe gemessen und die Rotationskonstanten bestimmt wurden, kann beruhend auf den Gleichungen von Kraitchman und mit den Programmen KRA/ EVAL von Kisiel die Substitutionsstruktur bestimmt werden (siehe Tab. 3.16 und Abb. 3.22). Die C-C als auch die C-N Bindungslängen und die zugehörigen Bindungswinkel entsprechen im Fehlerbereich den Bindungslängen und den Bindungswinkeln im Propionitril [99]. Die Bindungslänge der C-H-Bindung ist im Vergleich zu Propionitril länger und ähnelt eher der Bindungslänge von Propandinitril. Dies lässt sich auf die stärkere Acidität in Succinonitril und Propandinitril zurückführen.

Tabelle 3.16: Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (Grad) der Substitutionsstruktur von Succinonitril

	Experiment	B3LYP/ cc-pVTZ	MP2/ cc-pVTZ	CCSD/ cc-pVTZ	Elektronen- beugung ^[12]
H(9/7)-C(3/2)	1,1227(33)	1,0910	1,0890	1,0890	1,092(10)
H(10/8)-C(3/2)	1,1111(51)	1,0905	1,0889	1,0891	1,092(10)
C(3)-C(2)	1,5297(51)	1,5447	1,5357	1,5364	1,561(6)
C(3/2)-C(4/1)	1,4558(133)	1,4590	1,4596	1,4637	1,465(2)
C(4/1)-N(6/5)	1,1627(138)	1,1495	1,1704	1,1544	1,161
∠ H(9/7) C(3/2) C(2/3)	110,10(53)	108,69	109,25	109,14	
∠ H(9/7) C(3/2) H(10/8)	109,05(86)	107,33	107,88	107,86	
∠ H(10/8) C(3/2) C(2/3)	108,37(61)	110,17	110,16	110,38	
∠ H(10/8) C(3/2) C(4/1)	109,79(147)	108,94	109,00	108,76	
∠ C(3/2) C(2/3) C(1/4)	112,65(101)	113,24	111,77	112,32	110,4(5)
∠ C(3/2) C(4/1) N(6/5)	178,8	179,75	179,04	179,38	180
τ C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	65,94(230)	68,27	64,99	66,81	75(8)

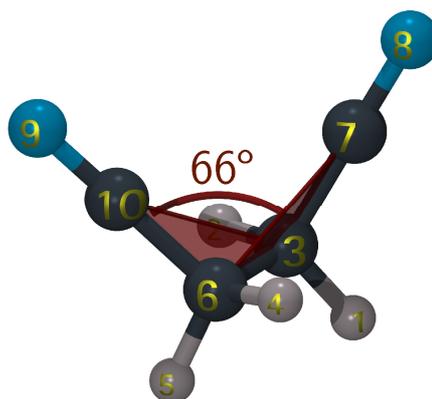


Abbildung 3.22: Substitutionsstruktur und Torsionswinkel von Succinonitril [93]

Bei der Bestimmung der Rotationsisomere der Bernsteinsäure ist bemerkenswert, dass keine der vier bestimmten energieniedrigen Anordnungen durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Die Wechselwirkung des Wasserstoffs der einen Carboxylgruppe mit dem Wasserstoff der anderen Carboxylgruppe würde Trans-Orientierungen der Carboxylgruppen voraussetzen, die jedoch signifikant höher in der Energie liegen. Die antiperiplanaren Anordnungen (II und IV) zeigen zwischen theoretisch vorhergesagt und experimentell erhaltenen Rotationskonstanten Abweichungen von 23-28 %. Kon-

former II ist aufgrund des fehlenden Dipolmoments nicht detektierbar. Dem gegenüber entspricht die Abweichung bei den synklinalen Anordnungen (I und III) 1-6 %. Anhand des Spektrums wurde Konformer I identifiziert, da sich eine Abweichung der berechneten und experimentell ermittelten Rotationskonstanten von 1,7-2,4 % zeigt, gegenüber einer Abweichung von 1,2-6,4 % bei dem Konformer III. Des Weiteren wurden wie beim Konformer I ausschließlich *b*-Typ Linien gemessen. Im Vergleich dazu sollten bei Konformer III auch *a*-Typ und *c*-Typ Linien vorliegen. Zudem liegt das Konformer III nach der MP2/aug-cc-pVTZ Berechnung 6 kJ mol^{-1} höher in der Energie und würde im kalten Strahl (ca. 2 K) wesentlich geringer populiert vorliegen. Es konnten alle Signale den Rotationsübergängen von Konformer I (inklusive dessen Isotopologe) zugeordnet werden, sodass ein signifikantes Vorhandensein von weiteren Konformeren mit Dipolmoment (III und IV) ausgeschlossen wird.

Im Gegensatz zur Gasphase, in welcher die Bernsteinsäure in synklinaler Anordnung vorliegt, ist im Festkörper die Anordnung um die C2-C3 Bindung antiperiplanar, dies zeigen die Neutronenbeugungs- und Röntgenbeugungsexperimente [100–102]. Vorteilhaft ist hierbei die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sowie C-H \cdots O Wechselwirkungen zwischen den Ketten. In der flüssigen, wässrigen Phase wurde Bernsteinsäure mittels NMR [103] untersucht und eine vorwiegend synklinale Anordnung identifiziert, obwohl Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Wasser andere Anordnungen erwarten lassen würden.

Zur absolut eindeutigen Bestimmung der Konformation in der Gasphase wurden alle ^{13}C - und ^{16}O -Isotopologe sowie das D(O)-Isotopolog gemessen und die Substitutionsstruktur (r_s) bestimmt. Ferner wurde die vibratorische, effektive Grundzustandsstruktur (r_0) mittels nichtlinearer Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate untersucht. Zum Vergleich wurde ebenfalls die Gleichgewichtsstruktur (r_e) auf MP2/aug-cc-pVTZ Niveau ermittelt und in Tabelle 3.17 dargestellt.

Die ab initio Struktur gleicht der vibratorischen, effektiven Grundzustandsstruktur sowohl in den Bindungslängen als auch in den Bindungswinkeln (siehe Abb. 3.23). Die größere Abweichung zu der Substitutionsstruktur ist auf die sehr nahe Lage der Atome C1 und C4 zur *b*-Achse zurückzuführen, da kleine Koordinaten in der Gegenwart von Nullpunktschwingungen die Positionsbestimmung erschweren. Die verschiedenen

Strukturbestimmungen belegen eindeutig, dass die Bernsteinsäure in der Konformation I vorliegt.

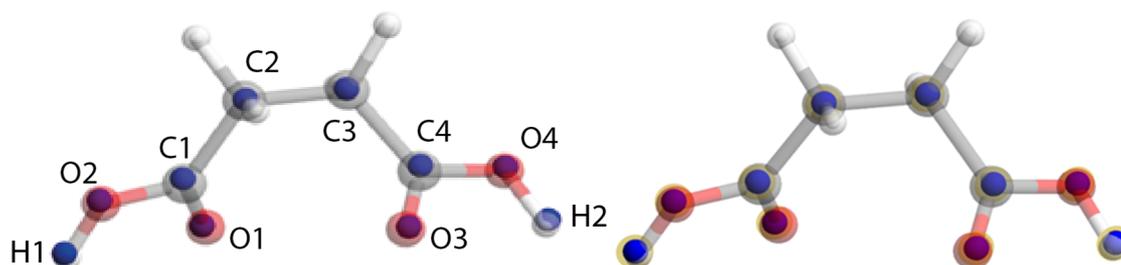


Abbildung 3.23: Substitutions- (r_s , links) und effektive (r_0 , rechts) Grundzustandsstruktur (blau, rot) überlagert mit der ab initio (r_e) Struktur (grau) von Bernsteinsäure. [95]

Tabelle 3.17: Bindungslängen (Å), Bindungs- und Torsionswinkel (Grad) der Substitutionstruktur (r_s), der vibratorischen, effektiven Grundzustandsstruktur (r_0) und der Gleichgewichtsstruktur mittels MP2/aug-cc-pVTZ (r_e) der Bernsteinsäure

Parameter	r_s	r_0	r_e
C(2)-C(3)	1,4947(80)	1,5220(87)	1,5135
C(3)-C(4)	1,4728(78)	1,5066(59)	1,5043
C(4)-O(3)	1,2355(93)	1,2014(32)	1,2092
C(4)-O(4)	1,3578(81)	1,3538(21)	1,3509
O(4)-H(2)	0,953(13)	0,9691(79)	0,9689
\angle C(1)-C(2)-C(3)	112,52(69)	111,93(14)	111,06
\angle C(2)-C(1)-O(1)	125,83(64)	125,38(30)	125,44
\angle O(1)-C(1)-O(2)	120,27(72)	123,12(45)	123,09
\angle C(1)-O(2)-H(1)	109,0(1,2)	106,04(74)	105,53
\angle C(2)-C(1)-O(2)	113,8(1,0)	111,55(30)	111,45
τ C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-70,19(1,4)	-67,76(11)	-67,06
τ O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	169,2(1,1)	169,34(27)	169,66
τ H(1)-O(2)-C(1)-C(2)	177,9(1,4)	179,18(33)	179,22

Ein wichtiges Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung ist die Bestimmung des oder der Torsionswinkel um den *gauche*-Effekt zu verifizieren. Im Vergleich zu Ethan mit einem Torsionswinkel von 60° weisen die 1,2-Ethanderivate ($\text{ACH}_2\text{CH}_2\text{D}$) einen veränderten Torsionswinkel auf. Je elektronegativer die Substituenten sind, desto größer wird der Torsionswinkel, z. B. ist der Torsionswinkel im 1,2-Diflourethan (71°) größer

als der Torsionswinkel im 1,2-Dichlorethan ($68,1^\circ$). Für Succinonitril wurde ein Torsionswinkel von $65,9(23)^\circ$ ermittelt. Dies spiegelt die Abstoßungskräfte des Pseudohalogenides wieder, die zur Vergrößerung des Ethanwinkels führen, aber in geringerem Maße als die Halogene (siehe Tab. 3.18). Der Torsionswinkel von Succinonitril ähnelt dem Torsionswinkel von 3-Fluorpropionitril. Wird allein ein Wasserstoffatom durch einer Cyanogruppe substituiert, gleicht der Torsionswinkel ($59,95^\circ$) dem von Ethan. Die Torsionswinkel C1-C2-C3-C4 sowie O1-C1-C4-O3 der Bernsteinsäure wurden auf die Werte $67,76(11)^\circ$ und $74,60(11)^\circ$ bestimmt. Der die synklinale Anordnung formende Torsionswinkel der Bernsteinsäure liegt somit zwischen dem Torsionswinkel für synklinales Succinonitril und 1,2-Dichlorethan.

Der *gauche*-Effekt in Bernsteinsäure sowie in 1,2-Difluorethan überwiegt die sterischen Wechselwirkungen, sodass die synklinale Anordnung energetisch bevorzugt vorliegt. Das Succinonitril verhält sich dem 1,2-Dichlorethan und 3-Fluorpropionitril ähnlich, indem neben der energieniedrigsten antiperiplanaren Anordnung auch die synklinale Anordnung in der Gasphase vorhanden ist.

Tabelle 3.18: Vergleich der Torsionswinkel der 1,2-Ethanderivate

Molekül	Torsionswinkel	ΔE (trans-gauche)
Propionitril [104]	$59,95(18)^\circ$	---
Succinonitril [82]	$65,9(23)^\circ$	$-1,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ [92]
3-Fluorpropionitril [105]	$65(2)^\circ$	$-2,34 \text{ kJ mol}^{-1}$ [105]
Bernsteinsäure [83]	$67,76(11)^\circ$	$4,6 \text{ kJ mol}^{-1}$
1,2-Dichlorethan [106]	$68,1(7)^\circ$	$-(5,94-4,85) \text{ kJ mol}^{-1}$ [107]
1,2-Difluorethan [108]	$71,0(3)^\circ$	$3,18-3,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ [107]

3.4 Zusammenspiel konformationsverändernder Beweglichkeiten

Das Zusammenspiel der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Beweglichkeiten, welche jeweils zu einer Konformationsänderung führen, zeigt sich bei der Betrachtung von (-)-Lupinin [109].

Lupinin gehört wie 1-Methyl-4-Piperidon (siehe Kapitel 3.1) der Stoffgruppe der Alkaloide an, d.h. es kommt natürlicher Weise z. B. in der Pflanze Lupine (*Lupinus luteus*) vor [110] und besitzt eine toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus [111].

Der strukturelle Aufbau besteht aus einem Chinolizidin-Grundgerüst analog Abbildung 3.24. In dieser kondensierten bicyclischen Verbindung sind die Cyclohexanringe über ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffbrückenatom verbunden. Jedes Ringsystem besitzt die Fähigkeit unabhängig von dem jeweils anderem Ringsystem eine Pseudorotation (siehe Kapitel 3.2) durchzuführen. Dementsprechend sind unterschiedliche Konformationen für einen einzelnen Ring und somit eine Vielzahl an Konformationen für die Kombination beider Ringe möglich.

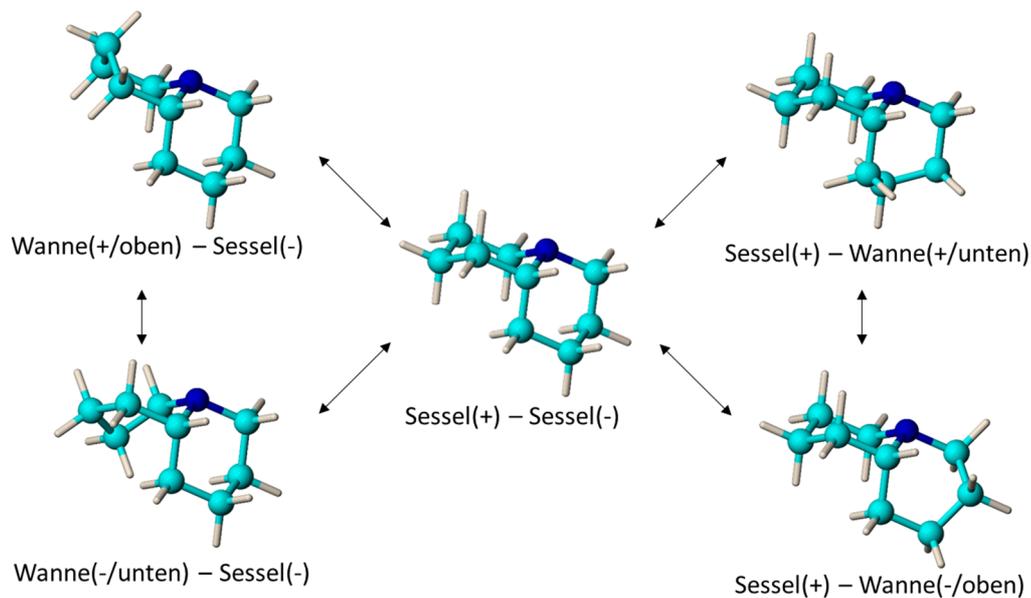


Abbildung 3.24: Einige mögliche Konformationen von Chinolizidin aufgrund von Pseudorotation.

Neben der partiellen Pseudorotation, bei welcher die einzelnen Ringe in unterschiedliche Konformationen resultieren, führt die Stickstoffinversion (siehe Kapitel 3.1) des Brückenatoms zu einer unterschiedlichen Stellung der Ringe zueinander (siehe Abb. 3.25).

Wird die Sessel-Sessel-Konformation betrachtet, können das am Kohlenstoffbrückenatom gebundene Wasserstoffatom und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in axialer Position vorliegen. Diese Anordnung wird der Bezeichnung „Trans“ zugeordnet. Liegen das am Kohlenstoffbrückenatom gebundene Wasserstoffatom in axialer Position und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in äquatorialer Position vor (bzw. in umgekehrter Abfolge), wird von einer „Cis“-Konformation gesprochen.

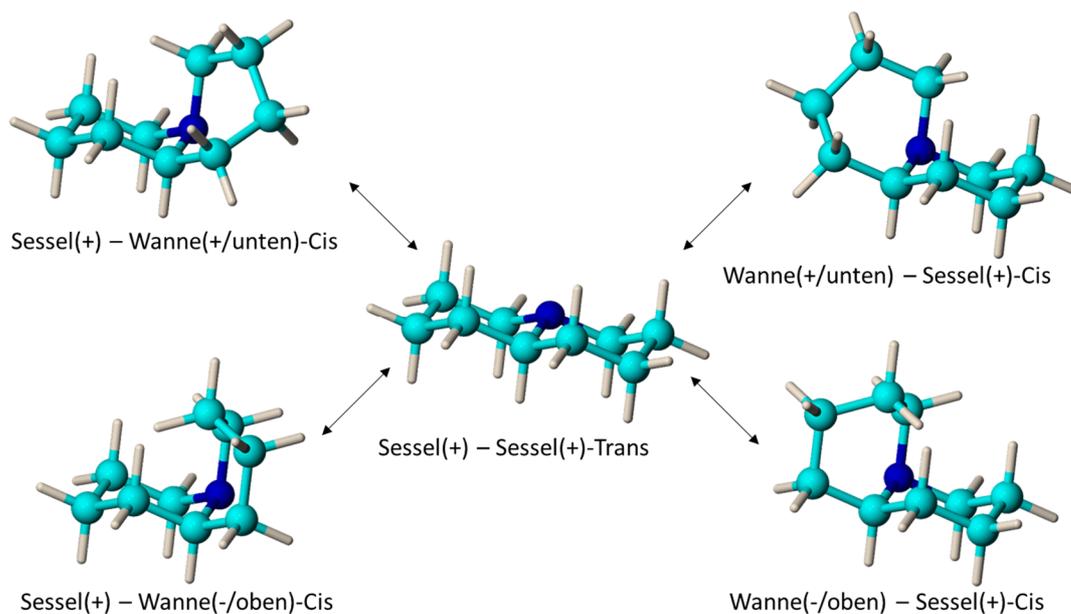


Abbildung 3.25: Einige mögliche Konformationen von Chinolizidin aufgrund von Stickstoffinversion.

Die Cis-Konformation besitzt im Gegensatz zur Trans-Konformation die Möglichkeit einer weiteren Beweglichkeit, die Ringinversion, d.h. die äquatoriale und axiale Anordnung können sich simultan in die entsprechend andere Anordnung umwandeln. Bei der Trans-Konformation ist die Ringinversion nicht möglich, da hierbei die Kohlenstoffatome des Ringes in die axiale Position der Wasserstoffatome wechseln müssten.

Im Lupinin ist an dem Chinolizidin-Grundgerüst das Wasserstoffatom des Nachbarkohlenstoffatoms des Kohlenstoffbrückenatoms durch eine Hydroxy-Methylgruppe (CH₂OH) substituiert. Hierdurch resultieren zwei Chiralitätszentren, welche mit R (Prioritätensequenz im Uhrzeigersinn) oder S (Prioritätensequenz gegen den Uhrzeigersinn) in Abbildung 3.26 gekennzeichnet sind. Folglich ist zwischen zwei Diastereomeren zu unterscheiden: Lupinin besitzt zwei gleiche Stereozentren, dagegen ist Epilupinin

durch zwei unterschiedliche Stereozentren charakterisiert. Jedes dieser Diastereomere liegt in zwei Enantiomeren (gekennzeichnet durch +/-) vor. Das im Folgenden untersuchte (-)-Lupinin weist zwei R-Stereozentren auf. Aufgrund der Einführung eines Substituenten sind die über die Ringinversion ineinander überführbare Cis-Strukturen nicht mehr identisch, d.h. die Anzahl der möglich Konformere erhöht sich.

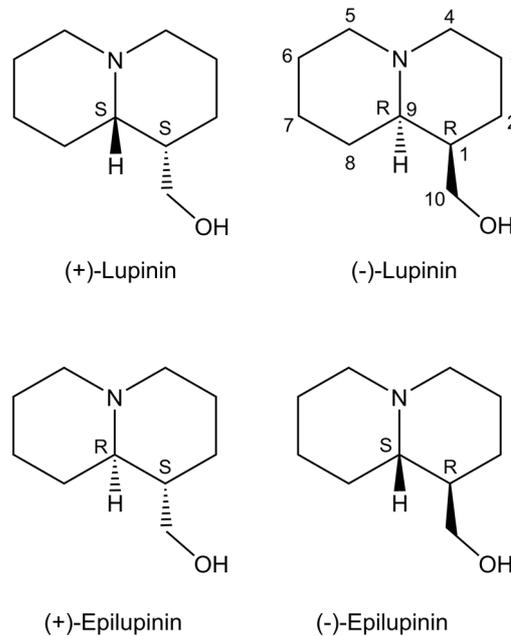


Abbildung 3.26: Diastereomere Lupinin und Epilupinin und dessen Enantiomere. [112]

Des Weiteren kann die substituierte Methylgruppe relativ zum Chinolizidin-Grundgerüst rotieren (siehe Abb. 3.27). Diese interne Rotation wird im Folgenden, analog zu Kapitel 3.3, durch den Torsionswinkel O-C10-C1-C2 (τ_2) beschrieben. Zusätzlich tritt eine weitere interne Rotation auf: die Hydroxylgruppe rotiert relativ zu der Methylgruppe mit einem Torsionswinkel H-O-C10-C1 (τ_1).

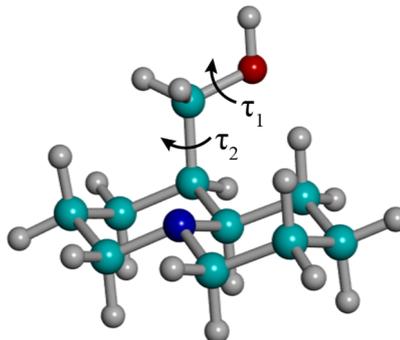


Abbildung 3.27: Darstellung der zwei internen Rotationsmöglichkeiten im (-)-Lupinin. [112]

Die Struktur von (-)-Lupinin und Epilupinin wurde im Festkörper mittels ^{13}C -NMR [113,114] und Röntgenkristallographie [110,115] untersucht. (-)-Lupinin liegt hierbei in der Sessel-Sessel-Konformation mit axial angeordneter Hydroxymethylgruppe (trans) vor. Es treten intermolekulare Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms eines Moleküls und der Hydroxygruppe eines weiteren Moleküls im Kristall auf. Ebenso verhält sich Epilupinin, mit Ausnahme der äquatorialen Anordnung der Hydroxy-Methylgruppe.

In der flüssigen Phase wurde eine IR-Strukturanalyse [116] durchgeführt, welche die im Festkörper beschriebene Struktur bestätigt, aber eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe feststellt. Diese Anordnung liegt zu 89% vor, 11% entsprechen einer „freien“-Hydroxylgruppe (ohne interne Wechselwirkungen) [116].

Im flüssigen Epilupinin ist eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms und des Wasserstoffatoms der Hydroxygruppe sterisch nicht möglich.

Rotationsspektroskopische und ab initio Untersuchungen

Die quantenchemische Untersuchung der Konformationen erfolgt zuerst unter Verwendung des Programms MacroModel [117], welches eine Kombination aus der „Monte-Carlo“-Methode und dem „large-scale low-mode“-Ansatz kombiniert (siehe Kapitel 3.2). Aus den daraus resultierenden hunderten von möglichen Strukturen werden im Anschluss die 57 Strukturen selektiert, die sich in einem relativen Energiefenster von 50 kJ mol^{-1} befinden. Diese werden mit der DFT-Methode M06-2X und der ab initio Methode MP2 jeweils mit dem 6-311++G(d,p)-Basissatz strukturell optimiert (siehe Abb. 3.28).

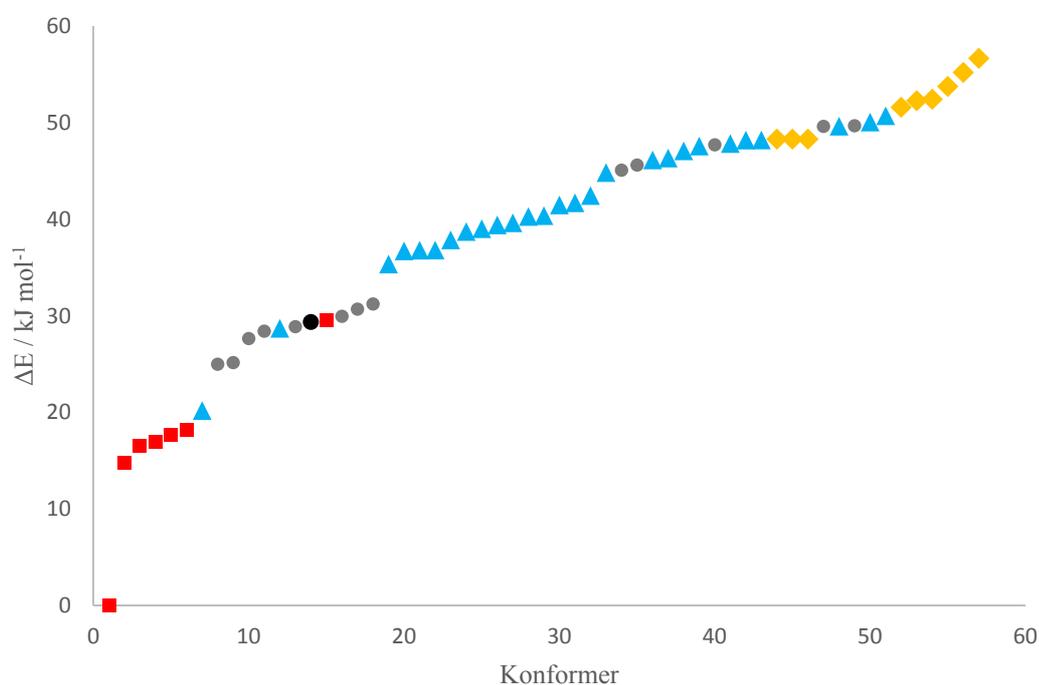


Abbildung 3.28: Berechnete Energie (MP2/6-311++G(d,p)) der energieniedrigsten Konformere von (-)-Lupinin im Energiefenster von 50 kJ mol^{-1} ; Sessel-Sessel-Trans-Konfiguration (rot), Sessel-Twistwanne-Trans-Konfiguration (blau), Sessel-Sessel-Cis-Konfiguration (grau), Sessel-Wanne-Trans-Konfiguration (schwarz), Sessel-Twistwanne-Cis-Konfiguration (gelb).

Neben den Energien werden Strukturparameter (Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten) sowie elektrische Eigenschaften (Kernquadrupolkonstanten und elektrische Dipolmomentskomponenten) theoretisch erfasst (siehe Tabelle 3.19).

Aus den berechneten Rotationskonstanten wird die theoretische Lage der Übergänge vorhergesagt. Besonders zu beachten sind hierbei die *c*-Typ-Übergänge, da das Dipolmoment für das energieniedrigste Konformer in *c*-Richtung größer ist als in *a*- oder *b*-Richtung. Die kommerziell erhältliche Substanz (Maybridge, >98%) wurde ohne weitere Aufarbeitung in der heizbare Düse auf ca. 90 °C erhitzt (Schmelzpunkt 70-80 °C) und mit dem Trägergas (Argon) bei ~3 bar in das Schmalbandspektrometer (COBRA) injiziert. Zunächst wurde in der Frequenzregion um 15 GHz das Spektrum aufgenommen (siehe Abb. 3.29) und erste Signale vom *c*-Typ zugeordnet. Anschließend konnten 92 Übergänge mit $J=5-12$ vom *a*-, *b*- und *c*-Typ den Rotationskonstanten zugewiesen werden. Aufgrund des ^{14}N -Isotopologes mit dem Kernspin $I=1$ erfolgt eine Kernquadrupolkopplung mit dem Gesamtdrehimpuls, welche zur Aufspaltung der Signale führt. Diese molekülspezifische Hyperfeinaufspaltung von weniger als 200 kHz in drei Signale ist charakteristisch und meist leicht von der Doppleraufspaltung zu unterscheiden (siehe Abb. 3.29).

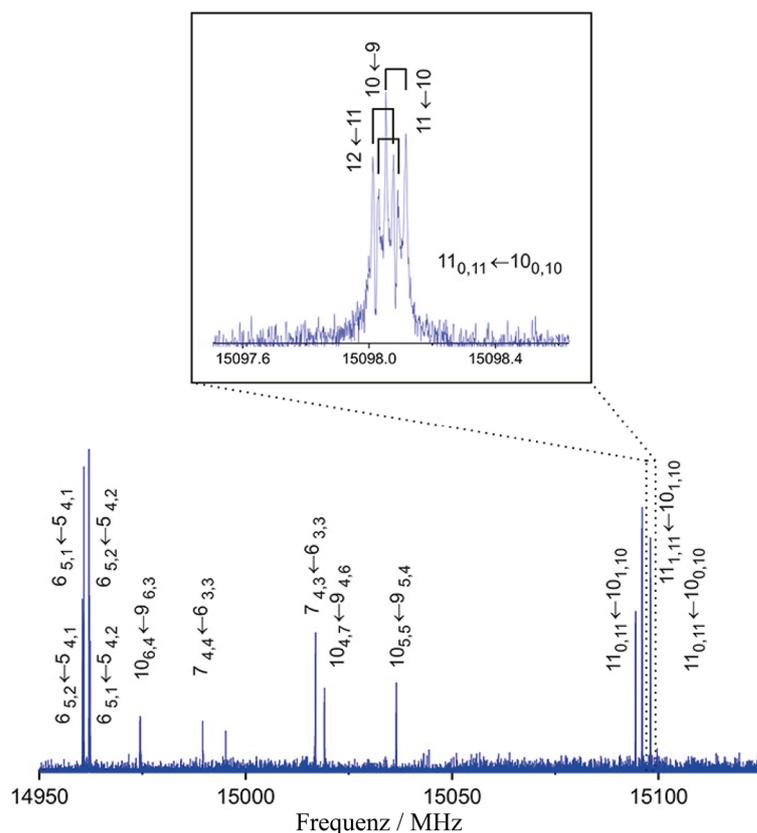


Abbildung 3.29: Gemessenes Spektrum (J_{K_a, K_c}) von (-)-Lupinin, die Vergrößerung zeigt die ^{14}N -Kernquadrupolaufspaltung des Übergangs $11_{0,11} \leftarrow 10_{0,10}$ mit $F=I+J$. [112]

Tabelle 3.19: *Ab initio* (MP2) und DFT (M06-2X) Berechnungen mit 6-311++G(d,p)-Basissatz der stabilsten Konformationen von (-)-Lupinin.

	Sessel-Sessel- <i>Trans-sp-s</i>	Sessel-Sessel- <i>Trans-ap-ap</i>	Sessel-Sessel- <i>Trans-ap-s⁺</i>	Sessel-Sessel- <i>Trans-s⁺-ap</i>	Sessel-Sessel- <i>Trans-s⁺-s⁺</i>	Sessel-Sessel- <i>Trans-s⁺-s⁺</i>	Sessel-Sessel- <i>Twist-s⁺-s⁺</i>	Sessel-Sessel- <i>Cis-s⁺-s⁺</i>
A^a / MHz	1425,8/1422,5	1503,3/1504,9	1213,0/1212,9	1485,9/1490,0	1485,1/1492,4	1208,7/1209,1	1388,1/1383,4	1246,6/1245,1
B / MHz	815,1/815,7	719,2/720,6	869,6/871,7	720,3/721,8	718,1/719,6	869,7/872,8	878,9/880,0	827,6/834,7
C / MHz	677,1/672,2	559,9/560,6	583,0/583,0	559,6/561,2	556,6/560,0	585,0/584,3	721,0/718,5	586,7/586,0
Δ_I / kHz	0,023/0,024	0,018/0,018	0,028/0,026	0,018/0,017	0,019/0,019	0,027/0,026	0,028/0,029	0,045/0,047
Δ_{IK} / kHz	0,065/0,068	0,071/0,077	0,045/0,040	0,066/0,059	0,082/0,086	0,043/0,045	0,051/0,052	-0,10/-0,11
Δ_K / kHz	0,0022/0,0014	0,094/0,085	-0,014/-0,010	0,10/0,093	0,094/0,079	-0,011/-0,013	0,0059/0,012	0,13/0,13
δ_I / kHz	0,0027/0,0028	0,0001/-0,0002	0,0063/0,0058	0,0002/0,0002	-0,0003/-0,0006	0,0057/0,0050	0,0030/0,0032	0,017/0,017
δ_K / kHz	0,020/0,020	0,074/0,077	0,062/0,057	0,071/0,067	0,081/0,083	0,059/0,061	0,023/0,021	0,034/0,033
χ_{aa} / MHz	2,0/2,2	2,1/2,2	2,1/2,3	2,0/2,2	2,0/2,2	2,1/2,3	2,3/2,5	1,9/2,2
χ_{bb} / MHz	1,1/1,1	1,7/1,8	1,6/1,7	1,7/1,8	1,7/1,8	1,5/1,6	0,2/0,2	1,7/1,8
χ_{cc} / MHz	-3,1/-3,4	-3,8/-4,0	-3,7/-4,0	-3,7/-4,0	-3,7/-4,0	-3,6/-4,0	-2,5/-2,8	-3,6/-3,9
$ \mu_{aI} $ / D	1,3/1,4	1,1/1,1	0,26/0,21	1,4/1,4	1,3/1,2	0,66/0,68	0,96/1,0	0,33/0,31
$ \mu_{bI} $ / D	1,1/1,1	0,50/0,49	0,85/0,81	1,7/1,6	0,46/0,46	1,2/1,1	1,4/1,4	1,2/1,2
$ \mu_{cI} $ / D	2,4/2,3	0,65/0,64	0,83/0,83	0,44/0,46	1,6/1,7	1,4/1,5	2,2/2,2	0,20/0,08
$ \mu_{TOT} $ / D	2,9/2,9	1,4/1,3	1,2/1,2	2,2/2,2	2,1/2,1	2,0/2,0	2,8/2,8	1,3/1,3
τ_1^b / °	27,8	-176,7	-179,7	74,4	-64,9	63,4	34,4	61,3
τ_2 / °	-52,8	-171,8	89,1	-173,6	-173,6	85,1	-60,7	51,9
ΔE^c / kJ mol ⁻¹	0,0/0,0	14,8/14,6	16,5/15,7	17,0/16,0	17,7/16,1	18,2/16,6	20,4/20,2	22,0/25,0
ΔE_{ZPE} / kJ mol ⁻¹	0,0/0,0	17,0/12,1	13,5/12,5	14,7/14,1	15,1/13,5	15,9/13,3	21,0/20,2	23,1/18,8
ΔG / kJ mol ⁻¹	0,0/0,0	10,4/10,4	11,5/11,1	12,2/13,0	13,3/11,6	13,6/11,8	21,2/20,4	21,7/17,3

^aRotationskonstanten (A, B, C); Watson's A-reduzierte Zentrifugalverzerrungskonstanten ($\Delta_I, \Delta_{IK}, \Delta_K, \delta_I, \delta_K$); Kernquadrupolkonstanten ($\chi_{aI}, \alpha, \beta = a, b, c$) und elektrische Dipolmomentkomponenten ($\mu_a, \alpha = a, b, c$). $1 \text{ D} \approx 3,336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ im Hauptträgheitsachsensystem.

^bTorsionswinkel τ_1 (H-O-C10-C1), τ_2 (O-C10-C1-C9).

^cRelative Energien (zero-point-energy corrected) und Gibbs freie Energie bei 298,15 K und 1 atm.

Diskussion

Ebenso wie in der festen und flüssigen Phase liegen die energieniedrigsten Konformere in der Gasphase nach den theoretischen Vorhersagen sowohl mittels MP2- als auch mit der M06-2X-Methode in einer Sessel-Sessel-Konformation vor. Die energieniedrigste nicht Sessel-Sessel-Konformation weist eine um ca. 20 kJ mol⁻¹ erhöhte Twist-Wannen-Anordnung (siehe Abb. 3.30) auf. Dementsprechend liegt bei den niedrigen Temperaturen der Überschallexpansion diese Konformation nicht populiert vor.

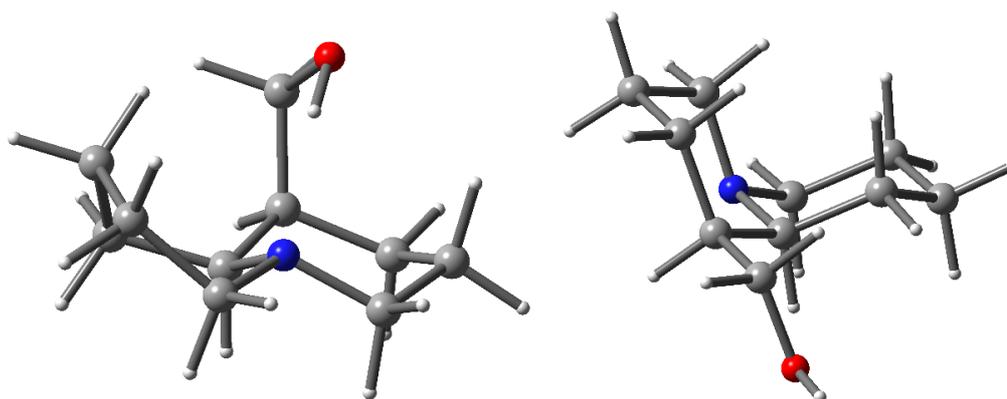


Abbildung 3.30: Energieniedrigste Sessel-Twistwannen-Trans-Anordnung (links) und Sessel-Sessel-Cis-Anordnung (rechts) von Lupinin.

Des Weiteren deuten die Untersuchungen des Chinolizidin-Grundgerüsts auf eine bevorzugte Trans-Anordnung, d.h. das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms liegt in axialer Position vor. Die energieniedrigste Cis-Anordnung (siehe Abb. 3.30) liegt ca. 22 kJ mol⁻¹ über der stabileren Trans-Anordnung. Folglich befinden sich die stabilsten Konformere in Sessel-Sessel-Trans-Anordnung und unterscheiden sich in der Lage der Hydroxy-Methylgruppe, definiert durch die Winkel $\tau_1(\text{H-O-C10-C1})$ und $\tau_2(\text{O-C10-C1-C9})$ mit den Bezeichnungen synperiplanar (sp), synklinal (s), antyklinal (a) und antiperiplanar (ap). Die fünf stabilsten Konformere von (-)-Lupinin sind in Abbildung 3.31 gezeigt.

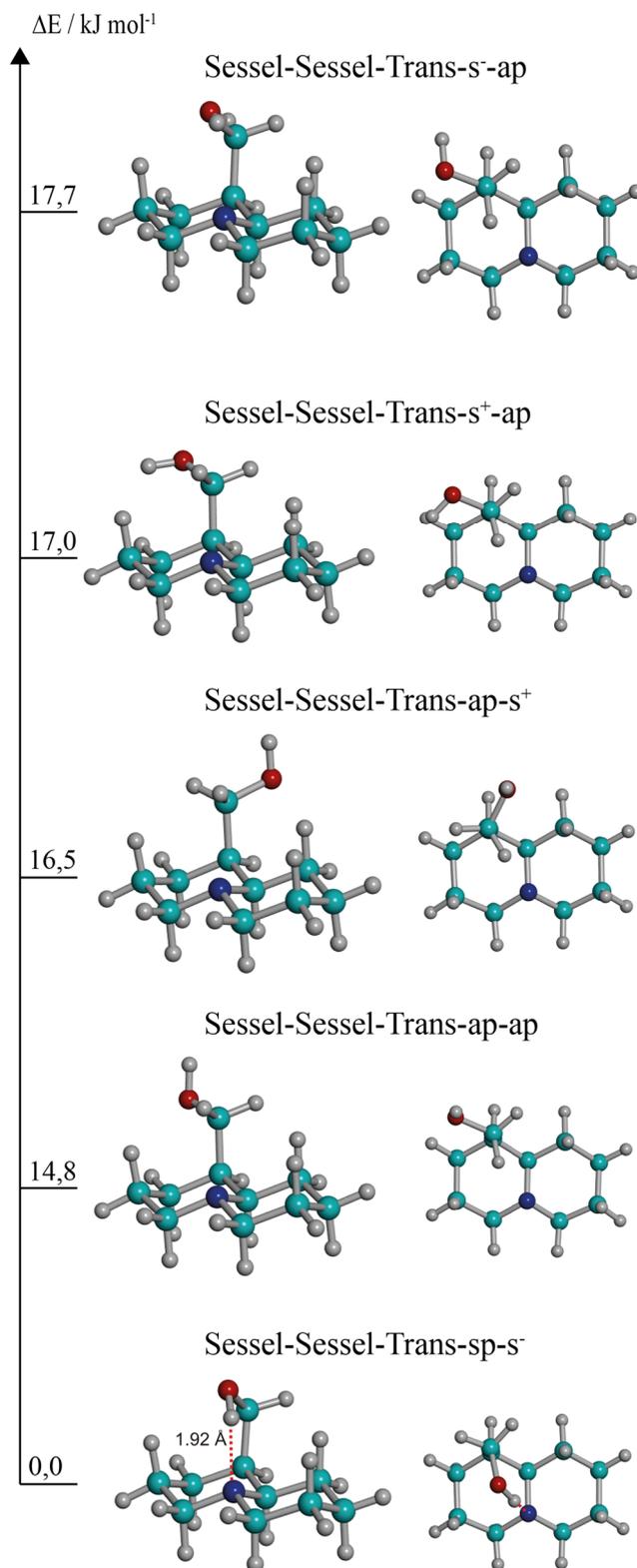


Abbildung 3.31: Berechnete Molekülstruktur (MP2/6-311++G(d,p)) der fünf energieniedrigsten Konformere von (-)-Lupinin in der perspektivische Ansicht (links) und der Aufsicht (rechts). [112]

Die Auswertung der experimentell ermittelten Spektren ergibt die in Tabelle 3.20 gezeigten Rotations-, Zentrifugalverzerrungs- und Kernquadrupolkopplungskonstanten.

Tabelle 3.20: Experimentell ermittelte spektroskopische Konstanten von (-)-Lupinin

$A^{[a]}$ / MHz	1414.12625(12)
B / MHz	811.67170(13)
C / MHz	671.53001(15)
Δ_J / kHz	0.02550(52)
Δ_{JK} / kHz	0.0639(16)
Δ_K / kHz	0.0037(22)
δ_J / kHz	0.00313(17)
δ_K / kHz	0.0304(34)
χ_{aa} / MHz	1.9973(93)
χ_{bb} / MHz	1.062(13)
χ_{cc} / MHz	-3.059(22)
$N^{[b]}$	92
rms / kHz	1.9

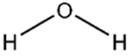
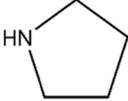
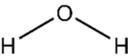
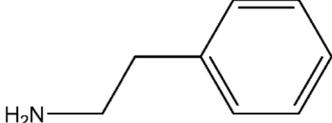
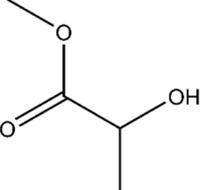
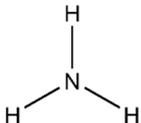
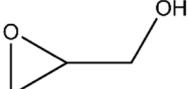
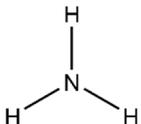
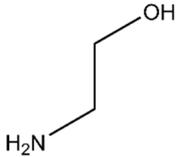
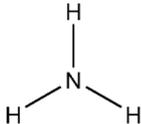
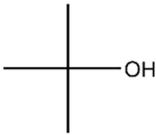
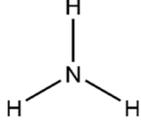
^[a]Rotationskonstanten (A, B, C); Zentrifugalverzerrungskonstanten ($\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$) nach Watson's A-Reduktion; Kernquadrupolkopplungskonstanten ($\chi_{\alpha\beta}, \alpha, \beta = a, b, c$)

^[b]Anzahl der gemessenen Signale und Abweichung der Anpassungsrechnung

Durch den Vergleich mit den quantenchemisch berechneten Konstanten ist die eindeutige Zuordnung des gemessenen Spektrums zu dem energieniedrigsten Konformer (Sessel-Sessel-Trans-sp-s') möglich. Diese Konformation wird durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert. Das Wasserstoffatom der axial stehenden Hydroxygruppe wechselwirkt mit dem nichtbindenden freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Der berechnete Abstand $r(\text{H}\cdots\text{N})$ von 1,92 Å entspricht einer starken Wasserstoffbrückenbindung. Als stark wird eine Wasserstoffbrückenbindung bezeichnet, wenn der Abstand des Wasserstoffatoms und des Bindungspartners (hier das Stickstoffatom) zwischen 1,5 und 2,2 Å (sehr stark: 1,2-1,5 Å, schwach: 2,2-3,2 Å) und des Weiteren der Bindungswinkel zwischen 130-180° (sehr stark: 175-180°, schwach: 90-150°) liegt [118]. In (-)-Lupinin entspricht der Bindungswinkel $\angle(\text{O}-\text{H}\cdots\text{N})$ 148° und zeigt die nicht lineare Anordnung der beteiligten Atome in der vorwiegend elektrostatischen Wechselwirkung.

Der Abstand $r(\text{H}\cdots\text{N})$ in (-)-Lupinin ist vergleichbar mit Abständen in anderen Molekülen. Besonders interessant ist der Vergleich mit Dimeren (siehe Tabelle 3.21), da dort die sterischen Hinderungen im Allgemeinen gering sind. In den Dimeren von Pyrrolidin [119] bzw. 2-Phenylethylamin [120] mit Wasser liegen Abstände von 1,89(1) Å bzw. 1,995(6) Å vor. Ebenso verhalten sich die Dimere von Ammoniak mit Methylactat (1,928 Å) [121] oder mit Glycidol (1,916-1,917 Å) [122]. Größere Abstände sind bekannt bei den Dimeren von Ammoniak und Aminoethanol (2,009 Å) [123] oder tert-Butanol (2,03 Å) [124]. Diese teilweise sehr ähnlichen Abstände untermauern die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung im (-)-Lupinin.

Tabelle 3.21: Verschiedene Dimere mit den jeweiligen Abständen $r(\text{H}\cdots\text{N})$

Dimer	Abstand $r(\text{H}\cdots\text{N})$ / Å		
Wasser-Pyrrolidin	1,89(1)		
Wasser-2-Phenylethylamin	1,995(6)		
Methylactat-Ammoniak	1,928		
Glycidol-Ammoniak	1,916-1,917		
Aminoethanol-Ammoniak	2,009		
tert-Butanol-Ammoniak	2,03		

Der stabilisierende Effekt der Wasserstoffbrückenbindung wird auch beim Vergleich der freien Energien der *Trans*- und *Cis*-Anordnung deutlich. Die *Cis*-Anordnung ist im Vergleich zur *Trans*-Anordnung in der Lage eine Wasserstoffbrückenbindung zu bilden und somit um $21,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ energieniedriger (vgl. Tabelle 3.22). Beim Epilupinin, bei dem eine Wasserstoffbrückenbindung sterisch nicht möglich ist, differieren die *Cis*- und *Trans*-Anordnung um $11,55 \text{ kJ mol}^{-1}$, d. h. der Unterschied ist ca. 10 kJ mol^{-1} geringer als in (-)-Lupinin. Des Weiteren ist die Differenz der beiden Anordnungen in Epilupinin ähnlich der Differenz der beiden Anordnungen im Decalin ($11,84 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabelle 3.22: Relative Stabilität der bicyclischen *trans/cis*-Konformere in Decalin, Lupinin und Epilupinin.

	Decalin		Lupinin		Epilupinin	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
$\Delta E^{[a]} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	9.3	0.0	25.0	0.0	9.3
$\Delta E + \text{ZPE}^{[b]} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	11.05	0.0	23.14	0.0	10.40
$\Delta G^{[c]} / \text{kJ mol}^{-1}$	0.0	11.84	0.0	21.70	0.0	11.55

^[a]Elektronische Energie (MP2/6-11++G(d,p))

^[b]Zero-point Energie

^[c]Gibbs freie Energie

Die Röntgenstrukturanalyse belegt keine intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Wasserstoff der Hydroxygruppe. Hier zeigt die Hydroxygruppe aus dem Grundgerüst heraus um intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Molekülen auszubilden [110]. Ähnliche Situationen wurden bereits in anderen Molekülen, z. B. Tropinon [48], Scopolin [125] oder Anabasin [126] gezeigt, bei denen die Strukturanalyse nicht die stabilsten Konformationen für isolierte Moleküle wiedergibt. Dies zeigt die Bedeutsamkeit von Experimenten in der Gasphase zur Untersuchung der Konformationslandschaft von isolierten Molekülen.

4 Großamplitudige Bewegungen

4.1 Einleitung

Eine Möglichkeit der internen Dynamik, die ein Molekül aufweisen kann, stellt die interne Rotation dar, bei welcher sich ein starrer Molekülteil (Rotator) um eine Bindungsachse relativ zu dem restlichen starren Teil des Moleküls (Rumpf) dreht. Es können dabei mehrere Gleichgewichtslagen des Rotator-Rumpf-Systems existieren, welche, wie im Kapitel zur internen Rotation (3.3) beschrieben, aufgrund unterschiedlicher räumlicher Anordnung der Atome zu energetisch unterschiedlichen Konformeren oder zu energiegleichen Konformeren führen, die nur über die Kennzeichnung der Atome zu unterscheiden sind (wie in diesem Kapitel beschrieben).

Im Allgemeinen weist das Hinderungspotential der Torsion je nach Art des Rotators N Minima auf und entspricht einer periodischen Funktion des Torsionswinkels α im Intervall von $\alpha=0$ bis $\alpha=2\pi$ [127]. Die zwei zu unterscheidenden Fälle sind : (i) es liegen ausschließlich unterschiedliche Drehlagen vor [128] oder (ii) es existieren mehrere äquivalente Drehlagen.

In Molekülen mit nicht-äquivalenten Drehlagen (i) unterscheiden sich die Potentialminima energetisch, und es sind keine Lageentartungen vorhanden (vgl. Kapitel 3.3). Kommen N symmetrieäquivalente Drehlagen (ii) und somit auch N energiegleiche Potentialminima vor, können diese aufgrund von Tunneleffekten ineinander übergehen [128]. Im beispielhaften Fall von Ethan rotiert eine Methylgruppe relativ zu der anderen um die C-C-Bindungsachse in eine der drei möglichen, äquivalenten und energetisch günstigsten Positionen bezüglich der anderen Methylgruppe. Diese Konformere werden bei einer unendlich hohen Potentialbarriere unabhängig und jedes Torsionsenergieniveau liegt dreifach entartet vor (siehe in Abb. 4.1 den Grenzfall des harmonischen Oszillators). Bei Betrachtung einer endlichen Potentialhöhe wird aufgrund des Tunneleffektes die N -fache Lageentartung teilweise aufgehoben und jedes Energieniveau spaltet in ein nicht entartetes A- und ein zweifach entartetes E-Niveau auf. Im zweiten Grenzfall des freien Rotators sind die energetischen Zustände mit Ausnahme des Grundzustandes mit $m=0$ zweifach entartet, bestehend aus einem E-Niveau oder zwei energiegleichen A-Niveaus.

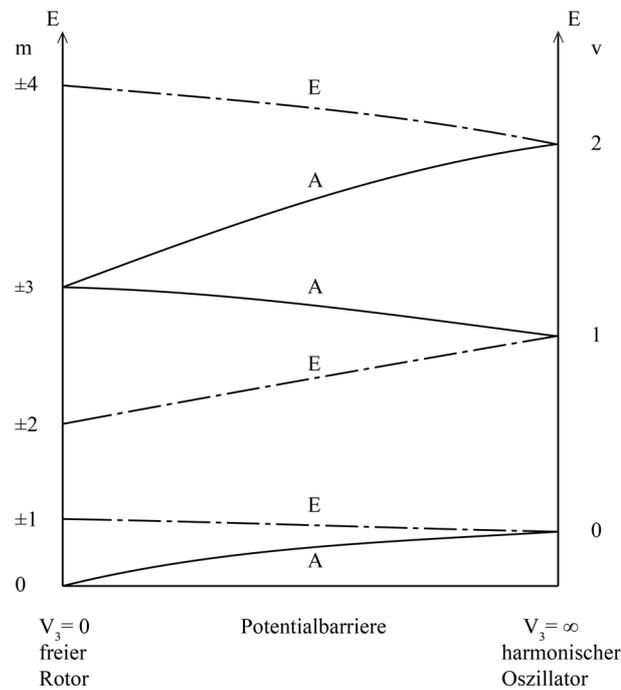


Abbildung 4.1: Korrelationsdiagramm zwischen der freien internen Rotation und dem harmonischen Oszillator für eine dreifache Potentialbarriere [18].

Die Aufhebung der Lageentartung ist im Rotationsspektrum nur deshalb sichtbar, da eine Kopplung zwischen der internen Rotation und der Gesamtrotation vorliegt, welche die Aufspaltung der Gesamtrotionsniveaus für verschiedene Zustände der internen Rotation beeinflusst. Dementsprechend werden einem Rotationsübergang mehrere Torsionszustände zugeordnet, und über die Analyse der resultierenden Feinaufspaltung im Rotationsspektrum ist die Höhe der Potentialbarriere bestimmbar.

Die Weite der Linienaufspaltung zeigt eine Abhängigkeit von dem Trägheitsmoment des internen Rotators, der Richtung der internen Rotationsachse und der Höhe der Potentialbarriere. Hohe Potentialbarrieren führen zu sehr kleinen Aufspaltungen im MHz- bis kHz-Bereich, die hochauflösende Messverfahren notwendig machen. Analog resultiert aus einer kleinen Potentialbarriere eine große Aufspaltung bis zu einigen GHz, welche die Zuordnung der gemessenen Signale zu den entsprechenden Rotationsquantenzahlen stark erschwert.

Die Höhe der Potentialbarriere wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, die in den folgenden Kapiteln explizit erörtert werden. Die Abhängigkeit von sterischen Wechselwirkungen wird in Kapitel 4.2 und 4.3 an den Isomeren des Difluortoluol und Dimethyl-

benzaldehydes diskutiert. Indirekte Wechselwirkungen, die über chemische Bindungen auftreten können, z. B. der M-Effekt sind Gegenstand der näheren Untersuchungen im Kapitel 4.4, welches sich zusätzlich mit dem Einfluss von intramolekularen Wechselwirkungen, hier einer Wasserstoffbrückenbindung, auf die Potentialhöhe befasst.

Die Lage der Potentialminima ist über die Linienaufspaltung generell nur dann bestimmbar, wenn der Rotator keine Achsensymmetrie aufweist. Bei einem asymmetrischen Rotator ist der Trägheitstensor des gesamten Moleküls abhängig von der Drehlage des Rotators (siehe z. B. Difluorphenol, Kapitel 4.4). Liegt ein Rotator mit C_n -Symmetrie und $n \geq 3$ vor, wie in Difluortoluol (Kapitel 4.2), ist das Trägheitsmoment des Gesamtmoleküls unabhängig von dem Torsionswinkel, und eine Aussage über die Lage der Potentialminima ist ausschließlich über die Strukturbestimmung aus den gemessenen Spektren der Isotopologe möglich oder auch über quantenchemischen Rechnungen. Für Moleküle mit zwei Rotatoren muss ein komplexeres Modell verwendet werden, welches weitere Drehimpulskopplungen berücksichtigt. Dies wird in Kapitel 4.3 am Beispiel von zwei rotierenden Methylgruppen im Dimethylbenzaldehyd erörtert. Mithilfe dieser vergleichenden Studien können Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen der Potentialhöhe und der Potentiallage und der Struktur eines Moleküls erworben werden. Der zur Beschreibung des Torsions-Rotationsproblems verwendete Hamiltonoperator beruht auf mehreren Separationsschritten [128], welche sich als gute Näherung für eine Vielzahl von Molekülen bewährt haben. Im ersten Schritt werden die $3n+3m$ möglichen Freiheitsgrade für ein Molekül mit n Atomkernen und m Elektronen nach Born und Oppenheimer [129] auf $3n$ Freiheitsgrade reduziert. Anschließend werden die drei Freiheitsgrade der Translationsbewegung und die $3n-6-\tau$ Freiheitsgrade der Schwingung separiert. Es verbleiben 3 Freiheitsgrade der Gesamtrotation, beschrieben durch die Eulerwinkel χ , θ und φ sowie τ Freiheitsgrade der internen Rotation, beschrieben durch den bzw. die Torsionswinkel. Der Hamiltonoperator dieser Freiheitsgrade wird im Allgemeinen in die Terme der Rotation, der Torsion, der Torsion-Rotations-Wechselwirkung und der Zentrifugalverzerrung separiert. Zur näheren Betrachtung der einzelnen Komponenten des Hamiltonoperators muss ein geeignetes Koordinatensystem gewählt werden, wozu sich unterschiedliche Ansätze abhängig von der Geometrie des Moleküls, der Potentialhöhe und der Massenverteilung eignen. Die „*principal-axis-method*“

(PAM) beruht auf der Wahl der Hauptträgheitsachsen des Gesamtmoleküls als Koordinatenachsen [127]. Diese Achsen fallen nur in speziellen Fällen mit der internen Rotationsachse zusammen. Bei der Wahl dieses Achsensystems tritt ein Mischterm aus Torsion und Rotation auf, der die computergestützte Auswertung erschwert [130]. Um diesen Term zu reduzieren, besteht die Möglichkeit ein Achsensystem zu wählen, bei dem die Koordinatenachsen bei der Rotation des Rotators immer noch fest in Bezug auf den Rumpf sind, aber diese nicht mehr definitionsgemäß den Hauptträgheitsachsen entsprechen müssen. Dieses Modell wird reduzierte Achsenmethode bzw. „rho-axis-method“ (RAM) genannt. Zur kompletten Eliminierung des Mischterms muss die von Nielsen [131] und Dennison [132,133] entwickelte „inertial-axis-method“ (IAM) angewendet werden. Diese definiert die interne Rotationsachse als eine Koordinatenachse, und die beiden verbleibenden Achsen, meist mit Festlegung des Koordinatenursprungs im Schwerpunkt des Moleküls, sind nicht mehr molekülfest, sondern ändern sich mit der Rotation des Kreisels, wobei sich das Trägheitsmoment des Rumpfes und des Rotators aufheben [130]. Wie in den folgenden Kapiteln am Einzelfall diskutiert, wird der Hamiltonoperator für die molekülabhängige Problematik durch die geeignete Wahl des Koordinatensystems (RAM und modifizierte PAM) vereinfacht.

Der Term der potentiellen Energie V im Hamiltonoperator entspricht für die interne Rotation einer periodischen Funktion, welche allgemein über eine Fourier-Reihenentwicklung dargestellt werden kann [130]

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} b_k \cos(kN\alpha) - b_k + \sum_{k=1}^{\infty} c_k \sin(kN\alpha). \quad (4.1)$$

Im Beispiel von Ethan mit drei äquivalenten Drehlagen N und einer geraden Potentialfunktion (siehe Abb. 4.2), d.h. die Werte der Koeffizienten c_k sind Null, sowie den Koeffizienten $b_k = \frac{V_{kN}}{2}$ wird die folgende Kosinus-Fourier-Reihe erhalten:

$$V(\alpha) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{V_{k3}}{2} (1 - \cos(k3\alpha)). \quad (4.2)$$

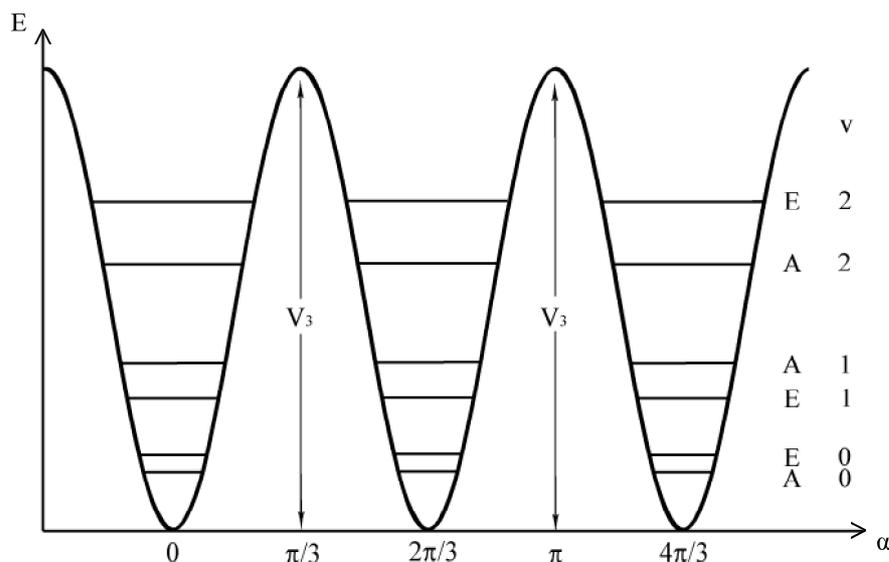


Abbildung 4.2: Torsionsenergieniveaus und Potentialfunktion eines Rotators mit drei äquivalenten Drehlagen [18].

Da der V_6 -Term (bei der Laufzahl $k=2$) im Vergleich zu dem V_3 -Term [127] häufig bereits sehr klein ist, wird üblicherweise nur der erste Summand der Reihe

$$V(\alpha) = \frac{V_3}{2}(1 - \cos(3\alpha)) \quad (4.3)$$

für die Potentialbestimmung berücksichtigt. Um eine exakte Bestimmung der Potentialform zu erhalten, müssen indes möglichst viele Summanden bestimmt werden [130].

Bei Molekülrümpfen, die eine höhere Symmetrie aufweisen, zum Beispiel ein aromatischer Ring mit C_{2v} -Symmetrie, ist die interne Rotation einer Methylgruppe an diesem Rumpf über eine sechsfache Potentialbarriere gehindert, und es ergibt sich somit die Möglichkeit, den in der allgemeinen Literatur weniger analysierten V_6 -Term zu erforschen (siehe Kapitel 4.2).

Für Moleküle mit zwei rotierenden Molekülgruppen müssen bei der Aufstellung des Hamiltonoperators die jeweiligen Potentialfunktionen und die zusätzlich auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Rotatoren berücksichtigt werden. Diese Erweiterung des Modells wird in Kapitel 4.3 detailliert behandelt.

Die Beschreibung der potentiellen Energie beziehungsweise des Hamiltonoperators eines Moleküls mit einer rotierenden asymmetrischen Gruppe ist komplizierter als die

Betrachtung eines symmetrischen Rotators. Diese Torsionsbewegung wird in Kapitel 4.4 anhand des Difluorphenols näher erörtert.

Zur Auswertung der erhaltenen Spektren wurden in den letzten Jahren mehrere Programme entwickelt, die abhängig von der Molekülsymmetrie und damit von der Symmetrie der Potentialhyperfläche unterschiedliche Ansätze verfolgen. Die Vorteile der verschiedenen Rechenmethoden werden in Bezug auf die hier gemessenen Moleküle in den folgenden Kapiteln dargelegt und aus den resultierenden Daten Schlussfolgerungen auf die interne Dynamik und diese beeinflussende Faktoren gezogen.

4.2 Sechszählige Potentialbarriere

Die interne Rotation in Molekülen mit einem C_{2v} -symmetrischen Grundgerüst ist für einen Substituenten mit C_{3v} -Symmetrieachse in der Symmetrieebene des Grundgerüsts über ein sechszähliges Potential gehindert. Ein entsprechendes Molekül ist Toluol, bei dem die substituierende Methylgruppe auf der C_2 -Achse des Benzolringes liegt. Die Beeinflussung der auftretenden Torsionsbarriere durch zwei zusätzlich eingeführte, symmetrisch zu dieser Bindung angeordnete Substituenten, wird am Beispiel von 2,6- und 3,5-Difluortoluol (siehe Abb. 4.3) untersucht [17].

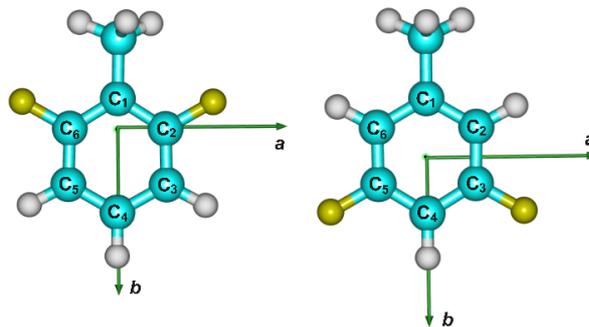


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von 2,6- und 3,5-Difluortoluol. [134]

Das zweifach ortho- bzw. meta-substituierte Toluol wird aufgrund der Beweglichkeit der Methylgruppe der G_{12} Permutations-Inversions-Gruppe zugeordnet [135]. Im Grenzfall des harmonischen Oszillators mit einer unendlich hohen Barriere ($V_6 = \infty$) liegen die Energieniveaus sechsfach entartet vor. Bei ausreichend kleiner Energiebarriere koppelt die interne Rotation an die Gesamtrotation und bewirkt somit eine Aufspaltung des sechsfach entarteten vibratorischen Energiegrundniveaus in vier Torsionsniveaus A_1' , E'' , E' und A_1'' [136] (siehe Abb. 4.4).

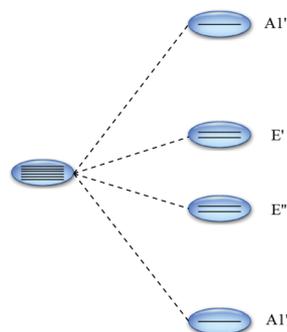


Abbildung 4.4: Energieniveaudiagramm einer G_{12} Permutations-Inversions-Gruppe.

Entsprechend dem Korrelationsdiagramm in Abbildung 4.5 tritt der Tunneleffekt und die damit verbundene Aufspaltung bei geringerer Energiebarriere stärker in Erscheinung. Im Grenzfall des freien Rotors ($V_6=0$) liegen die Niveaus mit Ausnahme von $m=0$ zweifach entartet vor, was einer E-Spezies oder zwei zusammenfallender A-Spezies entspricht.

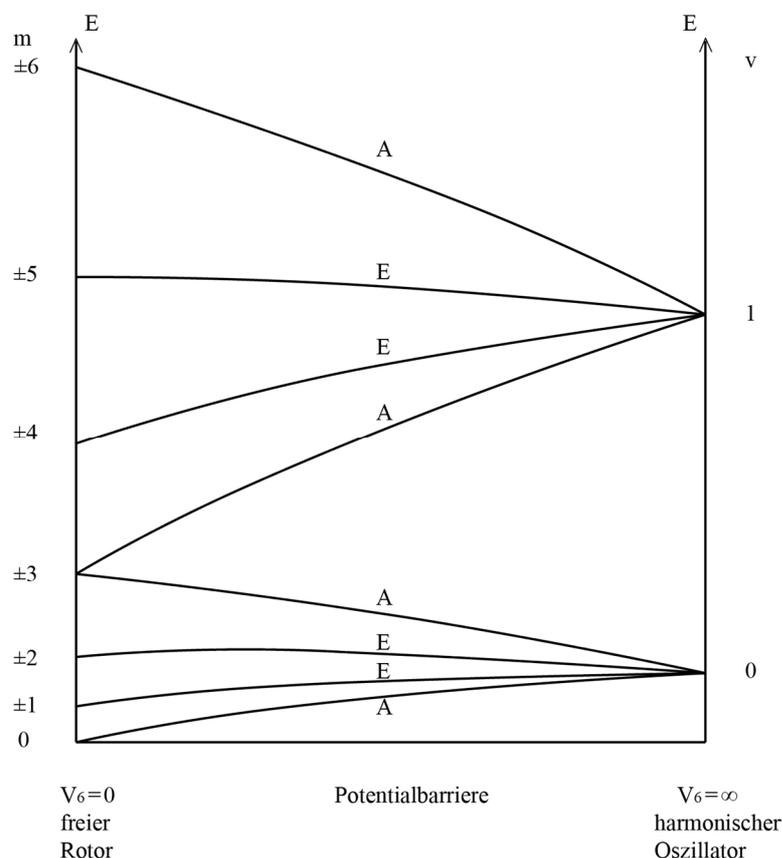


Abbildung 4.5: Korrelationsdiagramm der Energieniveaus einer G_{12} Permutations-Inversions-Gruppe.

Basierend auf den ab initio Berechnungen (MP2/6311++G(2df,2p)) unter Variation des Torsionswinkels H-C7-C1-C2 sind die berechneten Potentialkurven für die interne Rotation von 2,6- und 3,5-Difluortoluol in Abbildung 4.6 dargestellt. Während der Rotation der Methylgruppe kann eine Konfiguration auftreten, bei der sich ein Wasserstoffatom in der Ringebene befindet. Diese Konfiguration ist beim 3,5-Difluortoluol aus sterischen Gründen (Wasserstoffatome befinden sich näher zueinander) energetisch ungünstiger und liegt $0,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ über der Gleichgewichtsstruktur. Im 2,6-Difluortoluol entspricht die Lage der Wasserstoffatome in der Ringebene (dem Fluorsubstituent nahe) gemäß

theoretischer Vorhersage dem energetischen Minimum mit einer Potentialbarriere von 0,006 kJ mol⁻¹.

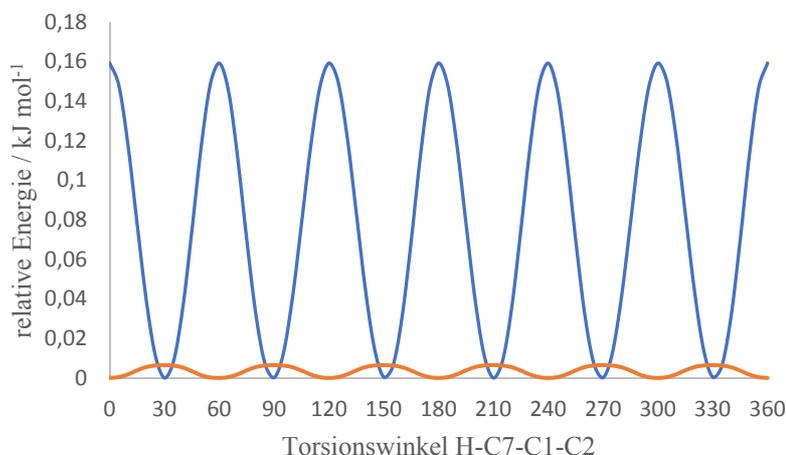


Abbildung 4.6: Berechnete Potentialfunktion (MP2/6-311++G(2df,2p)) von 2,6-Difluortoluol (braun) und 3,5-Difluortoluol (blau), mit dem Torsionswinkel H-C7-C1-C2 und dem Ursprung der C-H-Bindung der Methylgruppe in der Ringebene.

Zur Interpretation der experimentell gewonnenen Spektren wurde die Separation des Hamiltonoperators \hat{H} [46] in die Terme der Rotation (\hat{H}_r), der Torsion (\hat{H}_t), der Torsions-Rotations-Wechselwirkung (\hat{H}_{tr}) und der Zentrifugalverzerrung (\hat{H}_{cd}) gemäß

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_t + \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{cd} \quad (4.4)$$

verwendet. Der molekulare Hamiltonoperator der Rotation definiert sich über die Rotationskonstanten A , B und C des starren Rotators und die Drehimpulsoperatoren \hat{P}_x , \hat{P}_y , und \hat{P}_z nach

$$\hat{H}_r = A \hat{P}_x^2 + C \hat{P}_y^2 + B \hat{P}_z^2. \quad (4.5)$$

Die Rotationsachse der Methylgruppe ist identisch mit der b -Achse des Moleküls und demzufolge wurde für die Darstellung des Hamiltonoperators die Repräsentation II¹ ($x, y, z = a, c, b$) verwendet. Allgemein setzt sich der Torsionsterm des Hamiltonoperators aus der Summe der potentiellen Energie V als Funktion des Torsionswinkels α und dem Produkt der reduzierten Rotationskonstante F der internen Rotation mit dem relativen Drehimpuls des Rotators und des Grundgerüsts $(p_\alpha - \mathbf{P})^2$ zusammen [46]:

$$\hat{H}_t = V(\alpha) + F(p_\alpha - \mathbf{P})^2 \quad (4.6)$$

mit

$$F = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{r I_\alpha} \quad (4.7)$$

und dem reduzierenden Faktor

$$r = 1 - I_\alpha \left(\frac{\lambda_x^2}{I_x} + \frac{\lambda_y^2}{I_y} + \frac{\lambda_z^2}{I_z} \right) \quad (4.8)$$

sowie

$$\mathbf{P} = \sum_g \rho_g \hat{P}_g = \rho_x \hat{P}_x + \rho_y \hat{P}_y + \rho_z \hat{P}_z, \quad (4.9)$$

mit

$$\rho_g = \frac{\lambda_g I_\alpha}{I_g} \quad (4.10)$$

und dem Trägheitsmoment I_α des internen Rotators entlang seiner Symmetrieachse.

Der Richtungskosinus λ_g zwischen der Symmetrieachse des internen Rotators und der Hauptachse des Moleküls nimmt für $g=x, y$ den Wert Null an, da die Rotationsachse in der y - z -Ebene und in der x - z -Ebene liegt. Somit entspricht

$$\mathbf{P} = \rho_z \hat{P}_z \quad (4.11)$$

und

$$\hat{H}_t = V(\alpha) + F(\rho_x - \rho_z \hat{P}_z)^2. \quad (4.12)$$

Dieser reduzierte Term stimmt mit der Betrachtung nach der „*rho-axis-method*“ überein, die im Folgenden vom Auswertungsprogramm benutzt wird. Des Weiteren wird die Annahme getroffen, dass sechs energieäquivalente Konfigurationen existieren und ausschließlich der 1. Term der Entwicklung der potentiellen Energie berücksichtigt wird, demzufolge gilt

$$V(\alpha) = \frac{1}{2} V_6 (1 \pm \cos 6\alpha). \quad (4.13)$$

Das Vorzeichen des Kosinusterm enthält Informationen über die Orientierung der Methylgruppe zum Benzolring [137]. Für ein negatives Vorzeichen befinden sich die Minima der potentiellen Energie bei $\alpha = 0, \pm \frac{2\pi}{N}, \pm \frac{4\pi}{N}, \dots$ und die Maxima bei $\alpha = \pm \frac{\pi}{N}, \pm \frac{3\pi}{N}$, usw. mit $N=6$. Dementsprechend würde im Gleichgewichtszustand das

Wasserstoffatom der Methylgruppe in der Ringebeue liegen. Besitzt die Energiefunktion ein positives Vorzeichen würden die Minima bei $\alpha = \pm \frac{\pi}{6}, \pm \frac{3\pi}{6}$, etc. liegen und das Wasserstoffatom der Methylgruppe befände sich oberhalb bzw. unterhalb der Ringebeue. Diese Unterscheidung ist jedoch ohne höhere Torsionsangeregte Zustände ($m \geq 3$) nicht möglich.

Die „*rho-axis-method*“ nullter Ordnung berücksichtigt nicht ausreichend, dass der Trägheitstensor durch die Wechselwirkung zwischen interner Rotation und Gesamtrotation beeinflusst wird. Aus diesem Grund werden Terme höherer Ordnung, welche die Rotations- und Torsionsoperatoren multiplizieren eingefügt [130].

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tr} = & F_J p_\alpha^2 \hat{P}^2 + \rho_J p_\alpha \hat{P}_z \hat{P}^2 + F_{xy} (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) p_\alpha^2 + \frac{1}{2} \rho_{xy} \{ \hat{P}_z, (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \} p_\alpha \\ & + F_K p_\alpha^2 \hat{P}_z^2 + \rho_K p_\alpha \hat{P}_z^3 + \rho_m p_\alpha^3 \hat{P}_z \end{aligned} \quad (4.14)$$

Der Zentrifugalverzerrungsterm vierter Ordnung nach Watson [138] besitzt als

$$\begin{aligned} \hat{H}_{cd} = & -\Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_{JK} \hat{P}^2 \hat{P}_z^2 - \Delta_K \hat{P}_z^4 - 2\delta_J \hat{P}^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \\ & - \delta_K \{ \hat{P}_z^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \hat{P}_z^2 \} \end{aligned} \quad (4.15)$$

generelle Gültigkeit und enthält die Projektionen $\hat{P}_x, \hat{P}_y, \hat{P}_z$ des Drehimpulses \hat{P} auf die x -, y -, z -Achsen mit den quartischen quadratischen Zentrifugalverzerrungskonstanten $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J, \delta_K$.

Rotationsspektroskopische Untersuchungen

Die Existenz einer niedrigen internen Rotationsbarriere führt zu einer großen Frequenzaufspaltung. Im Spektrum von 2,6-Difluortoluol spaltet zum Beispiel der $6_{1,5} \leftarrow 5_{2,4}$ -Übergang mit 3,16 GHz bzw. der $8_{3,6} \leftarrow 7_{2,5}$ -Übergang mit 3,58 GHz auf. Eine mögliche Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Fluoratome ist nicht erkennbar (vgl. Abb. 4.7), so dass das Aufspaltungsmuster ausschließlich von der internen Rotation der Methylgruppe abhängig ist.

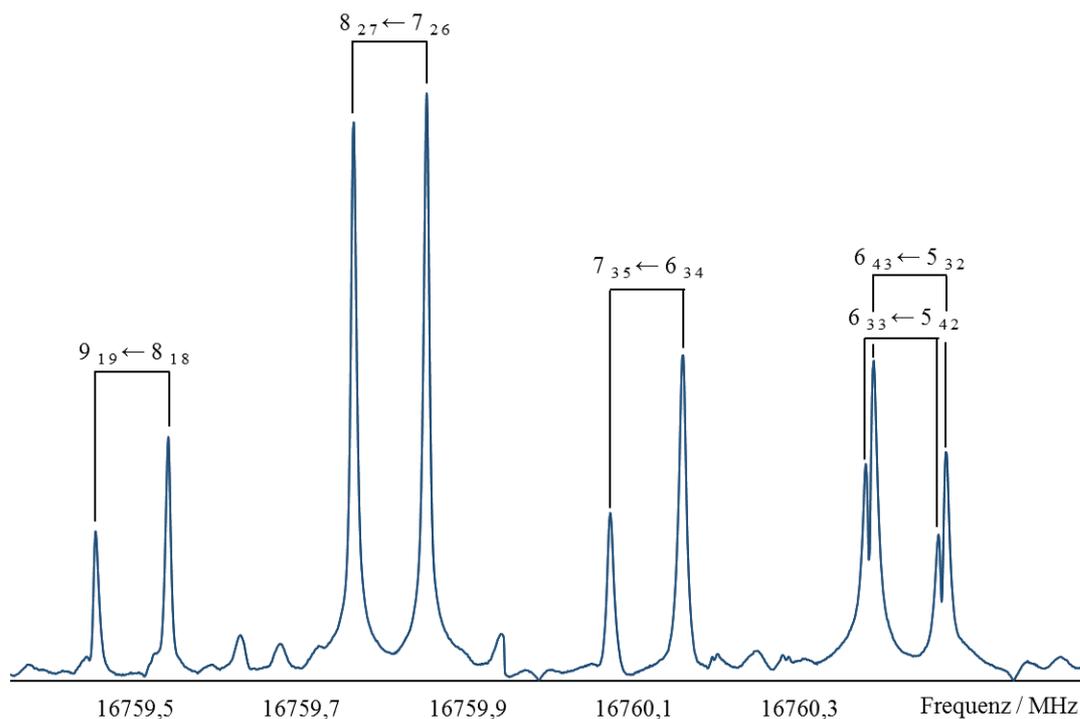


Abbildung 4.7: 3,5-Difluortoluol, $J'_{K_a'K_c'} \leftarrow J''_{K_a''K_c''}$ Übergänge.

Unter den experimentellen Bedingungen, d.h. einer Rotationstemperatur des Molekülstrahles von ca. 2 K, war zu erwarten, dass lediglich die unteren Torsionszustände populiert sind.

Für 2,6-Difluortoluol wurden insgesamt 164 Linien mit Drehimpulsquantenzahlen von $J=2$ bis $J=12$ den A_1' - oder E'' -Symmetriespezies zugeordnet. Entsprechend wurden für 3,5-Difluortoluol 95 Linien mit Drehimpulsquantenzahlen von $J=2$ bis $J=15$ den A_1' - oder E'' -Symmetriespezies zugeschrieben. Die zunächst detektierten Übergänge gehören zu der intensiveren *R*-Zweig-Familie. Im Anschluss daran wurden Linien der *Q*-Zweig-

Familie gemessen. Mit Hilfe einer verbesserten Vorausberechnung konnten schließlich die dicht an der Nachweisgrenze liegenden Linien der energetisch höheren E'-Spezies ($m=2$) bestimmt werden. Für diese konnten neun bzw. drei Übergänge im 2,6-Difluortoluol bzw. im 3,5-Difluortoluol in einer angemessenen Integrationszeit identifiziert werden. Die ermittelten Frequenzen sind im Anhang A6.5 und A6.6 aufgelistet. Ein Vergleich der ab initio Berechnungen und der experimentell erhaltenen Rotations- und Zentrifugalverzerrungsparameter ist in Tabelle 4.1 und 4.2 gezeigt. 2,6- und besonders 3,5-Difluortoluol ähneln dem abgeflachten Kreisel mit Asymmetrieparametern von 0,17 bzw. 0,94.

Tabelle 4.1: Ab initio Berechnung (MP2/6-311++G(2df,2p)) der Rotations- und Zentrifugalverzerrungsparameter (Watson A) sowie der elektrischen Dipolmomente von 2,6- und 3,5-Difluortoluol

	2,6-Difluortoluol	3,5-Difluortoluol
A / MHz	2283,0	1771,5
B / MHz	1748,1	1748,9
C / MHz	996,1	884,9
Δ_J / kHz	0,055	0,055
Δ_{JK} / kHz	0,68	0,021
Δ_K / kHz	-0,60	0,028
δ_J / kHz	0,022	0,023
δ_K / kHz	0,31	0,049
$ \mu_a $ / D	0,00	0,01
$ \mu_b $ / D	0,88	2,00
$ \mu_c $ / D	0,01	0,03
$ \mu_{\text{total}} $ / D	0,88	2,00

Tabelle 4.2: Experimentell bestimmte Rotations- und Zentrifugalverzerrungsparameter (Watson A) und Parameter der Rotation-Torsions-Wechselwirkung

Parameter	Operator	2,6-Difluortoluol	3,5-Difluortoluol
$V_6 / \text{kJ mol}^{-1}$		0,14872(24)	0,0856(10)
V_6 / cm^{-1}	$(\frac{1}{2})(1+\cos 6\alpha)$	12,432(20)	7,162(84)
F / cm^{-1}	p_α^2	[5,327]	[5,327]
ρ	$p_\alpha \hat{P}_z$	0,010861576(55)	0,01096923(13)
A / MHz	\hat{P}_x^2	2270,38931(19)	1764,21314(19)
B / MHz	\hat{P}_z^2	1742,95949(14)	1745,18099(17)
C / MHz	\hat{P}_y^2	991,998415(52)	882,069370(38)
Δ_J / kHz	$-\hat{P}^4$	0,0637(21)	0,00873(18)
Δ_{JK} / kHz	$-\hat{P}^2 \hat{P}_z^2$	0,1120(66)	0,1438(48)
Δ_K / kHz	$-\hat{P}_z^4$	-0,0597(42)	0,0579(70)
δ_J / kHz	$-2\hat{P}^2(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)$	0,0261(11)	-
δ_K / kHz	$\{-\hat{P}_z^2, (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)\}$	0,0960(16)	0,0538(20)
F_J / MHz	$p_\alpha^2 \hat{P}^2$	-0,006575(59)	-0,005006(51)
ρ_J / MHz	$p_\alpha \hat{P}_z \hat{P}^2$	-	0,001681(27)
F_{xy} / MHz	$(\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) p_\alpha^2$	-0,007472(86)	
ρ_{xy} / MHz	$(\frac{1}{2})\{\hat{P}_z, (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2)\} p_\alpha$	0,001423(21)	
F_K / MHz	$p_\alpha^2 \hat{P}_z^2$	-0,01522(19)	-0,00584(30)
ρ_K / MHz	$p_\alpha \hat{P}_z^3$	0,000628(29)	
ρ_m / MHz	$p_\alpha^3 \hat{P}_z$	1,496(13)	0,465(33)
N ^[a]		173	98
rms / kHz ^[b]		2,7	1,6

^[a] Anzahl der angepassten Übergänge

^[b] Abweichung von der Anpassungsrechnung

Darüber hinaus wurden die Spektren aller ^{13}C -Isotopologe in natürlich vorkommender Häufigkeit (ca. 1%) aufgenommen. Die erhaltenen Rotationsparameter sind in Tabelle 4.3 und 4.4 dargelegt. Für diese wurden lediglich die Rotationskonstanten bei festgehaltenen Zentrifugalverzerrungskonstanten und den Parametern F sowie V_6 auf den Wert des Hauptisotopologes bestimmt.

Tabelle 4.3: Experimentell ermittelte Rotationskonstanten der ^{13}C -Isotopologe von 2,6-Difluortoluol

	$^{13}\text{C}(1)$	$^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(6)$	$^{13}\text{C}(3), ^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(7)$
A / MHz	2265,24743(25)	2270,4559(15)	2250,6222(11)	2226,00964(20)	2221,48138(22)
B / MHz	1743,06740(12)	1734,8370(15)	1734,0077(11)	1742,99541(21)	1742,99796(19)
C / MHz	991,045912(22)	989,368957(29)	985,316430(22)	983,436666(38)	982,547947(37)
$N^{[a]}$	53	61	68	57	47
rms / kHz ^[b]	1,0	1,6	1,2	1,8	1,8

^[a] Anzahl der angepassten Übergänge

^[b] Abweichung von der Anpassungsrechnung

Tabelle 4.4: Experimentell ermittelte Rotationskonstanten der ^{13}C -Isotopologe von 3,5-Difluortoluol

	$^{13}\text{C}(1)$	$^{13}\text{C}(2), ^{13}\text{C}(6)$	$^{13}\text{C}(3), ^{13}\text{C}(5)$	$^{13}\text{C}(4)$	$^{13}\text{C}(7)$
A / MHz	1751,37601(58)	1762,02786(65)	1762,57786(68)	1752,76720(21)	1745,19054(20)
B / MHz	1745,21262(55)	1735,31944(66)	1736,21712(68)	1745,28119(29)	1711,98540(19)
C / MHz	878,855314(37)	878,999347(21)	879,365172(17)	879,224262(44)	868,815129(27)
$N^{[a]}$	36	42	43	42	27
rms / kHz ^[b]	1,8	1,1	1,0	1,6	1,1

^[a] Anzahl der angepassten Übergänge

^[b] Abweichung von der Anpassungsrechnung

Diskussion

Die Isotopsubstitution der Kohlenstoffatome bewirkt eine Veränderung der Trägheitsmomente und kann somit zur Ermittlung der Molekülstruktur herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass eine Substitution an den Positionen (4), (1) und (7) (vgl. Abb. 4.3) keinen Einfluss auf die G_{12} -Symmetrie des Moleküls hat. Im Gegensatz dazu wird diese Symmetrie durch Substitution an den Positionen (3)/(5) und (2)/(6) auf G_6 erniedrigt. Aus diesem Grund tritt zusätzlich zum V_6 -Term ein kleinerer V_3 -Term im Hamiltonoperator auf. Die Analyse der Anpassungsrechnung zeigt, dass die alleinige Verwendung des V_6 -Termes eine ausreichende Übereinstimmung innerhalb der erwarteten, experimentellen Abweichungen liefert und die Berücksichtigung des V_3 -Terms zur Divergenz der Anpassungsrechnung führt. Somit können aus den experimentellen Daten keine Rückschlüsse auf das V_3/V_6 -Verhältnis gezogen werden.

Die absoluten Koordinaten von Atomen, welche nahe einer Trägheitshauptachse liegen und somit aufgrund der Nullpunktsschwingungen als komplexe Werte ausgegeben werden, werden im Folgenden auf Null festgehalten. Bei beiden Molekülen liegen die Atome C1, C4 und C7 auf der b -Achse, sowie die C2- und C6-Atome im 2,6-Difluortoluol nahe der a -Achse. In der Tabelle 4.5 werden die durch die beschriebene Substitutionsmethode nach Kraitchman [139] erhaltenen Bindungslängen und -winkel (r_3 -Struktur) mit den theoretischen „*near-equilibrium ab initio*“ Werten (r_e -Struktur) verglichen. Eine andere Methode zur Bestimmung der r_0 -Struktur ist möglich [140]. Die aus dem Gerüst der schweren Atome resultierenden Bindungslängen und -winkel sind ebenfalls in Tabelle 4.5 angegeben. Alle drei Strukturen weisen für den Benzolring typische Bindungslängen von ca. 1,4 Å auf. Zugleich ist der Abstand des Kohlenstoffatoms C1 zum Kohlenstoffatom C7 der Methylgruppe bei allen verwendeten Methoden größer ($\sim 1,5$ Å) als die Bindungslängen im Benzolring. Dies stimmt mit den aus dem nicht substituierten Toluol [141] gewonnenen Daten ($\sim 1,39$ Å für Bindungswinkel innerhalb des Benzolrings bzw. $\sim 1,51$ Å zur Methylgruppe) überein. Die Winkel variieren im Benzolring nach den hier gemachten Berechnungen im Bereich zwischen $115,1^\circ$ und $124,2^\circ$. Diese Verzerrung des Benzolringes ist im Toluol nicht so stark ausgeprägt, die Winkel variieren zwischen $118,2^\circ$ und $121,16^\circ$.

Tabelle 4.5: Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von 2,6-Difluortoluol und 3,5-Difluortoluol

	2,6-Difluortoluol			3,5-Difluortoluol		
	r_s	r_0	$r_c^{[a]}$	r_s	r_0	$r_c^{[a]}$
r (C1-C2)	1,36899(8)	1,387(3)	1,391	1,40483(5)	1,403(2)	1,395
r (C2-C3)	1,41816(4)	1,380(3)	1,385	1,3677(1)	1,359(15)	1,384
r (C3-C4)	1,39371(5)	1,400(5)	1,391	1,38534(6)	1,405(12)	1,384
r (C1-C7)	1,50635(2)	1,515(4)	1,497	1,51174(4)	1,509(18)	1,502
r (C-F)		1,358(5)	1,346		1,354(9)	1,344
\angle (C1-C2-C3)	122,951(8)	124,2(2)	123,6	118,91(1)	119,3(2)	119,3
\angle (C2-C3-C4)	118,270(6)	118,0(2)	118,6	123,80(1)	123,5(1)	122,8
\angle (C3-C4-C5)	120,265(8)	120,5(1)	120,4	115,602(7)	115,1(6)	116,5
\angle (C2-C1-C6)	117,29(1)	115,1(3)	115,1	118,993(6)	1,99,3(2)	120,4
\angle (C2-C1-C7)	121,354(7)	[122,5] ^[b]	122,5	120,504(7)	[120,4] ^[b]	120,4
\angle (C2-C3-F)	1,36899(8)	117,5(3)	117,8		120,3(10)	118,9

^[a] MP2/6-311++G(2df,p).

^[b] Festgehalten auf r_c -Wert

Die Aufspaltung des Grundzustandes aufgrund der Rotation der Methylgruppe konnte in den Spektren nachgewiesen werden. Zur Bestimmung der zugrundeliegenden sechszähligen Potentialbarriere wurden zunächst die *R*-Zweig-Übergänge mit dem Programm XIAM [142], welches die modifizierte interne Achsenmethode (IAM) nutzt, angepasst. Da XIAM jedoch nicht explizit für die V_6 -Symmetrie programmiert wurde, ergab sich bei den *R*-Zweig-Übergängen für die E" eine bemerkenswert hohe Abweichung der berechneten zu den gemessenen Frequenzen im Vergleich zu der erwarteten Messunsicherheit. Zudem ist die erhaltene „effektive“ Barriere außergewöhnlich hoch. Diese Problematik wurde besonders bei kleinen Barrieren und damit verbundenen großen Aufspaltungen [143,144] beobachtet. Vor diesem Hintergrund fand für die endgültige Bestimmung der Barriere das Programm RAM36 (Rho-Achsen-Methode [145] für 3- und 6-zählige Barrieren) Verwendung. Dieses Programm basiert auf der von Longuet-Higgins [135] aufgestellten These, dass die Permutations-Inversions-Gruppe mit Ordnung 12 aufgrund von strukturellen Verzerrungen des internen Rotators und des Grundgerüsts während der internen Rotation anstelle einer Ordnung 24 zu verwenden ist. Den

theoretischen Ausdruck und ein zugehöriges Computerprogramm für die Anpassung des Spektrums von CH_3NO_2 entwickelten Sørensen und Pederson 1983 [146]. Ilyushin et al. [137] folgten im Jahr 2010 diesen Bestrebungen und entwarfen ein Programm (RAM36) speziell für C_{3v} -Rotatoren an C_{2v} -Gerüsten.

Für 2,6- und 3,5-Difluortoluol konnten unter Anwendung von RAM36 Potentialbarrieren von $V_6=0,14872(24)$ kJ mol^{-1} bzw. $V_6=0,0856(10)$ kJ mol^{-1} bestimmt werden. Im Vergleich dazu weichen die durchgeführten ab initio Berechnungen zur Bestimmung der Potentialbarriere bei der internen Rotation der Methylgruppe beachtlich vom experimentell bestimmten Wert ab. Im 2,6-Difluortoluol wurde eine Barriere von nur $0,006$ kJ mol^{-1} und im 3,5-Difluortoluol eine Barriere von $0,16$ kJ mol^{-1} prognostiziert. Unter Bezugnahme auf den experimentell erhaltenen Wert für die Potentialbarriere von 2,6-Difluortoluol scheint die ab initio Berechnung die Fluor-Wasserstoff-Wechselwirkungen zu überschätzen. Hingegen werden die sterischen Wechselwirkungen bei Betrachtung der experimentell bestimmten Potentialhöhe von 3,5-Difluortoluol scheinbar unterschätzt.

Im Vergleich zu der Auswertung des Spektrums mit RAM36 wird unter Verwendung des Programms XIAM eine um mehr als eine Größenordnung höhere Potentialbarriere ($1,748161(67)$ kJ mol^{-1}) für das 2,6-Difluortoluol ermittelt. Die so ermittelte Potentialhöhe weicht in Bezug auf die mittels ab initio berechnete Potentialhöhe sogar mehr als zwei Größenordnungen ab als die mit RAM36 bestimmte Potentialhöhe. Im 3,5-Difluortoluol liegt eine Abweichung um eine Größenordnung der Potentialbarriere aus der ab initio Berechnung und der mittels XIAM ($1,1464(50)$ kJ mol^{-1}) bestimmten Potentialbarriere vor. Zu beachten ist hierbei, dass die absoluten Abweichungen zwischen den drei gewählten Methoden im 3,5-Difluortoluol deutlich geringer sind als im 2,6-Difluortoluol.

Das Vorzeichen von V_6 ist experimentell nicht eindeutig identifizierbar, da die Standardabweichung der Anpassungsrechnung für beide Vorzeichen ähnliche Werte aufweist. Ein größerer Unterschied der Standardabweichung ist zu erwarten, wenn Übergänge mit höheren J -Quantenzahlen oder Torsionsquantenzahlen mit Hilfe anderer Messverfahren detektierbar werden. Aufgrund der fehlenden Möglichkeiten, in RAM36 das Vorzeichen der potentiellen Energie zu bestimmen, wurde ein positives Vorzeichen angenommen,

welches einer Stellung der Wasserstoffatome außerhalb der Ringebene entspricht. Im bereits untersuchten nicht substituierten Toluol wurde diese Vorzeichenwahl für das V_6 -Potential ebenfalls angenommen. Die Höhe der so ermittelten Potentialbarriere befindet sich in der gleichen Größenordnung wie der des Toluols [137].

Tabelle 4.6: Potentielle Energiebarrieren sowie Dipolmomente von Toluol und dessen Derivaten

Molekül	$V_6 / \text{J mol}^{-1}$	μ / D
Toluol [137,147]	57,91210(12)	0,37
p-Fluortoluol [148–150]	57,777(76)	1,96(2)
p-Chlortoluol [151,152]	58,28(17)	1,71(2)
3,5-Difluortoluol	85,6(10)	2,059(2)
2,6-Difluortoluol	148,72(24)	0,907(2)

Mit den in Tabelle 4.6 gegebenen Werten wird deutlich, dass die Substitution eines ringständigen Wasserstoffatoms durch ein Halogenatom umso stärker die Potentialbarriere erhöht je näher sich der Substituent oder die Substituenten an der Methylgruppe befinden. Die Einführung von Fluor bzw. Chlor an der para-Position bewirkt nur eine geringe Veränderung der sechsfachen Potentialbarriere, und folglich wird die Ring-Methylgruppen-Bindung im Toluolsystem nur in geringem Maße beeinflusst. Die Substitution an den *ortho*-Positionen erhöht die Potentialbarriere dagegen wesentlich. Dies deutet einerseits auf sterische Wechselwirkungen zwischen den Halogensubstituenten und des Methylsubstituenten hin, andererseits spielen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem elektronegativen Fluor und elektropositiven Wasserstoff eine entscheidende Rolle. Diese Wechselwirkungen verursachen nicht nur die Gleichgewichtslage des Wasserstoffatoms der Methylgruppe in der Ringebene und somit nahe dem Fluorsubstituenten, sondern erhöhen gleichzeitig auch deutlich die Potentialbarriere. Für den Vergleich der Potentialbarriere im 3,5-Difluortoluol und p-Fluortoluol wird das in Abbildung 4.8 dargestellte elektrostatische Potential betrachtet. Es ist ersichtlich, dass an den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und an dem benachbarten Wasserstoffatomen des 3,5-Difluortoluol ein größeres Elektronendefizit als beim p-Fluortoluol vorliegt.

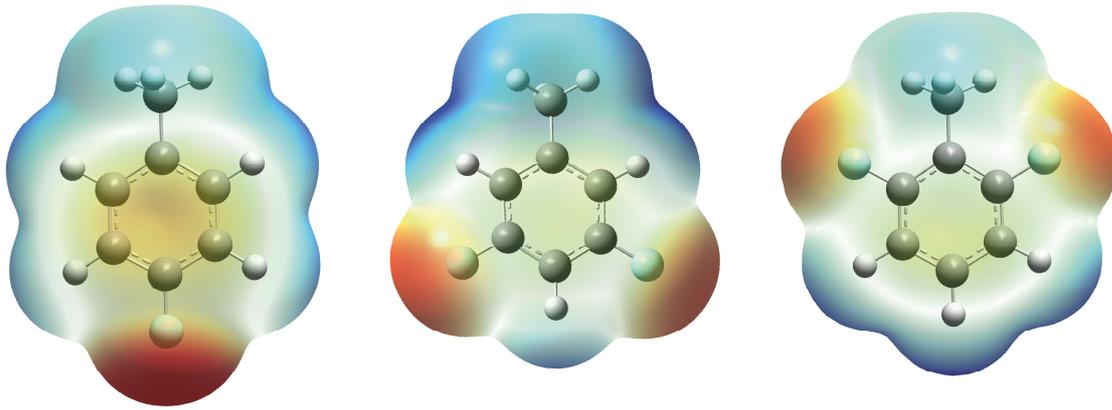


Abbildung 4.8: Elektrostatisches Potential von p-Fluortoluol (links), 3,5-Difluortoluol (mittig) und 2,6-Difluortoluol (rechts); blau: Elektronendefizit, rot: Elektronenüberschuss.

Konsistent ist die Anschauung über die Partiaalladungen: Die negativen Partiaalladungen von zwei Fluoratomen in *meta*-Stellung zur Methylgruppe führen zu einer höheren Partiaalladung des Kohlenstoffatoms C1 und somit zu einer erhöhten Partiaalladung der Wasserstoffatome der Methylgruppe (siehe Abb. 4.9). Diese erhöhte Partiaalladung bei vorliegender *meta*-Stellung im Vergleich zur *para*-Stellung wurde bereits im Fluortoluol beobachtet [153]; das am Fluor gebundene Kohlenstoffatom trägt in *meta*-Stellung eine Partiaalladung von 0,5 bzw. in *para*-Stellung eine Partiaalladung von 0,61. Das Vorliegen von zwei Fluoratomen in 3,5-Difluortoluol im Vergleich zu einem Fluoratom in p-Fluortoluol erhöht stark diese Tendenz. Folglich ist eine erhöhte Potentialbarriere für die interne Rotation der Methylgruppe im 3,5-Difluortoluol zu erwarten und wurde experimentell nachgewiesen.

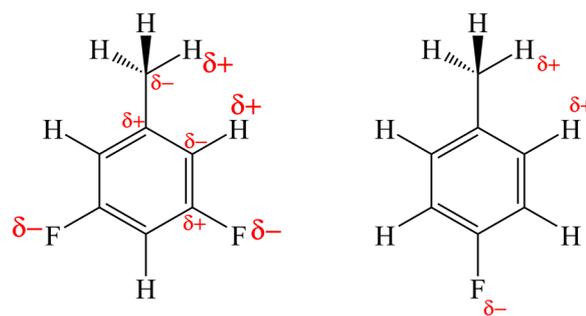


Abbildung 4.9: Partiaalladungen im 3,5-Difluortoluol (links) und p-Fluortoluol (rechts).

4.3 Zwei dreizählige Potentialbarrieren

Wie im voranstehenden Kapitel beschrieben, ist die interne Rotation eines Rotators mit C_{3v} -Symmetrie, z. B. einer Methylgruppe, mit interner Rotationsachse auf der Symmetrieachse eines C_{2v} -symmetrischen Molekülgerüst über eine sechszählige Barriere gehindert (siehe Difluortoluolisomere). Unter Einführung eines nicht symmetrischen Substituenten am Rumpf erniedrigt sich die Symmetrie des Molekülgerüsts auf C_s , wodurch die interne Rotation folglich über eine dreizählige Potentialbarriere gehindert ist. Am Beispiel von Paratoluolaldehyd wird deutlich, dass die Aldehydgruppe Informationen über ihre Orientierung aufgrund der Delokalisierung des Sauerstoff- π -Elektrons über den aromatischen Ring [154], über den gesamten Benzolring hinweg transportiert. Demzufolge gibt es für eine gegebene Stellung der Aldehydgruppe nur jeweils drei äquivalente Positionen für die Wasserstoffatome der Methylgruppe, die der Symmetrie entsprechend durch Rotation um 120° erreicht werden. Die Substitution eines weiteren Wasserstoffatoms am Phenylring durch eine Methylgruppe bewirkt aufgrund der Asymmetrie des Molekülgerüsts eine zweite, von der ersten unterscheidbare dreizählige Potentialbarriere. Die substituierenden Methylgruppen können dabei an verschiedene Positionen des Benzaldehydes gebunden sein. Im Folgenden werden 3,5-Dimethylbenzaldehyd und *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd (vgl. Abb. 4.10) explizit betrachtet [19] und mit *syn*- bzw. *anti*-3,4-Dimethylbenzaldehyd [18] im Hinblick auf Wechselwirkungen der Methylgruppen und daraus resultierenden Potentialbarrieren verglichen.

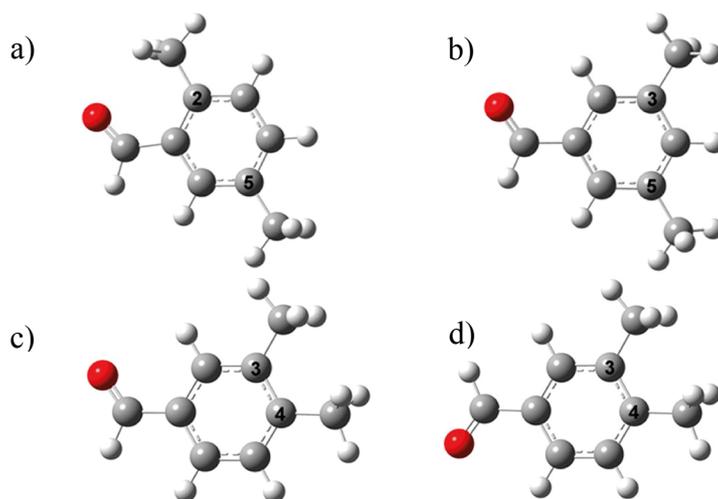


Abbildung 4.10: Struktur von *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd (a), 3,5-Dimethylbenzaldehyd (b), *syn*- (c) und *anti*-3,4-Dimethylbenzaldehyd (d). [155]

Dimethylbenzaldehyd wird unabhängig von den Positionen der Substituenten der G_{18} Permutations-Inversions-Gruppe zugeordnet. Diese setzt sich aus zwei nicht entarteten (A_1, A_2) und vier zweifach entarteten Symmetriespezies (E_1, E_2, E_3, E_4) zusammen [143,156]. Die nicht entarteten irreduziblen Darstellungen werden im Folgenden mit A bezeichnet, da die Kennzeichnungen nur die Komponenten eines K -Typ-Dubletts differenzieren. Eine schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms für $J=K=0$ ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

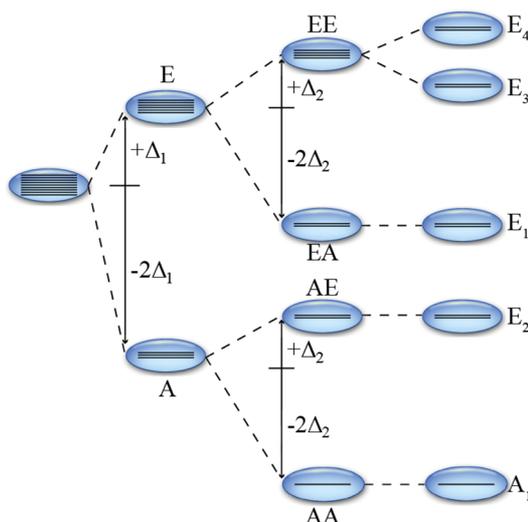


Abbildung 4.11: Energieniveaudiagramm der G_{18} Permutations-Inversions-Gruppe für $J=K=0$.

Ein Energieniveau ist unter Vernachlässigung der internen Rotation (unendlich hohe Barriere) neunfach entartet. Wird die Rotation einer Methylgruppe berücksichtigt, spaltet das Niveau wie zuvor in eine dreifach entartete "A"-Komponente und in eine sechsfach entartete "E"-Komponente auf. Diese Energieniveaus werden mit einer Rotation der zweiten Methylgruppe jeweils erneut in eine A- und eine E-Komponente aufgespalten, und es resultieren die "AA"-, "AE"-, "EA"- und "EE"-Komponenten. Infolge der Wechselwirkung zwischen den beiden internen Rotatoren spaltet das vierfach entartete Energieniveau der "EE"-Komponente in die zwei zweifach entarteten Niveaus (E_3 und E_4) auf. Physikalisch können die Energieniveaus über die zugehörigen Drehimpulse definiert werden [156]. Die A-Komponente weist keinen Drehimpuls auf, bei den E_1 - und E_2 -Komponenten tritt jeweils bei einem Rotator ein Drehimpuls auf, und bei den E_3 - und E_4 -Komponenten zeigen beide Rotatoren einen Drehimpuls, die dabei in Phase (E_4) oder

außer Phase (E_3) gekoppelt sein können. Infolge der asymmetrischen Aldehydgruppe sind die Positionen, an denen die Methylgruppen eingeführt werden, keinesfalls identisch. Unter Annahme, dass die Aldehydgruppe am Kohlenstoffatom C1 und die Methylgruppen am C3 und C4 des Benzolrings gebunden sind, existieren zwei Isomere, je nach Orientierung der Aldehydgruppe. Liegt das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe in Richtung der nächstgelegenen Methylgruppe, wird die Vorsilbe *syn* benutzt. Nach Geometrieoptimierungsberechnungen liegt in beiden Konformationen ein Wasserstoffatom jeder Methylgruppe in der Symmetrieebene des Moleküls. Aus der direkten Nachbarschaft der Methylgruppen resultieren für *syn*-3,4-Dimethylbenzaldehyd und *anti*-3,4-Dimethylbenzaldehyd sterische Wechselwirkungen und relativ starre Strukturen, für welche mit MP2/cc-pVTZ hohe Potentialbarrieren von $6,21 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $6,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. $5,63 \text{ kJ mol}^{-1}$ sowie $5,97 \text{ kJ mol}^{-1}$ [19] berechnet werden. Die Gleichgewichtszustände bzw. die Übergangszustände treten in regelmäßigen 60° Schritten der Methylgruppenrotation auf.

Die symmetrischen Anordnungen der Methylgruppen am Kohlenstoffatom C3 und C5 des Benzaldehyds führen zu lediglich einer möglichen Konformation. Für den Gleichgewichtszustand wird mit geometrieoptimierten Berechnungen jeweils ein Wasserstoffatom jeder Methylgruppe senkrecht zur Molekülebene vorhergesagt. Diese Anordnung ist für die beiden Methylgruppen ekliptisch oder gestaffelt möglich (siehe Abb. 4.12).

Die gestaffelte Anordnung stellt nach den Berechnungen das absolute Potentialminimum dar. Die beiden dreifach auftretenden Potentialbarrieren entsprechen der Anordnung eines Wasserstoffatoms in der Symmetrieebene. Liegt eine ekliptische Anordnung der Methylgruppen vor, so ist die Potentialbarriere besonders hoch. Die Energieminima bzw. Energiemaxima wiederholen sich in relativ regelmäßigen Abständen von $\sim 60^\circ$ -Torsionen.

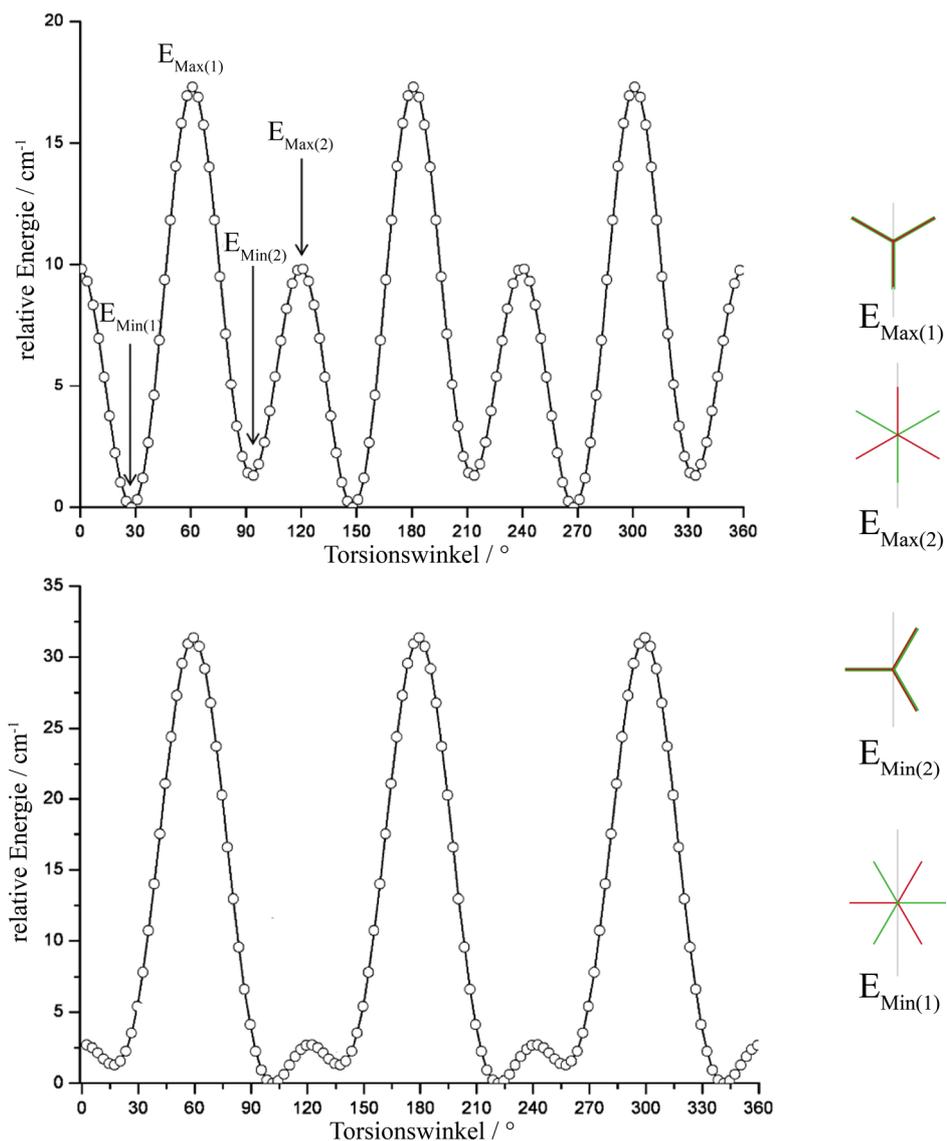


Abbildung 4.12: links: berechnete Potentialkurven des 3,5-Dimethylbenzaldehydes in 3°-Schritten entlang des Torsionswinkel für die Rotation der C5-Methylgruppe (oben) und der C3-Methylgruppe (unten) mit der jeweils anderen Methylgruppe auf der Gleichgewichtsposition festgehalten; rechts: Lage der Methylgruppen (rot/grün) zum Benzolring (grau). [155]

Im 2,5-Dimethylbenzaldehyd ist die an dem Kohlenstoff C2 gebundene Methylgruppe sterisch in ihrer Rotation deutlich gehindert, und die am Kohlenstoff C5 gebundene Methylgruppe rotiert, ähnlich der Methylgruppen im 3,5-Dimethylbenzaldehyd, annähernd ungehindert. Abhängig von der Stellung der Aldehydgruppe ist eine *syn*- oder *anti*-Konformation möglich. Die *anti*-Konformation weist aufgrund von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und dem

Wasserstoffatom der Aldehydgruppe eine um $4,23 \text{ kJ mol}^{-1}$ höher vorhergesagte Energie auf und wird demnach nicht im Molekularstrahl ($\sim 2 \text{ K}$) populiert vorliegen. In der *syn*-Konformation weist die Gleichgewichtsposition der Methylgruppe am C2-Atom ein Wasserstoffatom in der Molekülebene an der zur Aldehydgruppe abgewandten Seite auf. Unter Fixierung der Methylgruppe am C2-Atom in dieser Gleichgewichtsposition wird die Rotation der Methylgruppe am C5-Atom betrachtet. Die eindimensionale Betrachtung mit der Methode B3LYP und dem Basissatz cc-pVTZ prognostiziert eine dreizählige Potentialbarriere. Die Berechnung auf dem MP2 Niveau mit gleichem Basissatz ergibt eine Rotation mit sechs Energieminima und zwei Sätzen mit jeweils drei äquivalenten Energiebarrieren (siehe Abb. 4.13).

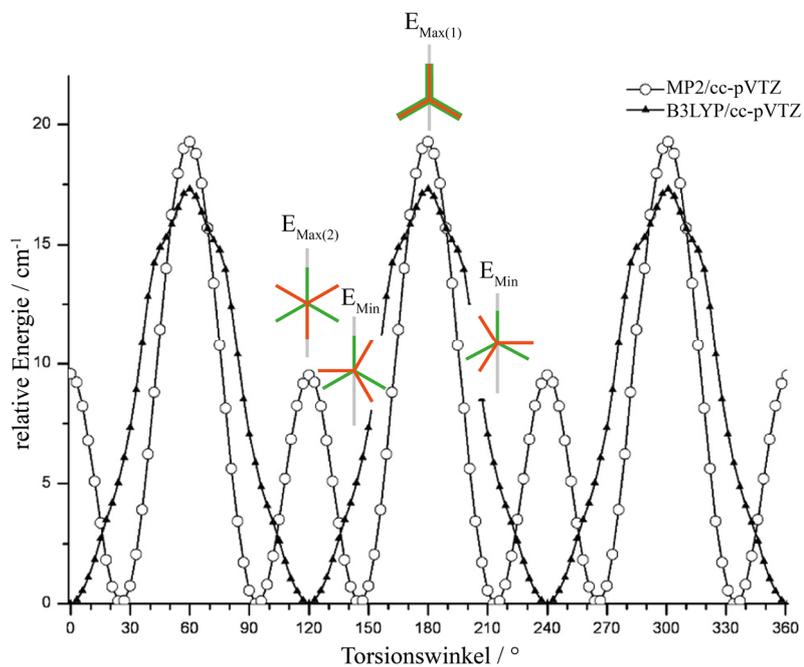


Abbildung 4.13: Berechnete Potentialkurve des *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehydes in 3° Schritten entlang des Torsionswinkels für die Rotation der C5-Methylgruppe. [155]

Im MP2 vorhergesagten Gleichgewichtszustand befindet sich ein Wasserstoffatom an der C5-Methylgruppe senkrecht zur Symmetrieebene, somit ergeben sich durch Rotation von genau 120° drei Energieminima. Aufgrund der senkrechten Position oberhalb oder unterhalb der Symmetrieebene verdoppelt sich diese Anzahl auf sechs äquivalente Energieminima (E_{Min}). Die Übergangszustände mit höherer Potentialbarriere ($E_{\text{Max},1}$) weisen eine ekliptische Stellung der Wasserstoffatome auf. Gestaffelte Anordnungen der

Wasserstoffatome zeigen die Übergangszustände mit niedriger Potentialbarriere ($E_{\text{Max},2}$). Aufgrund der unterschiedlichen Barrierenbreiten alterniert die Separation der Energieminima zwischen 70° für die Überwindung der höheren Potentialbarrieren und 50° bei der Überwindung der niedrigeren Barrieren. Eine weitere Potentialkurve zum Vergleich wird in Abbildung 4.14 dargestellt, in der die Methylgruppe am C2-Atom im Übergangszustand festgehalten wird, d.h. das sich in der Ebene befindende Wasserstoffatom zeigt in Richtung der Aldehydgruppe. Die ekliptische Anordnung mit der zweiten Methylgruppe liegt hierbei energetisch erhöht und die gestaffelte Anordnung energetisch erniedrigt im Vergleich zur Anordnung mit dem C2-Atom im energetischen Minimum vor. Diese Änderung der Potentialhöhe um ca. 50 % kann auf starke Wechselwirkungen über das delokalisierte π -Elektronensystem zwischen den beiden Methylgruppen hinweisen.

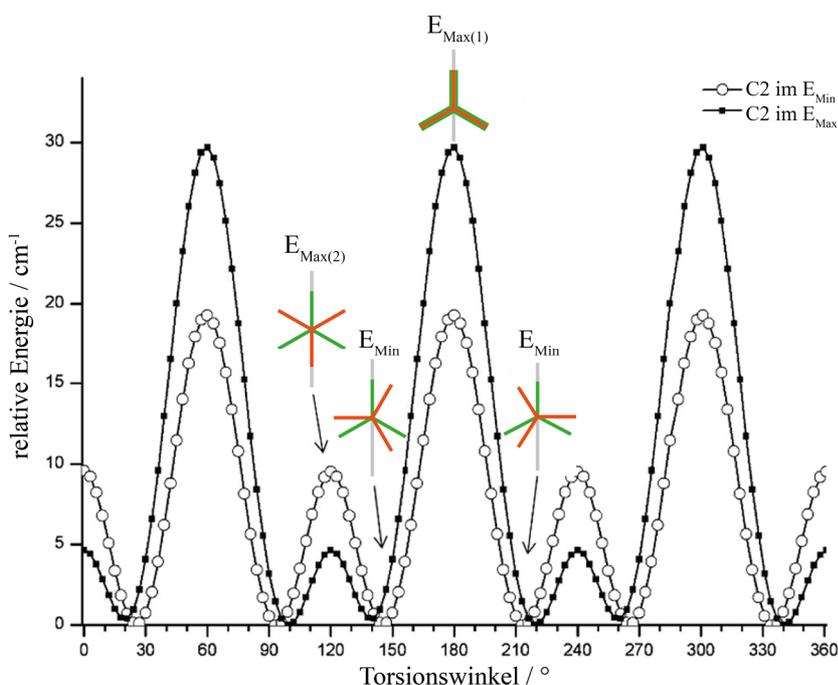


Abbildung 4.14: Berechnete Potentialkurve (MP2/cc-pVTZ) des *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehydes in 3° Schritten entlang des Torsionswinkels für die Rotation der C5-Methylgruppe mit der C2-Methylgruppe in der Gleichgewichtsposition (weiße Punkte) und in der Übergangszustandsposition (schwarze Punkte).

[155]

Zur Aufstellung des Hamiltonoperators werden die Terme der potentiellen und kinetischen Energie zuerst einzeln im Hauptträgheitsachsensystem (PAM) betrachtet. Die

potentielle Energie entspricht einer von den Torsionswinkeln α_1 und α_2 abhängigen Funktion $V(\alpha_1, \alpha_2)$. Diese wird erneut in einer Fourier Reihe entwickelt [157], deren erste von Null verschiedenen Terme sind

$$\begin{aligned}
V(\alpha_1, \alpha_2) &= \frac{1}{2}V_{3,1}(1 - \cos 3\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{3,2}(1 - \cos 3\alpha_2) \\
&+ \frac{1}{2}V_{6,1}(1 - \cos 6\alpha_1) + \frac{1}{2}V_{6,2}(1 - \cos 6\alpha_2) \\
&+ V_{12s}\sin 3\alpha_1\sin 3\alpha_2 + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2).
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Die V_3 -Terme entsprechen den bereits beschriebenen Potentialbarrieren der einzeln betrachteten Rotationen einer Methylgruppe. Für die höheren V_6 -Potentialterme werden sehr kleine Werte erwartet, und während der Anpassungsrechnung werden diese auf dem Wert Null festgehalten. Aufgrund von Wechselwirkungen der Rotatoren zueinander werden die Terme V_{12} eingeführt.

Die klassische kinetische Energie

$$\hat{T} = \frac{1}{2}(\varpi_x \varpi_y \varpi_z \dot{\alpha}_1 \dot{\alpha}_2) \begin{pmatrix} I_x & 0 & 0 & \lambda_{x1}I_{\alpha 1} & \lambda_{x1}I_{\alpha 2} \\ 0 & I_y & 0 & \lambda_{y1}I_{\alpha 1} & \lambda_{y1}I_{\alpha 2} \\ 0 & 0 & I_z & \lambda_{z1}I_{\alpha 1} & \lambda_{z1}I_{\alpha 2} \\ \lambda_{x1}I_{\alpha 1} & \lambda_{y1}I_{\alpha 1} & \lambda_{z1}I_{\alpha 1} & I_{\alpha 1} & 0 \\ \lambda_{x1}I_{\alpha 2} & \lambda_{y1}I_{\alpha 2} & \lambda_{z1}I_{\alpha 2} & 0 & I_{\alpha 2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varpi_x \\ \varpi_y \\ \varpi_z \\ \dot{\alpha}_1 \\ \dot{\alpha}_2 \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

wird im Allgemeinen durch den Geschwindigkeitsvektor $(\varpi_x \varpi_y \varpi_z \dot{\alpha}_1 \dot{\alpha}_2)$ und den Trägheitstensor dargestellt [128]. Aufgrund der Lage der Rotationsachse in der x,y -Ebene ist der Richtungskosinus λ_{z1} unter dieser Symmetriebedingung gleich Null [158].

In Bezug auf den Impulsvektor $(\hat{P}_x \hat{P}_y \hat{P}_z \hat{p}_1 \hat{p}_2)$ wird der Trägheitstensor invertiert und für die kinetische Energie ergibt sich

$$\hat{T} = \frac{1}{2}(\hat{P}_x \hat{P}_y \hat{P}_z \hat{p}_1 \hat{p}_2) \begin{pmatrix} \frac{1}{2I_x} + Z_{xx} & Z_{xy} & 0 & -Q_{x1} & -Q_{x2} \\ Z_{xy} & \frac{1}{2I_y} + Z_{yy} & 0 & -Q_{y1} & -Q_{y2} \\ 0 & 0 & \frac{1}{2I_z} + Z_{zz} & 0 & 0 \\ -Q_{x1} & -Q_{y1} & 0 & F_1 & F' \\ -Q_{x2} & -Q_{y2} & 0 & F' & F_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{P}_x \\ \hat{P}_y \\ \hat{P}_z \\ \hat{p}_1 \\ \hat{p}_2 \end{pmatrix}. \tag{4.18}$$

Dabei entsprechen die Außerdiagonalelemente

$$Z_{gg'} = \rho_{g1}\rho_{g'1}F_1 + (\rho_{g2}\rho_{g'1}F_1 + \rho_{g1}\rho_{g'2})F' + \rho_{g2}\rho_{g'2}F_2 \quad (4.19)$$

$$Q_{g1} = \rho_{g1}F_1\rho_{g2}F' \quad (4.20)$$

$$Q_{g2} = \rho_{g1}F'\rho_{g2}F_2 \quad (4.21)$$

mit Z_{gz} , Q_{z1} und Q_{z2} gleich Null unter den gegebenen Symmetriebedingungen. Die Diagonalelemente $\frac{1}{2I_g} + Z_{gg}$ werden in Näherung als $\frac{1}{2I_g}$ angenommen. Der aus der Summation der potentiellen (Gleichung 4.16) und kinetischen Energie (Gleichung 4.18) erhaltene quantenmechanische Hamiltonian wird zur besseren Übersicht in folgende Terme gruppiert:

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_{tr} + \hat{H}_{t1} + \hat{H}_{t2} + \hat{H}_{tt} \quad (4.22)$$

mit dem Term der Rotation

$$\hat{H}_r = \frac{1}{2I_x}\hat{P}_x^2 + \frac{1}{2I_y}\hat{P}_y^2 + \frac{1}{2I_z}\hat{P}_z^2 + Z_{xy}(\hat{P}_x\hat{P}_y + \hat{P}_y\hat{P}_x), \quad (4.23)$$

dem Torsion-Rotationswechselwirkungsterm

$$\hat{H}_{tr} = Q_{x1}\hat{P}_x\hat{p}_1 + Q_{x2}\hat{P}_x\hat{p}_2 + Q_{y1}\hat{P}_y\hat{p}_1 + Q_{y2}\hat{P}_y\hat{p}_2, \quad (4.24)$$

den beiden Termen der Torsion

$$\hat{H}_{t1} = \frac{1}{2}F_1\hat{p}_1^2 + \frac{1}{2}V_{31}(1 - \cos 3\alpha_1) \quad (4.25)$$

$$\hat{H}_{t2} = \frac{1}{2}F_2\hat{p}_2^2 + \frac{1}{2}V_{32}(1 - \cos 3\alpha_2) \quad (4.26)$$

und dem Term, welcher die Wechselwirkung zwischen den Rotatoren beinhaltet

$$\hat{H}_{tt} = F'\hat{p}_1\hat{p}_2 + V_{12s}\sin 3\alpha_1\sin 3\alpha_2 + V_{12c}(1 - \cos 3\alpha_1)(1 - \cos 3\alpha_2). \quad (4.27)$$

Wird \hat{p}_g in Gleichung (4.18) in den Term $\hat{p}_g - \wp_g$ mit $\wp_g = \sum_g \rho_g \hat{P}_g$ umgeformt [128],

lässt sich der Hamiltonoperator übersichtlicher formulieren

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{1}{2I_x}\hat{P}_x^2 + \frac{1}{2I_y}\hat{P}_y^2 + \frac{1}{2I_z}\hat{P}_z^2 + F_1(\hat{p}_1 - \wp_1)^2 + F_2(\hat{p}_2 - \wp_2)^2 \\ & + F'(\hat{p}_1 - \wp_1)(\hat{p}_2 - \wp_2) + F'(\hat{p}_2 - \wp_2)(\hat{p}_1 - \wp_1) \\ & + V(\alpha_1\alpha_2). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Die entsprechenden Anpassungsrechnungen an diesen Hamiltonoperator wurden mit dem Programm BELGI-Cs-2Tops [143] durchgeführt. Dieses Programm ist speziell für Moleküle mit einem symmetrischen, planaren Rumpf und zwei unterschiedlichen dreizähligen Rotoren und damit zwei unterschiedlich hohen dreizähligen Potentialbarrieren entwickelt worden und basiert auf der modifizierten [143] *principal axis method*. Die Diagonalisierung des Hamiltonian verläuft zweistufig. Im ersten Schritt werden die Torsionsoperatoren \hat{H}_{t1} , \hat{H}_{t2} und \hat{H}_{tt} diagonalisiert und anschließend der Rotationsoperator \hat{H}_r mit dem Rotations-Torsionsoperator \hat{H}_{tr} berücksichtigt.

Rotationsspektroskopische Untersuchung

Die spektroskopische Untersuchung der Dimethylbenzaldehydisomere wurde zuerst im hochaufgelösten Mikrowellenbereich durchgeführt, um die energetisch niedrig liegenden Konformere und Rotationslevel zu identifizieren. Im Anschluss wurde für den fernen Infrarotbereich ($50\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) die Synchrotron Strahlungsquelle SOLEIL [159] verwendet. Diese Anlage kombiniert das Synchrotron-Kontinuum mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer und einer auf 150 m eingestellten Multipassabsorptionszelle, in welche die Substanzen bei Raumtemperatur mit ihrem jeweiligen Gleichgewichtsdampfdruck injiziert werden. Das Infrarotspektrum konnte mit einer Auflösung von $0,5\text{ cm}^{-1}$ von M. Tudorie gemessen werden [19], dies folgt dem Kompromiss aus Signal- zu Rauschverhältnis und der Genauigkeit der Scheitelfrequenz. Abbildung 4.15 zeigt den unterscheidbaren Fingerprintbereich der drei Isomere.

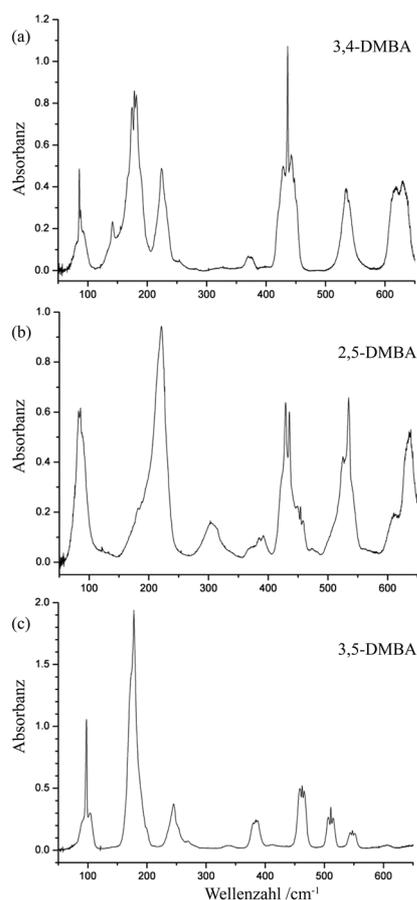


Abbildung 4.15: Infrarotspektrum von a) 3,4- b) 2,5- und c) 3,5-Dimethylbenzaldehyd (DMBA) bei Raumtemperatur. [155]

Aufgrund einer möglichen Überlagerung mit „hot bands“ (Übergänge mit höheren Schwingungsquantenzahlen bei erhöhter Temperatur), welche eine Verschiebung der Scheitelfrequenz bewirkt, wurde die Messungsgenauigkeit auf einige Wellenzahlen festgelegt. Im Mikrowellenbereich wurden unter Verwendung der heizbaren Düse (323 K) und Neon oder Argon als Trägergas (150-200 kPa) insgesamt 410 und 211 Übergänge für 3,5-Dimethylbenzaldehyd bzw. *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd gemessen (siehe Anhang A6.7 und A6.7). Eine detaillierte Auflistung der jeweiligen A- bis E₄-Übergänge und der Abweichung der Anpassungsrechnung ist in Tabelle 4.7 gegeben.

Tabelle 4.7: Anzahl und Art der angepassten Übergänge sowie die Abweichung von der Anpassungsrechnung

$\Gamma^{[a]}$	# ^[b]	<i>rms</i> ^[c]	<i>J</i> _{max} ^[d]	<i>K</i> _{max} ^[d]	$\Gamma^{[a]}$	# ^[b]	<i>rms</i> ^[c]	<i>J</i> _{max} ^[d]	<i>K</i> _{max} ^[d]
3,5-DMBA					<i>syn</i> -3,4-DMBA [18,19]				
A	67	1,9	11	5	A	36	1,5	15	3
E ₁	35	2,8	11	3	E ₁	27	1,2	12	3
E ₂	40	3,8	11	3	E ₂	28	1,8	12	3
E ₃	38	3,6	11	3	E ₃	27	2,5	12	3
E ₄	31	5,2	11	3	E ₄	27	1,6	12	3
Total	211	3,4			Total	145	1,8		
<i>syn</i> -2,5-DMBA					<i>anti</i> -3,4-DMBA [18,19]				
A	94	2,8	14	5	A	56	1,3	15	3
E ₁	80	4,4	14	5	E ₁	53	1,7	15	3
E ₂	87	3,3	14	5	E ₂	54	1,3	15	3
E ₃	73	3,6	14	5	E ₃	53	1,8	15	3
E ₄	76	3,9	14	5	E ₄	54	2,0	15	3
Total	410	3,7			Total	270	1,7		

^[a]Symmetriespezies

^[b]Anzahl der angepassten Linien

^[c]Standardabweichung (*rms*) in kHz

^[d]Größter, angepasster Wert von *J* bzw. *K*

Resultierend aus den zwei hohen Potentialbarrieren (>5,4 kJ mol⁻¹), die bei der Rotation beider Methylgruppen überwunden werden, sind in den Spektren der 3,4-Dimethylbenzaldehydisomere [18] ausschließlich kleine Aufspaltungen eines Übergangs vorhanden (siehe Abb. 4.16 b).

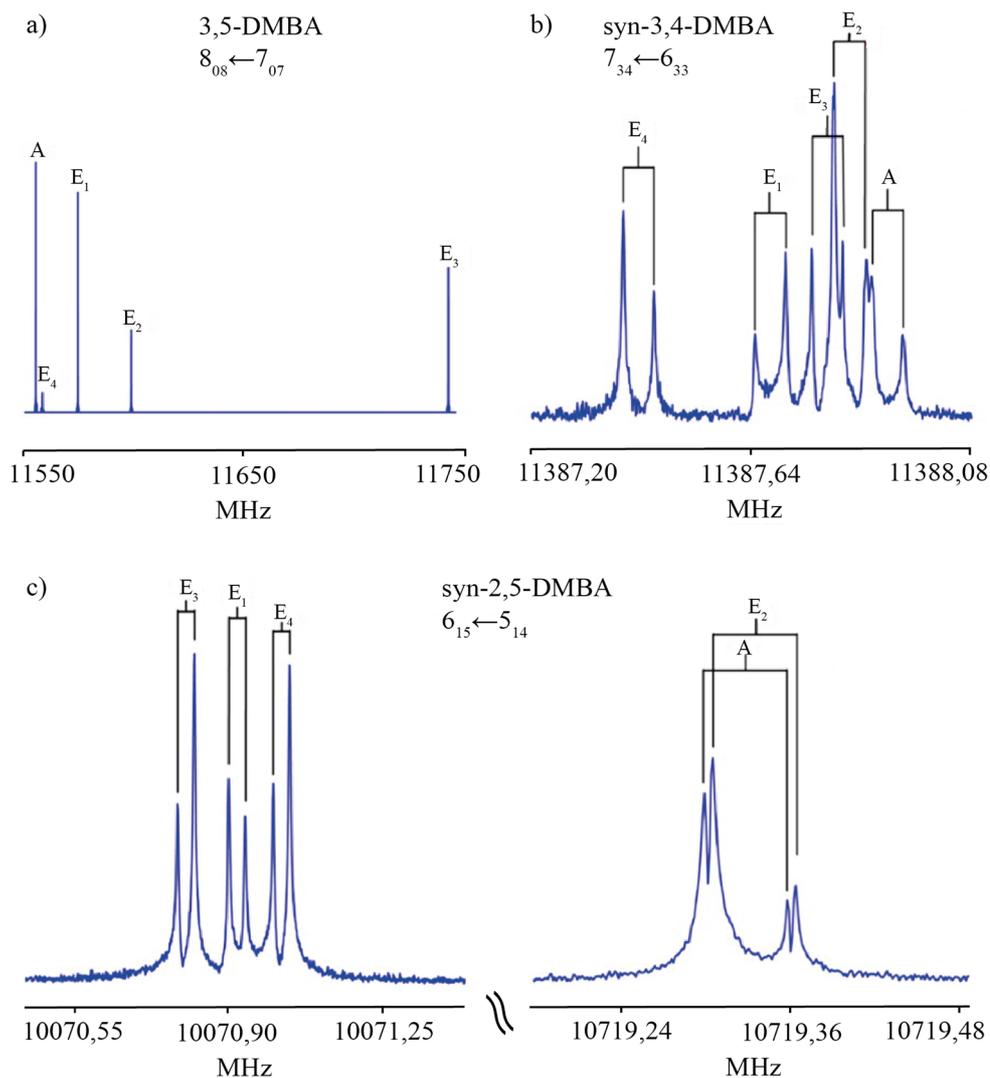


Abbildung 4.16: Spektren von a) 3,5-Dimethylbenzaldehyd, b) *syn*-3,4-Dimethylbenzaldehyd und c) *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd. [155]

Aufgrund der isolierten Lage der Muster und der eindeutigen Aufspaltung der Signale weist die Anpassungsrechnung der 14 Molekülkonstanten eine geringe Standardabweichung von 1,7 bzw. 1,8 kHz auf. In Tabelle 4.8 werden die experimentell bestimmten Parameter mit den aus ab initio Berechnungen erhaltenen Daten verglichen. Die Abweichung der Rotationskonstanten liegt bei unter 1% für beide Isomere. Die experimentell bestimmten Winkel zwischen der Achse der Methylgruppe und den *a*- bzw. *b*-Achsen der Moleküle weisen dagegen eine bemerkenswerte Abweichung zu den berechneten Winkeln auf.

Tabelle 4.8: Berechnete und experimentell bestimmte spektroskopische Konstanten von *syn*-3,4-Dimethylbenzaldehyd und *anti*-3,4-Dimethylbenzaldehyd

Parameter	Einheit	<i>Syn</i> -3,4-Dimethylbenzaldehyd		<i>Anti</i> -3,4-Dimethylbenzaldehyd	
		experimentell	ab initio ^[a]	experimentell	ab initio ^[a]
A_{PAM}	MHz	2686,08 (5,54)	2706,057	2934,98 (3,08)	2963,258
B_{PAM}	MHz	908,66 (68)	911,168	858,32 (15)	860,137
C_{PAM}	MHz	684,9108(4)	687,395	669,79937(15)	672,132
$f_1 = F_1$	kJ mol ⁻¹	0,066 ^[b]	0,066	0,065 ^[b]	0,065
$I\alpha_1$	u Å ²	3,156 ^[c]	3,124	2,980 ^[c]	3,124
V_{31}	kJ mol ⁻¹	6,078 (13)	6,053	5,4318 (16)	5,634
$f_2 = F_2$	kJ mol ⁻¹	0,065 ^[b]	0,065	0,066 ^[b]	0,066
$I\alpha_2$	u Å ²	3,781 ^[c]	3,126	2,784 ^[c]	3,124
V_{32}	kJ mol ⁻¹	6,59 (12)	6,209	5,750 (52)	5,969
$f_{12} = F_{12}$	kJ mol ⁻¹	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
V_{12s}	kJ mol ⁻¹	0		0	
V_{12c}	kJ mol ⁻¹	0		0	
ρ_{1a}		0,01666 (20)	0,01671	0,01624 (27)	0,017550
ρ_{1b}		0,00065 (20)	0,00024	-0,001752 (44)	-0,001525
ρ_1		0,01788(27)	0,01672	0,01633(27)	0,01762
ρ_{2a}		0,0111 (11)	0,00883	-0,01054 (52)	-0,0131
ρ_{2b}		0,00566 (26)	0,00479	-0,003585 (89)	-0,0037
ρ_2		0,0125(10)	0,01004	0,01113(52)	0,01365
θ	rad	-0,00649 (69) ^[d]		-0,00069 (18) ^[d]	-0,00167
$\angle(i1,a)$	Grad	6,6032 ^[e]	2,471	20,25 ^[e]	16,64
$\angle(i1,b)$	Grad	83,3968 ^[f]	87,532	69,75 ^[f]	73,35
$\angle(i1,c)$	Grad	90,00	90,0	90,00	90,0
$\angle(i2,a)$	Grad	33,6723 ^[e]	31,8340	49,30 ^[e]	44,20
$\angle(i2,b)$	Grad	56,3276 ^[f]	58,1700	40,70 ^[f]	45,79
$\angle(i2,c)$	Grad	90,00	90,0	90,00	90,0

^[a] MP2/cc-pVTZ

^[b] festgehaltener Parameter auf den ab initio Vorhersage

^[c] $I\alpha_1$ und $I\alpha_2$ erhalten über $I\alpha_1 = 505379.076/F_{01}$, mit $F_{01} = AB/[\rho_{1a}^2 B^2 + \rho_{1b}^2 A^2]^{1/2}$ bzw. äquivalent für $I\alpha_2$

^[d] Winkel um die y -Achse zwischen den a, b, c -Achsen des PAM und den x, y, z -Achsen

^[e] Winkel zwischen der Rotatorachse und der a -Achse

^[f] Winkel zwischen der Rotatorachse und der b -Achse

Im 3,5-Dimethylbenzaldehyd liegen zwei niedrige Potentialbarrieren vor. Dementsprechend weist das Spektrum große, schwierig zuzuordnende Aufspaltungen auf (siehe Abb. 4.16 a). Im dargestellten $8_{08}-7_{07}$ -Übergang ist die A-Komponente von der E_1 -Komponente ca. 25 MHz entfernt, bedingt durch die im Vergleich höhere Potentialbarriere von $\sim 0,634 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Aufspaltung der A-Komponente und der E_2 -Komponente des Übergangs beträgt ca. 50 MHz und ist auf die sehr kleine Potentialbarriere von $\sim 0,302 \text{ kJ mol}^{-1}$ zurückzuführen. Eine sehr große Aufspaltung von ca. 200 MHz liegt zwischen den Übergängen der E_3 - und E_4 -Komponenten. Dieses unter dem Gesichtspunkt der Zuordnung schwierigste Spektrum der Dimethylbenzaldehydisomere konnte dennoch präzise angepasst werden. Die Rotationskonstanten weichen weniger als 0,5% von den berechneten Werten ab (siehe Tabelle 4.9). Die Winkel zwischen der Achse der Methylgruppe und der *a*- bzw. *b*-Achse des Moleküls konnten ebenfalls genau bestimmt werden, die Abweichung zu den ab initio Werten beträgt hier weniger als $0,4^\circ$.

Eine Kombination aus dem ersten und zweiten Fall stellen die Hinderungen der Methylgruppenrotation von *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd dar. Die niedrige Potentialbarriere von ca. $0,064 \text{ kJ mol}^{-1}$ führt zu einer Aufspaltung von $\sim 650 \text{ MHz}$ zwischen dem A- und E_1 -Unterniveau des $6_{15}-5_{14}$ -Übergangs. Die zweite relativ hohe Potentialbarriere von ca. $6,76 \text{ kJ mol}^{-1}$ hat eine nahe an der Auflösung liegende Aufspaltung des A- und E_2 -Unterniveaus zur Folge (siehe Abb. 4.16 c). Das E_3 -Unterniveau liegt ca. 0,3 MHz vom E_4 -Unterniveau entfernt.

Die Anpassungsrechnung zeigt eine Abweichung von weniger als 0,5% mit der ab initio Berechnung für die Rotationskonstanten. Der Winkel zwischen der Symmetrieachse der Methylgruppe mit niedriger Potentialbarriere und den Molekülachsen weicht um $\sim 0,2^\circ$ von den berechneten Werten ab (siehe Tab.4.9). Dagegen weicht der Winkel der Methylgruppe mit hoher Potentialbarriere sogar um $\sim 3,2^\circ$ von den berechneten Werten ab.

Tabelle 4.9: : Experimentell bestimmte und ab initio Konstanten von 3,5- und *syn*-2,5-DMBA

Parameter	Einheit	3,5-Dimethylbenzaldehyd		<i>Syn</i> -2,5-Dimethylbenzaldehyd	
		experimentell	ab initio ^[a]	experimentell	ab initio ^[a]
A_{PAM}	MHz	1751,470(12)	1759,903	2499,09 (3,12)	2510,233
B_{PAM}	MHz	1095,5972(30)	1098,115	989,83 (16)	993,053
C_{PAM}	MHz	679,654595(90)	681,904	714,6513 (11)	717,810
$f_1 = F_1$	kJ/mol ⁻¹	0,065 ^[b]	0,065	0,063 ^[b]	0,063
$I\alpha_1$	u Å ²	3,1402 ^c	3,0983	3,1828 ^c	3,126
V_{31}	kJ/mol ⁻¹	0,634102 (74)	0,467	0,0640 (36)	0,215
		0 ^[b]	0,036	0 ^[b]	0,036
$f_2 = F_2$	kJ/mol ⁻¹	0,066 ^[b]	0,066	0,065 ^[b]	0,065
$I\alpha_2$	u Å ²	3,1101 ^[c]	3,071	1,3790 ^[c]	3,195
V_{32}	kJ/mol ⁻¹	0,302062 (49)	0,227	6,77(19)	7,12
		0 ^[b]	0,120		
$f_{12} = F_{12}$	kJ/mol ⁻¹	-0,00036	-0,00036	-0,0018	-0,0018
V_{12s}	kJ/mol ⁻¹	0,00870 (22)		0	-0,0598
V_{12c}	kJ/mol ⁻¹	-0,106456 (42)		0,092 (13)	0,120
ρ_{1a}		0,00265682(15)	0,00270	0,014210 (23)	0,014045
ρ_{1b}		-0,0066015(13)	-0,00652	-0,0026803 (49)	-0,002618
ρ_1		0,00976611(15)	0,00706	0,014461(24)	0,014287
ρ_{2a}		0,00779774(85)	0,00777	-0,0059 (11)	-0,014134
ρ_{2b}		0,00465464(51)	0,00459	0,00136 (24)	0,002855
ρ_2		0,00908132(99)	0,00903	0,0060 (11)	0,014420
θ	rad	-0,004746(10) ^[d]	-0,004689	0,00484(23) ^[d]	0,0001650
$\angle (i1,a)$	Grad	75,8694 ^[e]	75,512	25,465 ^[e]	25,248
$\angle (i1,b)$	Grad	14,1305 ^[f]	14,511	64,534 ^[f]	64,775
$\angle (i1,c)$	Grad	90	90	90	90
$\angle (i2,a)$	Grad	43,6594 ^[e]	43,453	30,235 ^[e]	27,050
$\angle (i2,b)$	Grad	46,3406 ^[f]	46,552	59,765 ^[f]	62,951
$\angle (i2,c)$	Grad	90	90	90	90

^[a] MP2/cc-pVTZ^[b] festgehaltener Parameter auf ab initio Vorhersage oder Null^[c] $I\alpha_1$ und $I\alpha_2$ erhalten über $I\alpha_1 = 505379.076/F_{01}$, mit $F_{01} = AB/[\rho_{1a}^2 B^2 + \rho_{1b}^2 A^2]^{1/2}$ bzw. äquivalent für $I\alpha_2$ ^[d] Winkel um die *y*-Achse zwischen den *a*-, *b*-, *c*-Achsen des PAM und den *x*-, *y*-, *z*-Achsen^[e] Winkel zwischen der Rotatorachse und der *a*-Achse^[f] Winkel zwischen der Rotatorachse und der *b*-Achse

Diskussion

Die Analyse der Spektren der vier Isomere von Dimethylbenzaldehyd liefert Rotationskonstanten, die von den ab initio Berechnungen $< 0,5-1,0\%$ abweichen. Im Allgemeinen wären größere Abweichungen zu erwarten, da die Moleküle experimentell im vibratorischen Grundzustand beobachtet wurden und sich die ab initio Berechnungen auf den Gleichgewichtszustand beziehen. Dementsprechend scheinen sich in diesem Fall verschiedene Effekte zu kompensieren. Die Aufspaltung des Grundzustandes aufgrund der Rotation der beiden Methylgruppen wurde für jedes Isomer nachgewiesen. Dabei wurden für das 3,5-Dimethylbenzaldehyd zwei niedrige Barrieren von $0,634102(74) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $0,302062(49) \text{ kJ mol}^{-1}$ und die Rotator-Rotator-Wechselwirkungskonstanten der potentiellen Energie $V_{12s}=0,00870(22) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $V_{12c}=-0,106456(42) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt.

Im *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd wurden eine niedrige Potentialbarriere von $0,0640(36) \text{ kJ mol}^{-1}$ und eine hohe Barriere von $6,77(19) \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Je höher die Barriere wird umso kleiner wird die Aufspaltung der Übergänge im Spektrum, und folglich ist die Genauigkeit der bestimmten internen Rotationskonstanten geringer und Korrelationseffekte zwischen den internen Rotationswinkeln und Barrierehöhen treten verstärkt auf. Es konnte für *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd dementsprechend nur eine Rotator-Rotator-Wechselwirkungskonstante, $V_{12c}=0,092(13) \text{ kJ mol}^{-1}$, bestimmt werden. Im Vergleich dazu wurden zwei hohe Barrieren von über $5,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die beiden Isomere des 3,4-Dimethylbenzaldehyd experimentell nachgewiesen [18]. Aufgrund der kleinen Aufspaltung konnten weniger Informationen gewonnen werden, und dementsprechend weisen die Winkel zwischen den Rotatoren und den *a*- bzw. *b*-Achsen des Molekülumpfes größere Abweichungen zum berechneten Wert auf. Über die Rotator-Rotator-Wechselwirkungskonstante konnte infolgedessen keine Aussage gemacht werden. Für eine verbesserte Anpassungsrechnung müsste die Korrelation zwischen den Wechselwirkungstermen verringert werden, z. B. durch Messungen angeregter Zustände und somit bei erhöhten Temperaturen (min. 50-80 K [19]).

Die Höhe der potentiellen Energiebarriere wird durch drei verschiedene Wechselwirkungen bzw. Effekte beeinflusst. Liegen zwei Substituenten in direkter Nachbarschaft (ortho) vor, so bewirken die sterischen Wechselwirkungen die größte Veränderung der

Barriere (siehe Abb. 4.17). Dies erklärt die hohen Potentialbarrieren ($\sim 5,4-6,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) in den 3,4-DMBA-Isomeren und die hohe Barriere ($\sim 6,8 \text{ kJ mol}^{-1}$) der am Kohlenstoffatom C2 gebundenen Methylgruppe im *syn*-2,5-DMBA. Liegt die Methylgruppe wie in 3,5-DMBA oder die am C5 gebundene Methylgruppe in *syn*-2,5-DMBA in meta-Position vor, ist die aufzuwendende Energie für eine interne Rotation der Methylgruppe von den sterischen Wechselwirkungen im Vergleich zu anderen Effekten unabhängig. Dies zeigt sich auch bei dem Vergleich der Potentialhöhen im 4-Methylbenzaldehyd und 3-Methylbenzaldehyd. Die Potentialhöhe bei der paraständigen Methylgruppe liegt bei ca. $0,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ [154], bei der metaständigen Methylgruppe liegt die Potentialbarriere bei ca. $0,055$ oder $0,43 \text{ kJ mol}^{-1}$ [160] je nach Orientierung des Sauerstoffatoms der Aldehydgruppe von der Methylgruppe weg oder zur Methylgruppe hin. D.h. es müssen weitere Wechselwirkungen vorliegen.

Im Vergleich mit 2,6-Difluortoluol (siehe Kapitel 4.2) kann die energieniedrigste Konformation des 2,5-Dimethylbenzaldehyds aufgrund der geringeren Elektronegativität des Sauerstoffes keine Wasserstoffbrückenbindung aufweisen. Gleichwohl resultieren aus der Betrachtung der Resonanzstrukturen weitreichende elektronische Wechselwirkungen (siehe Abb. 4.17). Das Sauerstoffatom ist hierbei negativ und folglich das Kohlenstoffatom C4 positiv geladen. Eine elektronische Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und einem Wasserstoffatom der Methylgruppe ist umso stärker ausgeprägt je näher diese aneinander liegen. Im *syn*-2,5-DMBA ist der Abstand des Sauerstoffatoms zum Wasserstoffatom besonders klein, und eine größere elektronische Wechselwirkung im Vergleich zu dem *syn*-3,4-DMBA ist zu erwarten. Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung im *anti*-3,4-DMBA ist aufgrund der Lage der Aldehydgruppe nicht mehr möglich, und somit resultieren kleinere Potentialbarrieren für das *anti*-Konformer im Vergleich zu dem *syn*-Konformer. Diese Tendenz ist auch in ähnlichen Molekülen beobachtbar. Im *O-cis*-3-Methylbenzaldehyd ist eine Potentialhöhe von $0,42976(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ experimentell bestimmt worden [160]. Dagegen entspricht die Potentialhöhe im *O-trans*-3-Methylbenzaldehyd lediglich $0,0555(4) \text{ kJ mol}^{-1}$ [160]. Des Weiteren lassen sich hierdurch die unterschiedlichen Potentialbarrieren im 3,5-Dimethylbenzaldehyd erläutern. Die zum Sauerstoffatom *cis* stehende Methylgruppe weist eine höhere Potentialbarriere als die *trans*-ständige Methylgruppe auf, entsprechend der Tendenz die im 3,4-Dimethyl-

benzaldehyd experimentell beobachtet wurde. Bemerkenswert ist, dass die Potentialbarriere der trans-ständigen Methylgruppe im 3,5-Dimethylbenzaldehyd ($0,3021 \text{ kJ mol}^{-1}$) höher als die trans-ständige Methylgruppe im *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd ($0,0640 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist. Dies lässt sich zum einen über den negativen mesome-

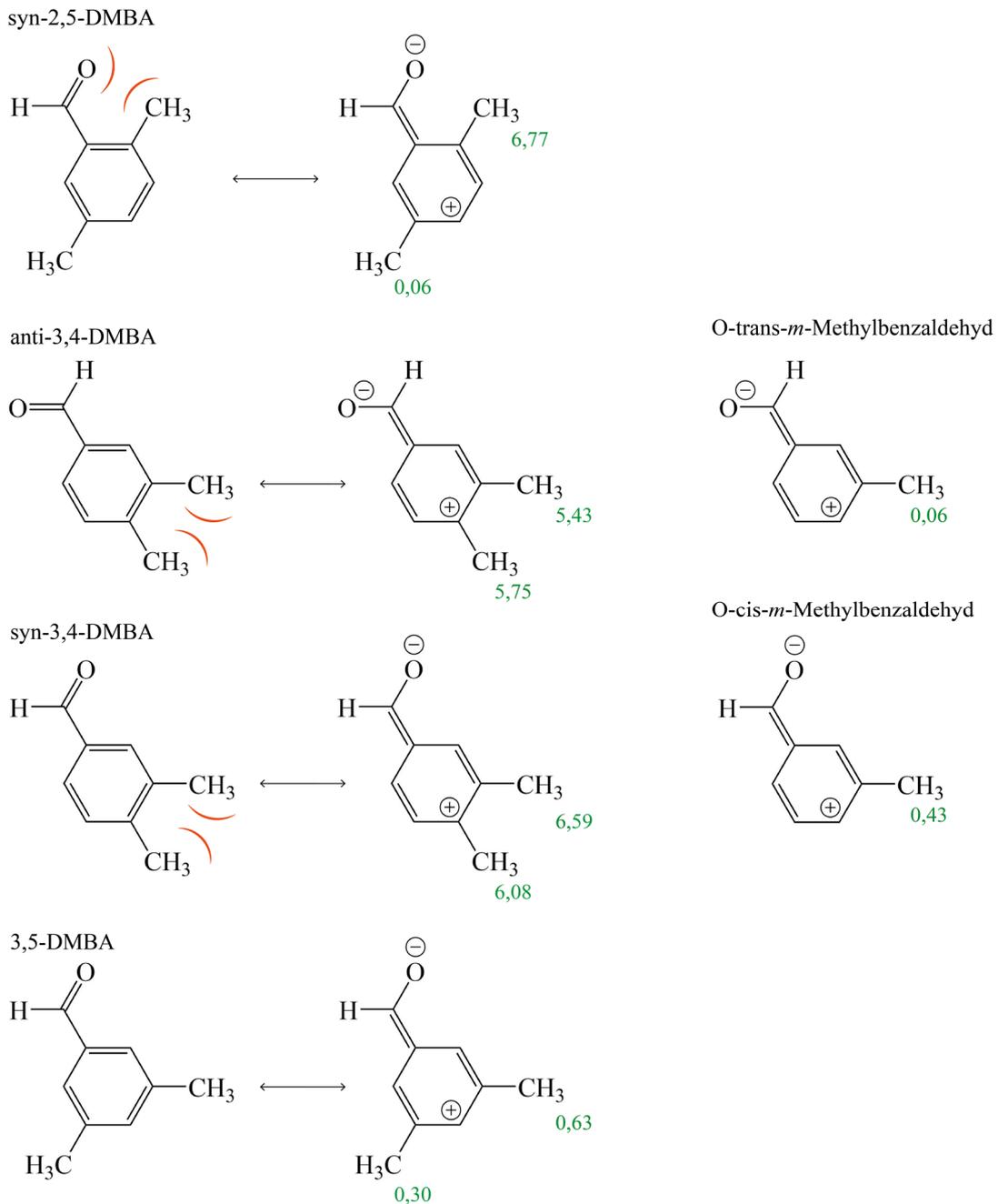
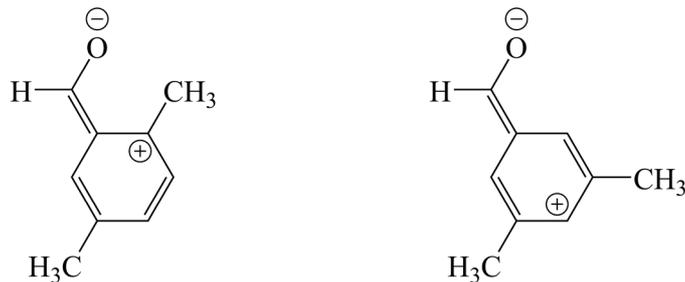


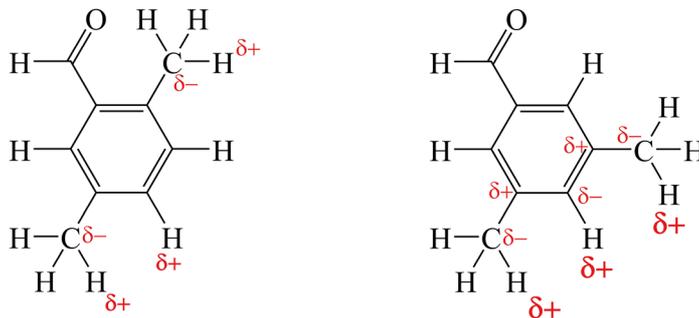
Abbildung 4.17: Sterische Wechselwirkungen (rot), Potentialbarrieren (grün) in kJ mol^{-1} und Resonanzstrukturen von Dimethylbenzaldehyd im Vergleich mit *m*-Methylbenzaldehyd.

ren Effekt der Aldehydgruppe erklären. Im *syn*-2,5-Dimethyl-benzaldehyd ist die cis-ständige Methylgruppe in der Lage das Elektronendefizit innerhalb des Rings eher zu verringern als dies die cis-ständige Methylgruppe im 3,5-Dimethylbenzaldehyd vermag. Zum anderen wirkt der induktive Effekt zweier zueinander meta-ständigen Methylgruppen (3,5-DMBA) sich besonders auf das dazwischen liegende Wasserstoffatom aus. Dieses trägt eine positive Partialladung, die im Verhältnis zum Wasserstoffatom im *syn*-2,5-Dimethylbenzaldehyd ausgeprägter vorliegt (siehe Abb. 4.18).

Induktiver Effekt



Mesomerer Effekt



Elektrostatishes Potential

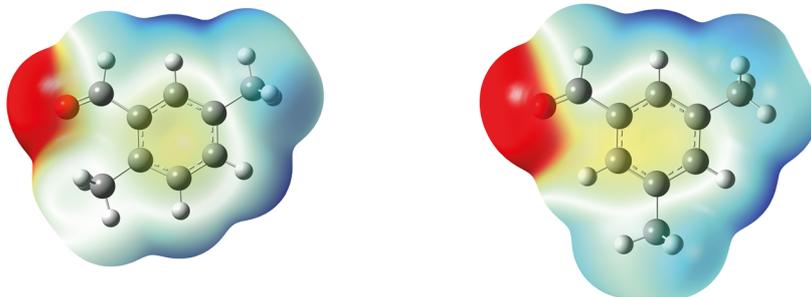


Abbildung 4.18: Isomerer und mesomerer Effekt sowie elektrostatishes Potential von *syn*-2,5- und 3,5-Dimethylbenzaldehyd.

Das für einen C_s -Molekülrumpf mit zwei C_{3v} -Rotatoren geschriebene Programm BELGI- C_s -2Tops erwies sich zur Anpassung der spektroskopischen Daten als sehr geeignet. Die erhaltenen Potentialbarrieren stimmen gut mit den aus den quantenchemischen Berechnungen (MP2/cc-pVTZ) erhaltenen Werten überein (vgl. Tabelle 4.10 und 4.11). Mit Hilfe der experimentell ermittelten Werte wurden zuerst verschiedene Methoden und Basissätze zur quantenchemischen Berechnung herangezogen und anschließend einige Parameter im Programm BELGI- C_s -2Tops auf diese Werte festgehalten, um Korrelationen zu senken und damit eine größere Genauigkeit der schwer zu berechnenden Parameter zu erzielen.

4.4 Zweizählige Potentialbarriere

In Gegensatz zu den Molekülen der vorangegangenen Kapitel stellt 2,6-Difluorphenol ein Molekül mit lediglich C_{2v} -symmetrischem aromatischem Rumpf und asymmetrischem internen Rotator dar. Aufgrund der Überlappung des p-Orbitals des freien Elektronenpaares des sp^2 -hybridisierten Sauerstoffatoms mit den p-Orbitalen des Benzolrings liegt die Hydroxylgruppe planar in der Ringebene. Demzufolge ist die Dipolkomponente in c -Richtung Null und es existieren ausschließlich Dipolkomponenten in a - und b -Richtung (siehe Abb.4.19).

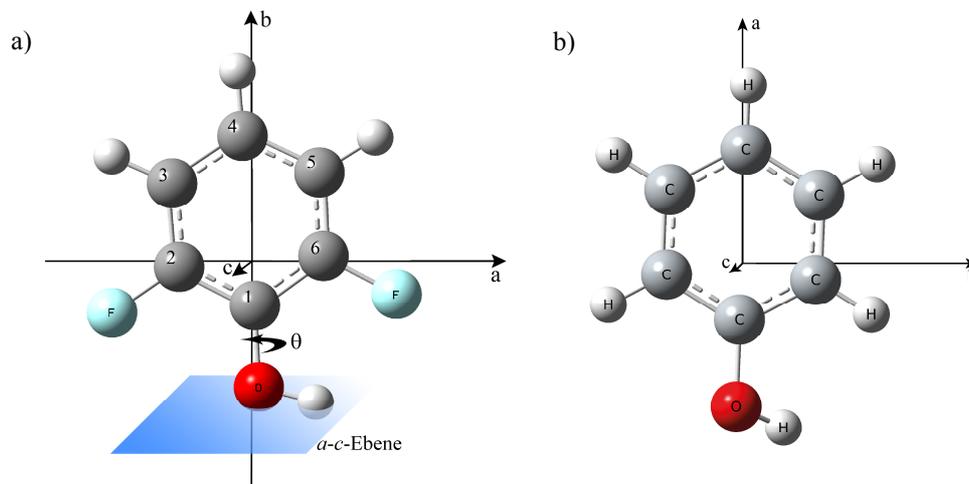


Abbildung 4.19: Struktur von a) 2,6-Difluorphenol [161] und b) Phenol mit Achsen.

Die folgenden Ausführungen gelten sowohl für 2,6-Difluorphenol [20] als auch für Phenol unter Beachtung des Austausches der a - mit der b -Achse. In beiden Molekülen liegt die interne Rotationsachse in der a - b -Ebene und im 2,6-Difluorphenol entlang der C-O-Achse, nahe der b -Achse. Diese Annahme wird durch den zweidimensionalen Scan der relaxierten potentiellen Energie des Wasserstoffatoms in der a - c -Ebene (siehe Abb. 4.20) bestätigt. Für diese Berechnung wurde die MP2-Methode mit dem 6-311++G(d,p) Basissatz verwendet.

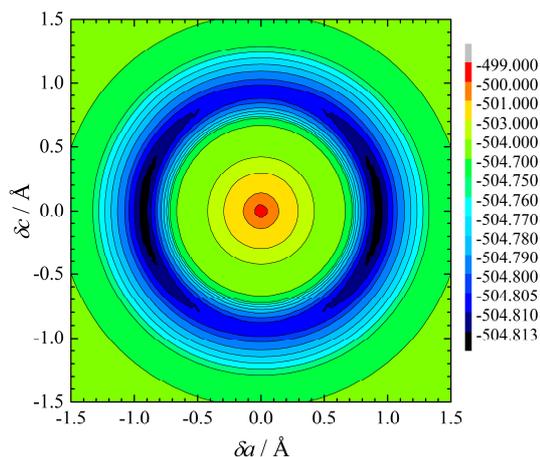


Abbildung 4.20: Scan der relaxierten, potentiellen Energie (in Hartree) des Wasserstoffatoms in der a - c -Ebene, der Mittelpunkt befindet sich oberhalb des Sauerstoffatoms, δa und δc entsprechen der Auslenkung in a - bzw. c -Richtung. [161]

Die Rotation der Hydroxylgruppe bewirkt dementsprechend die Invertierung der μ_a -Komponente des Dipolmomentvektors. Die Tunnelbewegung zwischen diesen beiden möglichen Konfigurationen führt über eine zweizählige Potentialbarriere zu einer Aufspaltung der Übergänge im Spektrum. In Abbildung 4.21 ist die potentielle Energie in Abhängigkeit des Torsionswinkels C6-C1-O-H dargestellt. Die beiden Energiemaxima liegen bei 90° bzw. 270° , d.h. bei maximaler Stellung außerhalb der Ringebene.

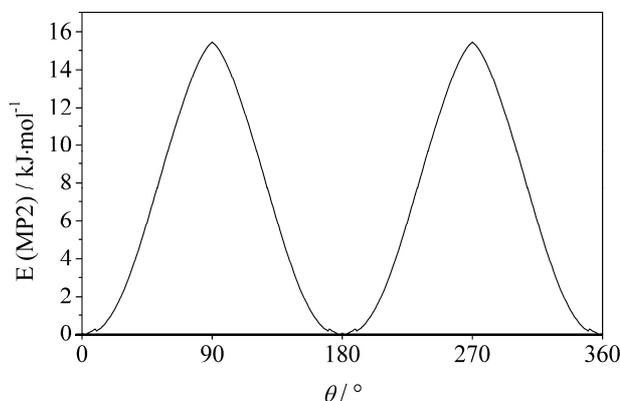


Abbildung 4.21: Potentielle Energie in Abhängigkeit des Torsionswinkels θ . [161]

Die Molekülsymmetriegruppe G_4 beschreibt diese interne Rotation [162]. Im Grenzfall der freien Rotation ($V_2=0$) liegen alle Niveaus mit den Quantenzahlen m (außer $m=0$) entartet vor, bei geraden m mit den symmetrischen Torsionswellenfunktionen A_1 und A_2 und bei ungerade m mit den antisymmetrischen Torsionswellenfunktionen B_1 und B_2 . Im

Grenzfall des harmonischen Oszillators ($V_2 = \infty$) liegen alle Niveaus entartet vor, gekennzeichnet durch die Quantenzahlen v , mit geraden v für A_1 und B_2 bzw. mit ungeraden v für A_2 und B_1 . Im Korrelationsdiagramm (Abb. 4.22) ist der Übergang zwischen den Grenzfällen dargestellt. Zwischen den Grenzfällen liegt keine Entartung der Niveaus vor und die symmetrischen Zustände (A_1 und A_2) werden mit $+$ bzw. die antisymmetrischen Zustände (B_1 und B_2) mit $-$ gekennzeichnet.

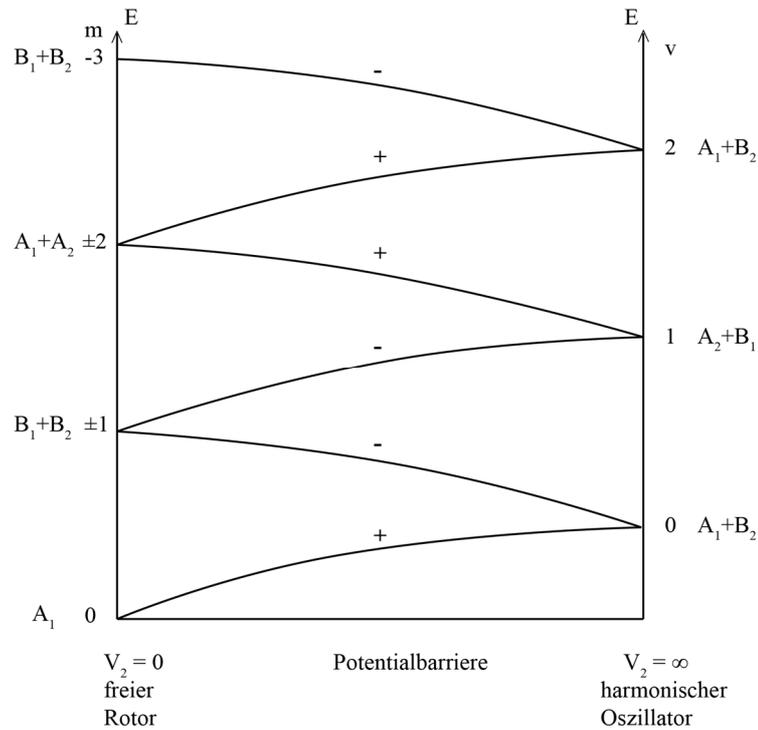


Abbildung 4.22: Korrelationsdiagramm der Molekülsymmetriegruppe G_4 [in Anlehnung an [162]].

Aufgrund der Überschallexpansion und der damit verbundenen geringen Temperatur im Molekularstrahl werden nur der vibratorische Grundzustand $v=0$ oder die entsprechenden die Torsionszustände 0^+ und 0^- besetzt. Die Aufspaltung der Energieniveaus in das tiefer liegende Unterniveau 0^+ und das höher liegende Unterniveau 0^- aufgrund der Torsion beträgt ΔE .

Der für die Analyse des Spektrums benötigte quantenmechanische Hamiltonoperator wird als Summation des Rotationsterms \hat{H}_r , des Zentrifugalverzerrungsterms \hat{H}_{cd} und des Vibration-Torsion-Wechselwirkungsterms \hat{H}_{vt} behandelt.

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_{cd} + \hat{H}_{vt} \quad (4.29)$$

Der Rotationsterm \hat{H}_r wurde so gewählt, dass er sich aus den für beide Torsionszustände gleichen effektiven Rotationskonstanten (A , B und C) und dem vibratorischen Eigenwert E mit

$$\hat{H}_r = E + A\hat{P}_A^2 + B\hat{P}_B^2 + C\hat{P}_C^2. \quad (4.30)$$

zusammen setzt [163]. Zur Beschreibung der Aufspaltung der Signale und somit der Wechselwirkung der Torsionszustände müssen die in \hat{H}_r vernachlässigten Außerdiagonalelemente des Hamiltonoperators berücksichtigt werden. Um die infinite Dimension der Hamiltonmatrix und dessen Untermatrizen auf unabhängige Untermatrizen handbarer Größe zu reduzieren, werden Störungsberechnungen eingeführt. Die benötigte Anzahl an Schritten bis diese Störungsentwicklung konvergiert, ist abhängig von der Wahl der rotierenden Achsen. Quade [164] definierte den Hamiltonoperator für Phenol über das „*framework fixed axis system*“ (FFAM). Dieses Achsensystem ist definiert über (i) die Unbeweglichkeit des Moleküls, mit Ausnahme der internen Rotation, (ii) der Planarität des Rotators und des Grundgerüsts und (iii) der Wahl der z -Achse parallel zur internen Rotationsachse [165]. Dies bedeutet, dass bei der internen Rotation das Trägheitsmoment eine Abhängigkeit vom Rotationswinkel zeigt. Des Weiteren argumentiert Quade, dass die FFAM für Phenol besser geeignet ist als die „*internal-axis methode*“ (IAM), bei welcher die Koordinaten transformiert werden, um eine Kopplung zwischen dem internen und dem Gesamtdrehimpuls zu reduzieren, da die Potentialbarriere einen Wert mittlerer Größe aufweist. Im Gegensatz dazu wird sich im Folgenden auf das von Pickett [163] entwickelte reduzierte Achsensystem (RAS) bezogen, um einen Vergleich mit den neueren Betrachtungen [166] aus 2013 zu ermöglichen. Dieses System hat seinen Koordinatenursprung im Massenschwerpunkt des Moleküls und ähnelt dem Hauptachsensystem („*principal axis system*“ PAS) [127], in dem die Koordinatenachsen den Hauptträgheitsachsen entsprechen, und diese am Grundgerüst fixiert sind. Im reduzierten Achsensystem werden Spezifikationen durchgeführt, um den vibratorischen Drehimpuls zu minimieren, und das Ausmaß der Tunnel-Rotationsbewegung wird durch den Torsions-Vibrations-Wechselwirkungsterm

$$\hat{H}_{vt} = F_{ab}(\hat{P}_a\hat{P}_b + \hat{P}_b\hat{P}_a) + F_{ac}(\hat{P}_a\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_a) + F_{bc}(\hat{P}_b\hat{P}_c + \hat{P}_c\hat{P}_b) \quad (4.31)$$

beschrieben. Die Zentrifugalverzerrung wird durch den Term \hat{H}_{cd} berücksichtigt.

Der Hamiltonoperator des 2,6-Difluorphenol wurde dem des Phenols entsprechend gewählt, da die Atomkoordinaten der a - b -Ebene ebenso transformiert werden müssen. Dies ist unabhängig von dem Austausch der a -Achse gegen die b -Achse.

Da nur Übergänge erlaubt sind, die ein definiertes Übergangsmoment $\langle \psi_i | \hat{\mu} | \psi_j \rangle$ besitzen, sind Übergänge, die auf μ_c beruhen, verboten [167]. Die Übergänge zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Symmetrie $0^+ \rightarrow 0^-$ bzw. $0^- \rightarrow 0^+$ sind im 2,6-Difluorphenol mit dem Dipolmoment μ_a verknüpft und werden im Spektrum als Duplett erhalten. Entsprechend werden im Phenol diese vom Dipolmoment μ_b abhängigen Übergänge messbar aufgespalten.

Im 2,6-Difluorphenol finden b -Typ-Übergänge zwischen Zuständen mit identischer Symmetrie $0^+ \rightarrow 0^+$ bzw. $0^- \rightarrow 0^-$ statt und sind bei ausschließlicher Betrachtung der Torsion nicht aufgespalten (siehe Abb. 4.23). Die messbare Aufspaltung resultiert aus der Torsions-Rotationswechselwirkung. Unter Einbeziehung der Torsions-Rotationswechselwirkung werden daher Übergänge mit verschiedenen J bzw. K_a/K_c unterschiedlich stark aufgespalten [166]. Die Verschiebung der Energieniveaus aufgrund der Torsion-Rotationwechselwirkung ist im Phenol zu klein, um aufgespaltene a -Typ-Übergänge im Spektrum zu identifizieren [166].

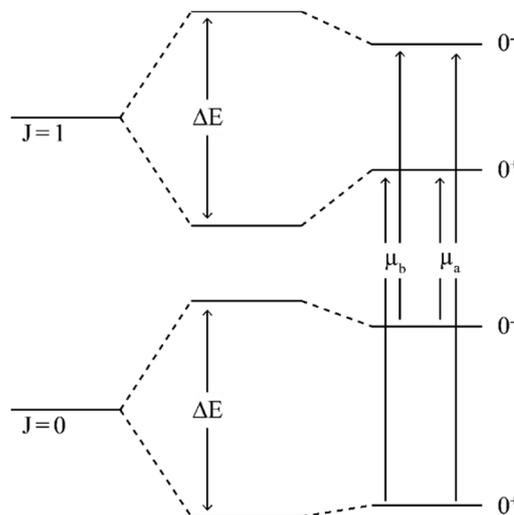


Abbildung 4.23: Energieniveauschema der Molekülsymmetriegruppe G_4 : ohne Wechselwirkungen (links), mit Torsionswechselwirkung (mittig) und mit Torsions-Rotations-Wechselwirkung (rechts), dargestellt für Übergänge des 2,6-Difluorphenol.

Rotationsspektroskopische Untersuchung

Das Rotationsspektrum wurde mit dem Breitbandspektrometer (IMPACT) im Bereich von 8,8 bis 25,7 GHz aufgenommen. 2,6-Difluorphenol, ein Feststoff bei Raumtemperatur, wurde auf 50 °C erhitzt und mittels Neon bzw. Argon (~ 2 bar) in den Molekularstrahl überführt. Zur Berechnung der Position der Signale wurde die Störungstheorie zweiter Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) mit dem 6-311++G(d,p)-Basissatz verwendet. Ein 1 GHz Ausschnitt aus dem experimentellen und theoretischen Spektrum ist in Abbildung 4.24 gezeigt.

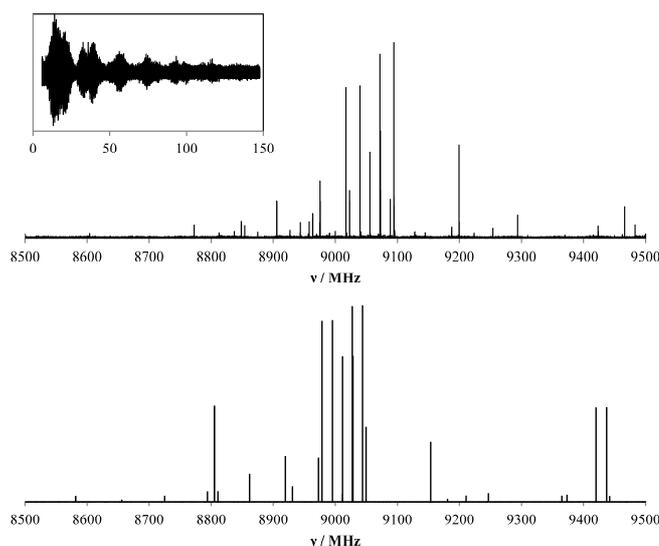


Abbildung 4.24: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Spektrum von 2,6-Difluorphenol und der freie Induktionsabfall mit einer Länge von 140 μ s (kleines Bild). [161]

Bei genauerer Betrachtung des Spektrums ist erkennbar, dass die *a*-Typ-Übergänge aufgrund der Tunnelbewegung und der damit einhergehenden Invertierung des Dipolmomentes um ~ 17 MHz aufgespalten werden. In Abbildung 4.25 ist diese Tunnelaufspaltung dargestellt. Die *b*-Typ-Übergänge spalten infolge der Torsions-Rotationswechselwirkung mit < 540 kHz auf.

Insgesamt konnten 138 Signale ohne Kernspin-Hyperfein-Aufspaltung von Protonen oder Fluoratomen aufgenommen werden (siehe Anhang A6.9). In Tabelle 4.10 werden die experimentell bestimmten Parameter mit den ab initio Berechnungen verglichen. Die Abweichung der Rotationskonstanten liegt bei ca. 0,5%.

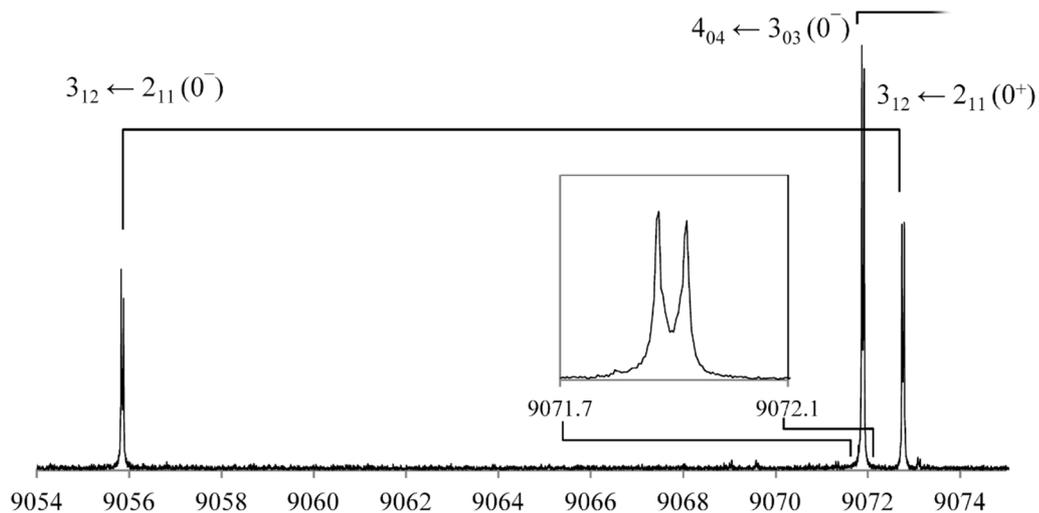


Abbildung 4.25: Torsionsaufspaltung des $3_{12} \leftarrow 2_{11}$ Übergangs und Doppleraufspaltung des $4_{04} \leftarrow 3_{03}$ Übergangs im Spektrum von 2,6-Difluorphenol. [161]

Tabelle 4.10: Spektroskopische Konstanten von 2,6-Difluorphenol.

	Experiment	ab initio ^[c]
$V_2 / \text{kJ mol}^{-1}$		15,37
$A / \text{MHz}^{[a]}$	2345,0412(16)	2333
B / MHz	1761,23604(22)	1753
C / MHz	1005,8337(16)	1001
$D_J / \text{kHz}^{[b]}$	0,04606(46)	0,044
D_{JK} / kHz	0,09787(195)	0,093
D_K / kHz	0,002609 ^[d]	0,0026
d_1 / kHz	0,02464(26)	0,023
d_2 / kHz	0,007816(76)	0,0076
F_{ab} / MHz	12,3776(50)	
F_{ac} / MHz	-5,118(204)	
E / MHz	8,47399(22)	
$\sigma / \text{kHz}^{[e]}$	1,0	
$N^{[f]}$	138	

^[a] Rotationskonstanten (A , B , C)

^[b] Zentrifugalverzerrungskonstanten (D_J , D_{JK} , D_K , d_1 , d_2) nach Watson S

^[c] MP2/6-311++G(d,p)

^[d] festgehalten auf theoretischem Wert

^[e] Standardabweichung der Anpassungsrechnung

^[f] Anzahl der Linien

Diskussion

Die Analyse des Spektrums von 2,6-Difluorphenol resultiert in der Bestimmung der Energieunterschiede zwischen den Torsionsniveaus von $\Delta E = 8,5$ MHz. Im Vergleich zum Phenol ($\Delta E = 56$ MHz [166]) ist die Aufspaltung wesentlich geringer, da stärkere Wechselwirkungen zwischen dem Fluor und der Hydroxylgruppe auftreten. Die Torsions-Rotationskopplungskonstante nimmt einen ca. doppelt so großen Wert ($F_{ab} = 12$ MHz) im Vergleich zum Phenol ($F_{ab} = 6,7$ MHz [166]) an. Dies ist auf den größeren Winkel zwischen der Trägheitsachse und der Kernverbindungsachse im 2,6-Difluorphenol zurückzuführen. Aufgrund der größeren Torsions-Rotations-Wechselwirkung sind die Aufspaltungen nicht nur der a -Typ-Übergänge, sondern auch der b -Typ-Übergänge zwischen den gleichen Symmetriespezies messbar. Im Phenol erscheinen ausschließlich die Übergänge zwischen unterschiedlichen Symmetriespezies aufgespalten [166].

Die zweizählige Potentialbarriere wurde mit Hilfe von ab initio Berechnungen zu $15,37$ kJ mol⁻¹ vorhergesagt. Im Allgemeinen ist die Höhe des Potentials abhängig von den Substituenten am Phenolring. Im Phenol [168] sind die freien Elektronen des Sauerstoffatoms in p-Orbitalen über die p-Orbitale der Kohlenstoffatome im Ring delokalisiert und stabilisieren somit die planare Struktur. Bei einfacher Halogenierung in para-Position bleibt die Symmetrie des Molekülumpfes und damit zwei äquivalente Positionen der Hydroxylgruppe erhalten. Die Potentialbarriere sinkt aufgrund stärkerer π -Donoreigenschaften des Halogens, da die Delokalisierung der freien Elektronen des Sauerstoffes erschwert und somit der Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung erniedrigt wird [169]. Im p-Fluorphenol ist dieser +M-Effekt besonders ausgeprägt, da die 2p-Orbitale eine größere Überlappung aufweisen als z. B. die 3p-Orbitale in p-Chlorphenol. Ein Vergleich der Potentialhöhen ist in Tabelle 4.11 dargestellt.

Tabelle 4.11: Vergleich der Potentialbarrieren in Phenolderivaten mit symmetrischem Molekülgerüst bei Rotation der Hydroxylgruppe

Molekül	$V_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\frac{V_2 - V_2(\text{Phenol})}{V_2(\text{Phenol})}$
Phenol [170]	14,51	-
p-Cyanphenol [171]	16,90(2)	+16 %
p-Bromphenol [172]	14,02	-3 %
p-Chlorphenol [172]	13,73	-5 %
p-Fluorphenol [172]	12,03	-17 %
2,6-Difluorphenol	15,37	+6 %
Propofol [167]	10,83(24)-11,24(24)	-23/25 %

Erfolgt die Substitution in para-Position durch eine Cyangruppe, die einen $-M$ -Effekt besitzt, wird die Potentialbarriere im Vergleich zum Phenol um 16 % erhöht, resultierend aus dem verstärkten Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung [171]. Im Propofol befinden sich an beiden meta-Positionen jeweils eine Isopropylgruppe ($C(\text{CH}_3)_2\text{H}$), welche die Potentialbarriere auf 10,83-11,24 kJ mol^{-1} erniedrigt. Diese Senkung ist erstens über den starken $+I$ -Effekt und zweitens über die Größe des Substituenten zu erklären [167]. Die Richtung der Hydroxylgruppe weicht aufgrund von sterischer Hinderung um $5-11^\circ$ von der Ringebene ab. Dies führt zu einer geringeren Überlappung der p-Orbitale und somit zu einer geringeren Delokalisierung der freien Elektronen des Sauerstoffes.

Die Substitution an den beiden ortho-Positionen durch Fluor, die hier untersucht wurde, bewirkt im Vergleich zum Phenol eine Erhöhung der Potentialbarriere auf 15,37 kJ mol^{-1} . In der ortho-Position beeinflusst der $-I$ -Effekt der beiden Fluoratome stärker den Doppelbindungscharakter der C-O-Bindung als im p-Fluorphenol. Zusätzlich bildet sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Fluoratom und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, erkennbar an der Abweichung der internen Rotationsachse zur *b*-Achse des Moleküls. Für eine interne Rotation muss diese Bindung überwunden werden, einhergehend mit einer erhöhten Potentialbarriere im 2,6-Difluorphenol.

5 Resümee

Mit Hilfe der hochauflösenden Fourier-Transform-Mikrowellenspektroskopie konnten verschiedenste Bewegungsmöglichkeiten näher untersucht werden. Im ersten Abschnitt erfolgte die Betrachtung der Beweglichkeiten innerhalb eines Moleküls, welche zu Konformationsänderungen führen. Zur Analyse der Vielzahl an Konformeren wurden hierzu die Potentialhyperflächen beleuchtet und verschiedene Methoden zur theoretischen Betrachtung herangezogen. Neben der MP2 und der B3LYP Methode, erwies sich die M06-2X Methode als geeignet. Die Energien, der näher betrachteten Konformeren, wurden anschließend mit besseren Methoden, z.B. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ genauer untersucht. Zur eindeutigen Identifikation der in der Gasphase vorliegenden relativen Anordnungen der rotierenden Molekülteile wurden, wo immer möglich, die Spektren der Isotopologen in natürlicher Häufigkeit gemessen. Dies war nur infolge der sehr hohen Empfindlichkeit der Mikrowellenspektrometer möglich. Die auf diese Weise bestimmte Substitutionsstruktur und die oft bestimmte effektive Struktur im Schwingungsgrundzustand, identifiziert eindeutig die im Energieminimum der internen Bewegung vorliegende Konformation.

Die nähere Betrachtung der Inversion eines Stickstoffatoms in einem zyklischen System erfolgte am 1-Methyl-4-Piperidon. Diese Beweglichkeit verändert die Lage der an dem Stickstoffatom gebundenen Methylgruppe. Nach den hier aufgezeigten Untersuchungen liegt die Methylgruppe im Energieminimum in äquatorialer Position vor. Die axiale Anordnung der Methylgruppe ist nur über eine Potentialbarriere von $\sim 31 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erreichen. Im Vergleich mit dem bizyklischen System Tropinon zeigt sich jedoch, dass eine zusätzlich eingeführte Kohlenstoffbrücke diese äquatoriale Anordnung destabilisiert.

Die Beweglichkeit innerhalb eines Ringes, die sogenannte Pseudorotation, von sieben Kohlenstoffatomen (ohne Vorliegen eines Stickstoffatoms oder Mehrfachbindungen) wurde an ϵ -Caprolacton untersucht. Die systematische Beschreibung der hierbei erreichbaren 56 Konformationen, erfolgte mit den Cremer-Pople-Koordinaten, deren Eignung hierzu bestätigt wurde. Bei der spektralen Untersuchung konnten zwei Konformere identifiziert werden: zum einen die stabilste Konformation, welche sich als eine

Linearkombination aus den Konformationen Sessel S^{5+} (~64%) und Wanne W^{5-} (36%) darstellen lässt, zum anderen die energiehöhere ($9,41 \text{ kJ mol}^{-1}$) und somit viel intensitätsschwächere Konformation Twistwanne TW^{6+} , welche nur mit ca. 0,1% Sessel S^{2+} kombiniert ist. Es stellte sich heraus, dass diese Konformationen energetisch begünstigt vorliegen, da hierbei die ekliptische Anordnung zweier benachbarter Methylgruppen verhindert ist und des weiteren die fast planare Anordnung der Estergruppe zu einer erhöhten Elektronendelokalisation führt. Letzteres ist im Vergleich mit den einfach sauerstoffsubstituierten Systemen Cycloheptanon oder Oxepan nicht möglich und die Twistesselkonformation wird der Sesselkonformation gegenüber bevorzugt.

Die interne Dynamik, bei der die interne Rotation eines Molekülteils zu unterscheidbaren Rotationsisomeren führt, wurde am Succinonitril und an der Bernsteinsäure näher beleuchtet. Bei beiden Molekülen tritt der sogenannte Gauche-Effekt auf. D.h., dass trotz sterischer Abstoßung die synklinale (gauche) Anordnung, nach dem bent bond Modell und dem Hyperkonjugationsmodell energetisch bevorzugt ist. Bei der Analyse der theoretisch ermittelten Konformere der Bernsteinsäure ist zudem zu beachten, dass bei den vier energieniedrigsten Konformeren keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carbonylgruppen vorliegen. Die spektroskopischen Messungen wurden neben dem cm- auch auf den mm-Wellenlängenbereich erweitert, um genauere Ergebnisse zu erzielen. Bei der Bernsteinsäure war die Zuordnung der Signale erschwert, da sich die Säure unter Wasserabspaltung in das ebenfalls bisher nicht rotationspektroskopisch bestimmte Bernsteinsäureanhydrid zersetzte. Aufgrund der deutlich höheren Intensität des Anhydrids musste dessen Spektrum zuerst ausgewertet werden. Im Vergleich mit anderen substituierten Ethanmolekülen zeigt sich, dass mit elektro-negativeren Substituenten der Torsionswinkel in der synklinalen Anordnung größer wird. Die Abstoßungskräfte des Pseudohalogenides CN führen gegenüber Ethan zur Vergrößerung des Torsionswinkels, jedoch geschieht dies in geringerem Maße als bei der Halogensubstitution. In der Gasphase liegt die Bernsteinsäure in synklinale Anordnung vor, im Gegensatz dazu ist im Feststoff die antiperiplanare Anordnung energetisch bevorzugt. Dies zeigt die Bedeutsamkeit von Experimenten in der Gasphase zur Untersuchung der nativen Konformationslandschaft von isolierten Molekülen.

Die Betrachtung der verschiedenen Beweglichkeiten in (-)-Lupinin ist sehr komplex. Zuerst musste die Pseudorotation der beiden Piperidin-Ringe betrachtet werden. Jeder Ring kann in der Sessel-, Twistessel-, Wannens- oder Twistwannenkonformation vorliegen. Das hier untersuchte Chinolizidin-Grundgerüst liegt im energieniedrigsten Zustand als Sessel-Sessel-Konformation vor. Desweiteren führt die Stickstoffinversion des Brückenatoms zu einer unterschiedlichen Stellung der Ringe zueinander. Somit muss die Anordnung des am Kohlenstoffbrückenatom gebundenen Wasserstoffatoms und das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms betrachtet werden. Liegen beide in axialer Position vor, entspricht dies der Trans-Anordnung. Bei äquatorialer Position einer dieser beiden wird von Cis-Anordnung gesprochen. Diese Cis-Anordnung kann zudem noch die Beweglichkeit der Ringinversion erfahren, indem die äquatoriale und axiale Positionierung vertauscht werden. Die durchgeführten quantenchemische Berechnungen zeigten, dass die Trans-Anordnung um ca. 22 kJ mol^{-1} energetisch bevorzugt vorliegt. Zusätzlich müssen die zwei möglichen Rotationen der Hydroxymethylgruppe berücksichtigt werden. Hierbei zeigte sich, dass das Wasserstoffatom der axial stehenden Hydroxygruppe mit dem nichtbindenden freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms wechselwirkt und der berechnete Abstand $r(\text{H} \cdots \text{N})$ von $1,92 \text{ \AA}$ einer starken Wasserstoffbrückenbindung entspricht, welcher in einigen Dimeren in ähnlicher Dimension vorliegt. Im Feststoff belegt die Röntgenstrukturanalyse keine intramolekularen Wechselwirkungen zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Wasserstoff der Hydroxygruppe, wie sie die Beweglichkeit in der Gasphase ermöglicht. Statt dessen zeigt die Hydroxygruppe aus dem Grundgerüst heraus, um intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu weiteren Molekülen auszubilden [104]. Dies zeigt erneut die Bedeutung der Molekularstrahltechnik für die native Konformationsanalyse von isolierten Molekülen.

Im zweiten Abschnitt wurden großamplitudige Bewegungen wie z. B. die interne Rotation von einem Molekülteil mit symmetrieäquivalenten Drehlagen und somit energiegleichen Potentialminima analysiert. Hierbei führen hohe Potentialbarrieren zwischen den Konformeren, die nur durch ihre Atomnummerierungen voneinander zu unter-

scheiden sind, zu sehr kleinen Aufspaltungen eines Rotationsübergangs in mehrere Torsionszustände im MHz- bis kHz-Bereich. Dies macht hochauflösende Messverfahren, wie der Aufbau des verwendeten COBRA-Spektrometers notwendig. Im Vergleich dazu resultieren aus niedrigen Potentialbarrieren große Aufspaltungen bis zu einigen GHz eines Rotationsübergangs, dessen Zuordnung nur durch Aufnahme großer Messbereiche gewährleistet werden kann; dies geschah durch Nutzung des IMPACT-Spektrometers. Der zur Beschreibung des Torsions-Rotationsproblems verwendete Hamiltonoperator ist abhängig von der Symmetrie des oder der Rotatoren und des Grundgerüsts. Aus diesem Grund wurden verschiedene Rechenmethoden verwendet, um die Spektren zu analysieren. Das vielerorts verwendete Programm XIAM zeigte bei der sechszähligen Potentialbarriere starke Abweichungen zu dem neuartigen Programm RAM36. Des Weiteren wurde zur Auswertung der Aufspaltungen, die aus zwei dreizähligen Potentialbarrieren resultieren, das Programm BELGI-CS-2Tops getestet.

Die Höhe der Potentialbarriere für die interne Rotation wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Im 2,6- und 3,5-Difluortoluol rotiert die am symmetrisch halogensubstituierten Benzolring gebundene Methylgruppe. Die somit entstehende sechszählige Potentialbarriere ist umso höher, je näher sich die Substituenten an der Methylgruppe befinden. Dies resultiert aus sowohl sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Halogen und der Methylgruppe als auch aus elektrostatischen Wechselwirkungen. Im Vergleich mit einfach substituierten para-Fluortoluol zeigt sich zudem, dass die Partialladungen an den Wasserstoffatomen der Methylgruppe bei Substitution an der meta-Position erhöht vorliegen und somit die Rotation der Methylgruppe über eine höhere Potentialbarriere gehindert ist.

Wird die Rotation einer Methylgruppe an einem asymmetrischen Grundgerüst betrachtet, gibt es nur noch drei äquivalente Positionen der Wasserstoffatome und die Bewegung ist nur noch über eine dreizählige Potentialbarriere gehindert. Weit komplexer wird die Untersuchung der internen Dynamik, wenn eine zusätzliche Methylgruppe eingeführt wird, wie dies auf die vier hier betrachteten Dimethylbenzaldehydisomeren zutrifft. Hier liegt eine zweite, von der ersten unterscheidbare dreizählige Potentialbarriere vor. Ein Energieniveau spaltet sich in fünf Unterniveaus auf, da zu den einzelnen Rotationen auch

die Wechselwirkung zwischen diesen berücksichtigt werden muss. Besonders hohe Potentialbarrieren zeigen sich bei den Methylgruppen, die in direkter Nachbarschaft zu einem weiteren Substituent liegen. Neben diesen sterischen Wechselwirkungen müssen weitreichende elektronische Wechselwirkungen einbezogen werden. Eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung tritt zwischen dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe und dem Wasserstoffatom der metaständigen Methylgruppe auf, welche je nach Orientierung der Aldehydgruppe unterschiedlich stark ausgeprägt vorliegt. Ferner wurde gezeigt, dass auch der, je nach Stellung der zweiten Methylgruppe stärker ausgeprägte, induktive und mesomere Effekt die Potentialhöhe der internen Rotation der meta-ständigen Methylgruppe stark beeinflusst.

Eine weitere Erniedrigung der Zähligkeit der Potentialbarriere erfährt das System, wenn eine asymmetrische Gruppe um einen lediglich C_{2v} -symmetrischem aromatischen Rumpf rotiert. Diese interne Dynamik wurde anhand von 2,6-Difluorphenol beschrieben. Im Vergleich zu Phenol, bewirkt die zweifache Halogensubstitution eine Erhöhung der Potentialbarriere, da Wechselwirkungen zwischen dem Fluor und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe auftreten. Dagegen bewirkt jedoch eine einfache Halogenierung an der para-Position eine Senkung der Potentialbarriere, da die π -Donoreigenschaften des Halogens die Delokalisierung der freien Elektronen des Sauerstoffes erschwert und somit der Doppelbindungscharakter der Kohlenstoff-Sauerstoffbindung erniedrigt wird.

6 Anhang

6.1 Frequenzen der gemessenen Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung von 1-Methyl-4-Piperidon. Atompositionen gemäß Abbildung 3.2.

Tabelle A1.1. Hauptisotopolog von 1-Methyl-4-Piperidon.

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	2	4	4	4	2	3	4	13511,1382	-0,0004
5	2	4	4	4	2	3	3	13511,6296	-0,0001
5	2	4	6	4	2	3	5	13511,6578	0,0003
5	2	4	5	4	2	3	4	13511,8953	0,0004
5	2	4	5	4	2	3	5	13512,2854	-0,0005
5	3	3	4	4	3	2	3	13626,5106	0,0003
5	3	3	6	4	3	2	5	13626,6062	-0,0003
5	3	3	5	4	3	2	4	13626,9724	0,0004
5	3	2	4	4	3	1	3	13648,0685	-0,0001
5	3	2	6	4	3	1	5	13648,1606	0,0010
5	3	2	5	4	3	1	4	13648,4932	-0,0001
5	4	2	4	4	4	1	3	13609,7690	-0,0027
5	4	2	6	4	4	1	5	13609,9724	-0,0040
5	4	1	6	4	4	0	5	13610,2973	-0,0011
5	4	2	5	4	4	1	4	13610,6395	-0,0022
5	4	1	5	4	4	0	4	13610,9623	-0,0008
5	2	3	5	4	2	2	4	13921,0648	-0,0021
5	2	3	6	4	2	2	5	13921,1000	-0,0012
5	2	3	4	4	2	2	3	13921,1000	0,0005
5	1	4	4	4	1	3	3	14192,9568	-0,0007
5	1	4	6	4	1	3	5	14193,0088	-0,0005
5	1	4	5	4	1	3	4	14193,1449	-0,0001
5	1	4	4	4	1	3	4	14193,5243	-0,0005
5	3	3	4	5	2	3	4	14280,4074	0,0006
2	2	1	2	1	1	1	1	14467,3763	0,0009
2	2	1	3	1	1	1	2	14468,9950	-0,0040
2	2	1	1	1	1	1	0	14470,6323	0,0005
4	1	3	4	3	0	3	3	15341,4653	0,0026
4	1	3	5	3	0	3	4	15343,1065	-0,0002
4	1	3	3	3	0	3	2	15343,6431	0,0024
6	0	6	7	5	0	5	6	15605,5665	0,0020
6	0	6	5	5	0	5	4	15605,5772	-0,0003

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
6	0	6	6	5	0	5	5	15605,8463	0,0015
6	0	6	6	5	0	5	6	15607,5885	0,0010
6	2	5	5	5	2	4	4	16173,7561	-0,0019
6	2	5	7	5	2	4	6	16173,7660	0,0002
6	2	5	6	5	2	4	5	16173,9406	0,0002
6	5	2	5	5	5	1	4	16328,3884	0,0031
6	4	3	5	5	4	2	4	16347,7611	-0,0033
6	4	3	7	5	4	2	6	16347,8533	0,0035
6	4	3	6	5	4	2	5	16348,2270	0,0014
6	4	2	5	5	4	1	4	16349,2064	-0,0013
6	4	2	7	5	4	1	6	16349,2953	0,0025
6	4	2	6	5	4	1	5	16349,6665	0,0001
3	2	1	2	2	1	1	1	16698,0410	-0,0018
3	2	1	4	2	1	1	3	16698,3963	0,0015
3	2	1	3	2	1	1	2	16698,9126	0,0001
8	6	3	7	7	6	2	6	21781,1851	-0,0001
8	6	3	9	7	6	2	8	21781,2493	0,0009
8	6	3	8	7	6	2	7	21781,6152	-0,0002
8	1	7	7	7	1	6	6	22312,4019	0,0009
8	1	7	9	7	1	6	8	22312,4289	0,0019
8	1	7	8	7	1	6	7	22312,6381	-0,0002
9	1	9	10	8	1	8	9	22635,4971	0,0004
9	1	9	8	8	1	8	7	22635,5256	0,0015
9	1	9	9	8	1	8	8	22635,5903	0,0000
9	4	6	8	8	4	5	7	24609,4555	-0,0047
9	4	6	10	8	4	5	9	24609,4699	0,0012
9	4	6	9	8	4	5	8	24609,5589	0,0002
9	4	5	8	8	4	4	7	24640,1324	-0,0016
9	4	5	10	8	4	4	9	24640,1438	0,0033
9	4	5	9	8	4	4	8	24640,2099	-0,0001
9	3	6	9	8	3	5	8	24993,9507	0,0011
9	3	6	10	8	3	5	9	24994,0387	0,0022
0	1	10	11	9	1	9	10	25076,8881	0,0004
0	1	10	9	9	1	9	8	25076,9087	-0,0017
0	1	10	10	9	1	9	9	25076,9732	0,0006
0	0	10	11	9	0	9	10	25182,4838	0,0022
0	0	10	9	9	0	9	8	25182,4958	-0,0023
0	0	10	10	9	0	9	9	25182,6125	-0,0015
9	2	7	9	8	2	6	8	25608,5766	-0,0044
9	2	7	8	8	2	6	7	25608,5871	-0,0013
9	2	7	10	8	2	6	9	25608,5956	0,0023

Tabelle A1.2. ^{13}C monosubstituierte Isotopologe von 1-Methyl-4-Piperidon.

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp. (C7)}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp. (C2)}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}}$ / MHz
5	1	4	4	4	1	3	3	13899,5571	0,0028	14157,9825	-0,0008
5	1	4	6	4	1	3	5	13899,6051	-0,0001	14158,0354	-0,0002
5	1	4	5	4	1	3	4	13899,7353	-0,0002	14158,1738	-0,0005
5	2	3	4	4	2	2	3	13618,9160	0,0023	13894,9694	0,0011
5	2	3	5	4	2	2	4	13618,8834	-0,0032		
5	2	3	6	4	2	2	5	13618,9160	0,0006	13894,9694	-0,0007
5	0	5	6	4	0	4	5	12910,0252	-0,0003		
5	0	5	4	4	0	4	3	12910,0443	-0,0022	13098,4731	0,0009
5	0	5	5	4	0	4	4	12910,3036	-0,0006	13098,4915	-0,0008
5	1	5	6	4	1	4	5	12496,6441	0,0000	13098,7623	-0,0007
5	1	5	4	4	1	4	3	12496,7307	-0,0012	12684,4915	0,0003
5	1	5	5	4	1	4	4	12496,7857	-0,0009	12684,5758	-0,0027
6	1	6	7	5	1	5	6	14953,0575	0,0021	12684,6383	0,0006
6	1	6	5	5	1	5	4	14953,1172	0,0012	15173,6366	0,0007
6	1	6	6	5	1	5	5	14953,1781	0,0006	15173,6968	0,0006
6	0	6	7	5	0	5	6			15173,7619	0,0002
6	0	6	5	5	0	5	4			15538,4852	0,0008
6	0	6	6	5	0	5	5			15538,4963	-0,0014
6	1	5	5	5	1	4	4			15538,7676	0,0008

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp. (C3)}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp. (C4)}}$ / MHz	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}}$ / MHz
5	1	4	4	4	1	3	3	14150,4080	0,0005	14105,0362	-0,0004
5	1	4	6	4	1	3	5	14150,4597	-0,0001	14105,0873	-0,0009
5	1	4	5	4	1	3	4	14150,5985	-0,0004	14105,2232	0,0010
5	2	3	4	4	2	2	3	13888,7589	0,0016		
5	2	3	5	4	2	2	4	13888,7589	-0,0001		
5	3	3	6	4	3	2	5	13583,4526	-0,0045		
5	0	5	6	4	0	4	5			13079,1525	-0,0009
5	0	5	4	4	0	4	3			13079,1737	-0,0002
5	0	5	5	4	0	4	4			13079,4369	-0,0007
5	1	5	6	4	1	4	5	12676,9950	-0,0001	12663,0360	-0,0001
5	1	5	4	4	1	4	3	12677,0820	-0,0004	12663,1204	-0,0033
5	1	5	5	4	1	4	4	12677,1416	-0,0001	12663,1811	0,0007
6	1	6	7	5	1	5	6	15164,5331	0,0024	15150,3660	0,0017
6	1	6	5	5	1	5	4	15164,5902	-0,0007	15150,4247	0,0000
6	1	6	6	5	1	5	5	15164,6583	0,0017	15150,4890	0,0009
6	0	6	7	5	0	5	6	15528,2028	0,0028	15522,5035	0,0020
6	0	6	5	5	0	5	4	15528,2028	-0,0106		
6	0	6	6	5	0	5	5	15528,4845	0,0018	15522,7793	-0,0012
6	1	5	5	5	1	4	4	16899,6088	0,0004	16851,2026	0,0016

Tabelle A1.3. ^{18}O monosubstituiertes Isotopolog von 1-Methyl-4-Piperidon.

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp. (O8)}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
4	0	4	5	3	0	3	4	10272,4377	-0,0009
4	0	4	3	3	0	3	2	10272,4815	-0,0020
4	0	4	4	3	0	3	3	10272,6833	-0,0011
4	1	3	5	3	1	2	4	10963,7588	-0,0029
4	1	3	4	3	1	2	3	10963,8998	-0,0009
5	1	5	6	4	1	4	5	12308,7448	-0,0013
5	1	5	4	4	1	4	3	12308,8334	-0,0007
5	1	5	5	4	1	4	4	12308,8861	-0,0005
5	0	5	6	4	0	4	5	12717,3899	0,0000
5	0	5	4	4	0	4	3	12717,4107	-0,0007
5	0	5	5	4	0	4	4	12717,6617	-0,0004
5	2	3	5	4	2	2	4	13378,2533	-0,0043
5	2	3	6	4	2	2	5	13378,2791	-0,0024
5	2	3	4	4	2	2	3	13378,2791	-0,0007
5	1	4	4	4	1	3	3	13663,8702	-0,0025
5	1	4	6	4	1	3	5	13663,9213	-0,0018
5	1	4	5	4	1	3	4	13664,0473	-0,0019
6	1	6	7	5	1	5	6	14730,2822	-0,0009
6	1	6	5	5	1	5	4	14730,3429	-0,0009
6	1	6	6	5	1	5	5	14730,4025	-0,0007
6	0	6	7	5	0	5	6	15104,7103	0,0013
6	0	6	5	5	0	5	4	15104,7208	0,0000
6	0	6	6	5	0	5	5	15104,9821	0,0010
6	1	5	5	5	1	4	4	16332,4222	-0,0010
6	1	5	7	5	1	4	6	16332,4576	-0,0007
6	1	5	6	5	1	4	5	16332,5963	-0,0002
7	1	7	8	6	1	6	7	17135,7033	-0,0001
7	1	7	6	6	1	6	5	17135,7473	-0,0005
7	1	7	7	6	1	6	6	17135,8110	-0,0008
7	0	7	8	6	0	6	7	17448,6759	0,0014
7	0	7	6	6	0	6	5	17448,6879	0,0013
7	0	7	7	6	0	6	6	17448,9255	0,0011
7	3	4	6	6	3	3	5	18503,2436	0,0030
7	3	4	8	6	3	3	7	18503,2523	0,0062
7	3	4	7	6	3	3	6	18503,3015	0,0030
7	1	6	6	6	1	5	5	18959,0526	0,0016
7	1	6	8	6	1	5	7	18959,0804	0,0011
7	1	6	7	6	1	5	6	18959,2422	0,0011
8	1	8	9	7	1	7	8	19526,1671	-0,0005
8	1	8	7	7	1	7	6	19526,2017	0,0000
8	1	8	8	7	1	7	7	19526,2672	0,0000

Tabelle A1.4. ^{15}N monosubstituiertes Isotopolog von 1-Methyl-4-Piperidon.

J'	K_a'	K_c'	J''	K_a''	K_c''	$\nu_{\text{Exp. (N1)}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	1	5	4	1	4	12674,8923	-0,0007
5	0	5	4	0	4	13090,8702	-0,0006
5	2	3	4	2	2	13844,3417	-0,0001
5	1	4	4	1	3	14118,4759	-0,0006
6	1	6	5	1	5	15164,4386	0,0009
6	1	5	5	1	4	16867,0018	0,0008

Tabelle A1.5. Hauptisotopolog des axialen Konformers von 1-Methyl-4-Piperidon.

J'	K_a'	K_c'	F'	J''	K_a''	K_c''	F''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
3	1	2	3	2	1	1	2	9606,9092	-0,0003
3	1	2	4	2	1	1	3	9606,9853	-0,0001
4	0	4	3	3	0	3	2	11981,9676	0,0004
4	0	4	5	3	0	3	4	11982,0189	0,0000
4	0	4	4	3	0	3	3	11982,1933	-0,0005
4	1	4	5	3	1	3	4	11622,0516	0,0006
4	1	4	4	3	1	3	3	11622,0730	-0,0005
4	1	4	3	3	1	3	2	11622,0953	-0,0004
4	2	3	4	3	2	2	3	12232,0845	-0,0001
4	2	3	5	3	2	2	4	12232,1890	0,0011
4	2	3	3	3	2	2	2	12232,2138	-0,0004
4	2	2	4	3	2	1	3	12504,4302	0,0007
4	2	2	5	3	2	1	4	12504,7146	-0,0001
4	2	2	3	3	2	1	2	12504,7655	0,0003
4	1	3	3	3	1	2	2	12771,1288	-0,0003
4	1	3	5	3	1	2	4	12771,2172	-0,0009
4	1	3	4	3	1	2	3	12771,2230	0,0008
5	1	5	6	4	1	4	5	14484,6308	0,0001
5	1	5	4	4	1	4	3	14484,6523	-0,0001
5	1	5	5	4	1	4	4	14484,6717	-0,0002
5	0	5	4	4	0	4	3	14811,5299	-0,0001
5	0	5	6	4	0	4	5	14811,5612	-0,0002
5	0	5	5	4	0	4	4	14811,7459	0,0011
5	2	4	5	4	2	3	4	15254,2462	-0,0005
5	2	4	4	4	2	3	3	15254,2743	-0,0005
5	2	4	6	4	2	3	5	15254,2743	-0,0003
5	1	4	4	4	1	3	3	15897,3520	-0,0002
5	1	4	6	4	1	3	5	15897,4138	0,0002
5	1	4	5	4	1	3	4	15897,4650	0,0001

6.2 Frequenzen der gemessenen und berechneten Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung sowie die Atomkoordinaten von ϵ -Caprolacton. Atompositionen gemäß Abbildung 3.9.

Tabelle A2.1. Hauptisotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$v_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$v_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$v_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$
3	2	2	2	2	1	9807,9588	9807,9603	-1,5
3	2	1	2	2	0	10358,7443	10358,7454	-1,1
3	1	2	2	1	1	10553,4462	10553,4458	0,4
3	1	2	2	0	2	13130,5509	13130,5506	0,3
7	6	2	7	5	3	16755,7348	16755,7370	-2,2
7	6	1	7	5	3	16756,5071	16756,5058	1,3
5	3	2	4	3	1	17126,7673	17126,7692	-1,9
12	5	8	12	3	9	17132,7519	17132,7516	0,3
6	0	6	5	0	5	17247,4158	17247,4157	0,1
3	3	1	2	2	0	17573,8020	17573,8018	0,2
3	3	0	2	2	0	17600,4395	17600,4402	-0,7
4	1	3	3	0	3	17700,5367	17700,5381	-1,4
3	3	1	2	2	1	17726,5909	17726,5915	-0,6
5	2	3	4	2	2	17737,9763	17737,9770	-0,7
4	2	2	3	1	2	17884,3709	17884,3695	1,4
6	2	5	5	2	4	18960,0756	18960,0754	0,2
10	1	9	10	1	10	19066,4390	19066,4379	1,1
10	2	9	10	0	10	19090,9287	19090,9296	-0,9
4	2	3	3	1	3	19457,0857	19457,0837	2,0
14	5	10	14	3	11	19526,0762	19526,0769	-0,7
6	1	5	5	1	4	19602,9130	19602,9116	1,4
8	7	2	8	6	2	19839,3186	19839,3182	0,4
14	6	9	14	4	10	19840,2579	19840,2576	0,3
8	7	1	8	6	3	19844,6488	19844,6485	0,3
7	0	7	6	1	6	19892,7379	19892,7377	0,2
7	1	7	6	1	6	19904,9671	19904,9670	0,1
8	3	5	7	4	3	19917,3821	19917,3824	-0,3
7	0	7	6	0	6	19926,3717	19926,3718	-0,1
6	3	4	5	3	3	19930,4510	19930,4519	-0,9
7	1	7	6	0	6	19938,6014	19938,6012	0,2
6	5	1	5	5	0	20013,7313	20013,7307	0,5
6	4	3	5	4	2	20097,9179	20097,9178	0,1
6	4	2	5	4	1	20223,0758	20223,0744	1,4
7	2	6	6	1	5	22563,1813	22563,1806	0,7
5	1	4	4	0	4	22602,3331	22602,3339	-0,8

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$
5	3	3	4	2	2	23105,2969	23105,2962	0,7
10	2	8	9	3	6	23213,9993	23214,0004	-1,1
7	5	3	6	5	2	23436,5472	23436,5476	-0,4
7	5	2	6	5	1	23462,0509	23462,0515	-0,6
7	4	4	6	4	3	23509,5356	23509,5359	-0,3
7	4	3	6	4	2	23881,9210	23881,9203	0,7
4	4	1	3	3	0	24052,2791	24052,2797	-0,4
9	3	6	8	4	4	24069,0084	24069,0073	1,1

Tabelle A2.2. $^{18}\text{O}(1)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14322,4777	14322,4809	-3,2
6	1	6	5	1	5	17024,4351	17024,4362	-1,1
6	0	6	5	0	5	17072,6961	17072,6967	-0,6
5	2	3	4	2	2	17653,9147	17653,9145	0,2
6	1	5	5	1	4	19408,4134	19408,4133	0,1
7	1	7	6	1	6	19707,5742	19707,5723	1,9
7	0	7	6	0	6	19725,9437	19725,9421	1,6
7	1	6	6	1	5	21980,6165	21980,6165	0,0

Tabelle A2.3. $^{13}\text{C}(2)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14397,4757	14397,4765	-0,8
6	1	6	5	1	5	17118,7513	17118,7512	0,1
6	0	6	5	0	5	17175,6529	17175,6527	0,2
5	2	3	4	2	2	17632,5154	17632,5153	0,1
6	1	5	5	1	4	19523,8853	19523,8859	-0,6
7	1	7	6	1	6	19819,8770	19819,8768	0,2
7	0	7	6	0	6	19842,4596	19842,4598	-0,2
7	1	6	6	1	5	22124,5358	22124,5353	0,5

Tabelle A2.4. $^{13}\text{C}(3)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14401,3172	14401,3187	-1,5
6	1	6	5	1	5	17120,7512	17120,7514	-0,2
6	0	6	5	0	5	17171,7579	17171,7581	-0,2
5	2	3	4	2	2	17694,6582	17694,6582	0,0
6	1	5	5	1	4	19508,3842	19508,3840	0,2
7	1	7	6	1	6	19820,9379	19820,9366	1,3
7	0	7	6	0	6	19840,6326	19840,6325	0,1
7	1	6	6	1	5	22100,9760	22100,9763	-0,3

Tabelle A2.5. $^{13}\text{C}(4)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14354,5776	14354,5800	-2,4
6	1	6	5	1	5	17062,9722	17062,9723	-0,1
6	0	6	5	0	5	17111,6460	17111,6455	0,5
5	2	3	4	2	2	17685,2441	17685,2440	0,1
6	1	5	5	1	4	19450,4498	19450,4494	0,4
7	1	7	6	1	6	19752,4661	19752,4653	0,8
7	0	7	6	0	6	19771,0275	19771,0270	0,5
7	1	6	6	1	5	22029,2821	22029,2825	-0,4

Tabelle A2.6. $^{13}\text{C}(5)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14297,3282	14297,3295	-1,3
6	1	6	5	1	5	17000,6435	17000,6445	-1,0
6	0	6	5	0	5	17059,4819	17059,4825	-0,6
5	2	3	4	2	2	17488,5762	17488,5760	0,2
6	1	5	5	1	4	19395,6935	19395,6943	-0,8
7	1	7	6	1	6	19683,6178	19683,6166	1,2
7	0	7	6	0	6	19707,2080	19707,2073	0,7
7	1	6	6	1	5	21981,9237	21981,9229	0,8

Tabelle A2.7. $^{13}\text{C}(6)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14323,5463	14323,5476	-1,3
6	1	6	5	1	5	17031,0310	17031,0308	0,2
6	0	6	5	0	5	17087,8578	17087,8576	0,2
5	2	3	4	2	2	17538,0842	17538,0840	0,2
6	1	5	5	1	4	19423,3286	19423,3295	-0,9
7	1	7	6	1	6	19718,4424	19718,4427	-0,3
7	0	7	6	0	6	19741,0212	19741,0205	0,7
7	1	6	6	1	5	22011,1458	22011,1451	0,7

Tabelle A2.8. $^{13}\text{C}(7)$ Isotopolog des Konformer 1 (C^{5+}) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
5	1	5	4	1	4	14370,1569	14370,1587	-1,8
6	1	6	5	1	5	17082,0974	17082,0978	-0,4
6	0	6	5	0	5	17131,2550	17131,2558	-0,8
5	2	3	4	2	2	17691,3852	17691,3850	0,2
6	1	5	5	1	4	19468,7166	19468,7170	-0,4
7	1	7	6	1	6	19775,0695	19775,0682	1,3
7	0	7	6	0	6	19793,8670	19793,8662	0,8
7	1	6	6	1	5	22051,7153	22051,7147	0,6

Tabelle A2.9. Hauptisotopolog des Konformer 2 (TB⁶⁺) von ϵ -Caprolacton.

J'	K'_{-l}	K'_{+l}	J''	K''_{-l}	K''_{+l}	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$
4	1	4	3	1	3	12860,3289	12860,3300	-0,0011
4	0	4	3	0	3	13046,9023	13046,9016	0,0007
4	2	3	3	2	2	14002,7017	14002,7004	0,0013
4	1	3	3	1	2	14747,0365	14747,0354	0,0011
5	1	5	4	1	4	15931,8289	15931,8298	-0,0009
5	0	5	4	0	4	16016,7750	16016,7748	0,0002
5	1	4	4	1	3	17992,5219	17992,5219	0,0000
5	3	3	4	3	2	17945,3664	17945,3684	-0,0020
5	4	1	4	4	0	18029,5566	18029,5556	0,0010
5	3	2	4	3	1	18452,6168	18452,6167	0,0001
5	2	3	4	2	2	18919,4585	18919,4602	-0,0017
6	1	6	5	1	5	18973,0366	18973,0374	-0,0008
6	0	6	5	0	5	19006,3660	19006,3662	-0,0002
6	1	5	5	1	4	21007,6504	21007,6482	0,0022
6	2	5	5	2	4	20537,0528	20537,0507	0,0021
6	3	4	5	3	3	21462,6350	21462,6365	-0,0015
6	4	3	5	4	2	21660,3342	21660,3374	-0,0032
6	4	2	5	4	1	21814,4199	21814,4171	0,0028
6	3	3	5	3	2	22503,5526	22503,5505	0,0021

Tabelle A2.10. Atomkoordinaten des Konformer C⁵⁺ in Hauptträgheitsachsensystem (MP2/6-311++G(d,p)).

	a / Å	b / Å	c / Å
O1	0,727051	-1,216973	0,027685
C2	1,272575	0,027108	-0,045870
C3	0,455206	1,143645	-0,666560
C4	-0,731989	1,568758	0,216996
C5	-1,951879	0,658143	0,075023
C6	-1,682958	-0,808206	0,415422
C7	-0,607963	-1,466767	-0,442449
O8	2,379582	0,200735	0,409861
H	1,152212	1,974847	-0,786723
H	0,096009	0,858660	-1,662629
H	-0,405897	1,606711	1,264063
H	-1,018882	2,588814	-0,060802
H	-2,317504	0,719311	-0,959418
H	-2,757735	1,033761	0,716128
H	-1,387230	-0,912334	1,466644
H	-2,610592	-1,379127	0,285616
H	-0,691524	-2,553225	-0,383533
H	-0,701804	-1,176550	-1,495938

Tabelle A2.11. Atomkoordinaten des Konformer TB⁶⁺ in Hauptträgheitsachsensystem (MP2/6-311++G(d,p)).

	a / Å	b / Å	c / Å
O1	0,509732	-1,256683	-0,006839
C2	1,206274	-0,082708	-0,015671
C3	0,619958	1,066829	-0,817874
C4	-0,708625	1,617662	-0,226291
C5	-1,360235	0,706133	0,820318
C6	-1,843788	-0,633311	0,256575
C7	-0,786381	-1,294810	-0,622714
O8	2,243854	-0,014685	0,600663
H	1,387069	1,842271	-0,826502
H	0,481399	0,739787	-1,853026
H	-0,499253	2,582372	0,245553
H	-1,419413	1,810129	-1,038717
H	-2,206457	1,229862	1,277762
H	-0,640563	0,520573	1,626358
H	-2,107233	-1,303583	1,081502
H	-2,745753	-0,487892	-0,351635
H	-0,996154	-2,356705	-0,763127
H	-0,749153	-0,828268	-1,611118

Tabelle A2.12. Atomkoordinaten des Konformer TC⁷⁻ in Hauptträgheitsachsensystem (MP2/6-311++G(d,p)).

	a / Å	b / Å	c / Å
O1	-0,561935	-0,786797	0,919947
C2	-1,118732	0,157225	0,088173
C3	-0,581268	1,513148	0,446949
C4	0,826777	1,595309	-0,192032
C5	1,753621	0,389179	0,062163
C6	1,306084	-0,918136	-0,626774
C7	0,274420	-1,705111	0,190784
O8	-1,813153	-0,119387	-0,860056
H	-1,225430	2,300791	0,050203
H	-0,504877	1,597986	1,534089
H	0,706778	1,716329	-1,276150
H	1,314356	2,503657	0,178890
H	1,868009	0,222494	1,140342
H	2,742305	0,658982	-0,325768
H	0,895984	-0,676122	-1,614698
H	2,172205	-1,567773	-0,796067
H	-0,334974	-2,357004	-0,442232
H	0,758479	-2,300796	0,966851

Tabelle A2.13. Atomkoordinaten des Konformer TC³⁻ in Hauptträgheitsachsensystem (MP2/6-311++G(d,p)).

	a / Å	b / Å	c / Å
O1	0,436693	-0,845707	-0,876324
C2	1,163393	-0,010495	-0,053452
C3	0,842377	1,432512	-0,335676
C4	-0,693102	1,611200	-0,298567
C5	-1,422606	0,683934	0,699844
C6	-1,752887	-0,713269	0,138598
C7	-0,535981	-1,595703	-0,121129
O8	1,882378	-0,422356	0,823973
H	1,233583	1,710613	-1,319951
H	1,339473	2,041503	0,422984
H	-1,104586	1,432971	-1,297324
H	-0,906136	2,654950	-0,044425
H	-0,842281	0,594516	1,629151
H	-2,371213	1,157903	0,975290
H	-2,304242	-0,584969	-0,800810
H	-2,416526	-1,242993	0,834223
H	-0,794674	-2,463054	-0,731082
H	-0,076571	-1,943320	0,810155

Tabelle A2.14. Atomkoordinaten des Konformer TB⁵⁻ in Hauptträgheitsachsensystem (MP2/6-311++G(d,p)).

	a / Å	b / Å	c / Å
O1	0,794059	1,136507	0,227196
C2	1,288582	-0,100698	-0,050001
C3	0,377297	-1,311570	-0,228395
C4	-0,929088	-1,349928	0,566759
C5	-2,046968	-0,551652	-0,108808
C6	-1,539347	0,802055	-0,617681
C7	-0,598601	1,480947	0,369466
O8	2,488043	-0,209531	-0,168231
H	1,014087	-2,160221	0,032389
H	0,170819	-1,404524	-1,302866
H	-0,749518	-0,974057	1,580537
H	-1,241267	-2,393200	0,681370
H	-2,457613	-1,128198	-0,946067
H	-2,865972	-0,394299	0,602830
H	-2,386981	1,470079	-0,806994
H	-1,015274	0,693467	-1,573882
H	-0,907062	1,292675	1,404410
H	-0,594320	2,560605	0,209989

6.3 Frequenzen der gemessenen und berechneten Übergänge sowie Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung von Succinonitril. Atompositionen gemäß Abbildung 3.22.

Tabelle A3.1. Hauptisotopolog von Succinonitril

J	K_a	K_c	F_1	F	J'	K_a	K_c	F_1	F	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
4	0	4	3	2	3	1	3	2	1	13242,96841	13242,96822	0,00019
4	0	4	3	4	3	1	3	2	3	13243,11094	13243,11106	-0,00012
4	0	4	5	4	3	1	3	4	3	13243,16023	13243,15978	0,00045
4	0	4	5	6	3	1	3	4	5	13243,25850	13243,25891	-0,00041
4	0	4	5	5	3	1	3	4	4	13243,50145	13243,50119	0,00026
4	0	4	4	5	3	1	3	3	4	13243,69998	13243,69983	0,00015
4	0	4	4	4	3	1	3	3	3	13243,89825	13243,89839	-0,00014
4	2	2	5	6	4	1	3	5	6	12548,10396	12548,10246	0,00150
4	2	2	4	4	4	1	3	4	4	12547,52780	12547,52781	-0,00001
4	2	2	4	5	4	1	3	4	5	12547,74799	12547,74787	0,00012
4	2	2	4	3	4	1	3	4	3	12547,78855	12547,78970	-0,00115
4	2	2	5	5	4	1	3	5	5	12547,86677	12547,86584	0,00093
4	2	2	3	3	4	1	3	3	3	12547,97526	12547,97586	-0,00060
4	2	2	5	4	4	1	3	5	4	12548,16093	12548,16137	-0,00044
2	2	0	2	2	2	1	1	2	2	13660,35472	13660,35399	0,00073
2	2	0	2	3	2	1	1	2	3	13660,57925	13660,57878	0,00047
2	2	0	2	2	2	1	1	2	3	13660,61168	13660,61260	-0,00092
2	2	0	3	3	2	1	1	3	3	13660,89714	13660,89771	-0,00057
2	2	0	3	4	2	1	1	3	4	13661,21045	13661,21082	-0,00037
2	2	0	3	2	2	1	1	3	2	13661,36752	13661,36794	-0,00042
2	2	0	1	2	2	1	1	1	2	13661,48469	13661,48573	-0,00104
2	2	0	1	1	2	1	1	1	0	13661,79908	13661,79978	-0,00070
2	1	2	2	2	1	0	1	1	1	12608,35779	12608,35850	-0,00071
2	1	2	2	3	1	0	1	2	3	12608,59861	12608,59923	-0,00062
2	1	2	2	3	1	0	1	1	2	12608,63158	12608,63028	0,00130
2	1	2	2	1	1	0	1	1	0	12608,70430	12608,70468	-0,00038
2	1	2	3	3	1	0	1	2	2	12608,99710	12608,99460	0,00250
2	1	2	3	4	1	0	1	2	3	12609,37088	12609,36914	0,00174
2	1	2	1	1	1	0	1	0	1	12609,52393	12609,52411	-0,00018
2	1	2	3	2	1	0	1	2	1	12609,55178	12609,55202	-0,00024
2	1	2	1	2	1	0	1	0	1	12609,66497	12609,66440	0,00057
2	1	2	1	2	1	0	1	1	1	12609,72915	12609,73017	-0,00102
5	2	3	5	5	5	1	4	5	5	12110,80847	12110,80826	0,00021
5	2	3	5	6	5	1	4	5	6	12110,93674	12110,93552	0,00122
5	2	3	5	4	5	1	4	5	4	12110,95467	12110,95558	-0,00091

J	K_a	K_c	F_1	F	J'	K_a	K_c	F_1	F	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	2	3	6	6	5	1	4	6	6	12110,98911	12110,98833	0,00078
5	2	3	4	4	5	1	4	4	4	12111,03347	12111,03273	0,00074
5	2	3	6	7	5	1	4	6	7	12111,12201	12111,12130	0,00071
5	2	3	6	5	5	1	4	6	5	12111,14634	12111,14740	-0,00106
8	2	6	7	6	8	1	7	7	6	12762,06527	12762,06520	0,00007
8	2	6	7	8	8	1	7	7	8	12762,09840	12762,09907	-0,00067
8	2	6	9	10	8	1	7	9	10	12762,13297	12762,13302	-0,00005
8	2	6	7	7	8	1	7	7	7	12762,33024	12762,33002	0,00022
8	2	6	9	9	8	1	7	9	9	12762,37312	12762,37196	0,00116
8	2	6	8	7	8	1	7	8	7	12762,40490	12762,40575	-0,00085
8	2	6	8	9	8	1	7	8	9	12762,43182	12762,43166	0,00016
8	2	6	8	8	8	1	7	8	8	12762,66698	12762,66670	0,00028
6	1	5	5	4	6	0	6	5	4	11472,56982	11472,56950	0,00032
6	1	5	5	6	6	0	6	5	6	11472,73164	11472,73253	-0,00089
6	1	5	7	6	6	0	6	7	6	11472,75900	11472,75796	0,00104
6	1	5	7	8	6	0	6	7	8	11472,89450	11472,89617	-0,00167
6	1	5	5	5	6	0	6	5	5	11473,51147	11473,51153	-0,00006
6	1	5	7	7	6	0	6	7	7	11473,72617	11473,72515	0,00102
6	1	5	6	5	6	0	6	6	5	11473,89032	11473,88838	0,00194
6	1	5	6	7	6	0	6	6	7	11474,00019	11474,00146	-0,00127
6	1	5	6	6	6	0	6	6	6	11474,80524	11474,80567	-0,00043
3	1	3	3	3	2	0	2	2	3	16176,96852	16176,96973	-0,00121
3	1	3	3	3	2	0	2	2	2	16177,00598	16177,00592	0,00006
3	1	3	3	4	2	0	2	2	3	16177,37733	16177,37685	0,00048
3	1	3	3	2	2	0	2	2	1	16177,46018	16177,46102	-0,00084
3	1	3	4	4	2	0	2	3	3	16177,63664	16177,63525	0,00139
3	1	3	2	2	2	0	2	1	2	16177,87985	16177,87953	0,00032
3	1	3	2	2	2	0	2	1	1	16177,89877	16177,89877	0,00000
3	1	3	4	5	2	0	2	3	4	16178,05236	16178,04946	0,00290
3	1	3	4	3	2	0	2	3	2	16178,17887	16178,17788	0,00099
3	1	3	2	3	2	0	2	1	2	16178,22416	16178,22420	-0,00004
3	1	3	2	1	2	0	2	1	0	16178,39388	16178,39539	-0,00151
3	1	3	2	1	2	0	2	1	1	16178,45543	16178,45815	-0,00272
3	2	1	2	2	3	1	2	3	3	13107,74684	13107,74926	-0,00242
3	2	1	3	4	3	1	2	3	3	13107,90187	13107,90037	0,00150
3	2	1	3	3	3	1	2	3	3	13107,99451	13107,99438	0,00013
3	2	1	2	3	3	1	2	3	4	13108,02562	13108,02648	-0,00086
3	2	1	3	4	3	1	2	3	4	13108,25811	13108,25720	0,00091
3	2	1	3	2	3	1	2	3	2	13108,32144	13108,32309	-0,00165
3	2	1	4	4	3	1	2	4	4	13108,46206	13108,46234	-0,00028
3	2	1	2	3	3	1	2	2	2	13108,60774	13108,60542	0,00232
3	2	1	2	2	3	1	2	2	2	13108,68339	13108,68504	-0,00165
3	2	1	4	5	3	1	2	4	5	13108,76649	13108,76522	0,00127
3	2	1	4	3	3	1	2	4	3	13108,87160	13108,87225	-0,00065

J	K_a	K_c	F_1	F	J'	K_a	K_c	F_1	F	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
3	2	1	2	3	3	1	2	2	3	13108,91305	13108,91252	0,00053
3	2	1	2	1	3	1	2	2	1	13109,05988	13109,06035	-0,00047
3	2	1	2	2	3	1	2	2	1	13109,19043	13109,18954	0,00089
3	2	1	4	4	3	1	2	4	3	13109,01823	13109,01649	0,00174
4	0	4	4	3	3	1	3	3	2	13243,64498	13243,64688	-0,00190
4	2	2	3	2	4	1	3	3	2	12548,25214	12548,25406	-0,00192
4	4	1	5	6	3	3	0	4	5	50560,68070	50560,69071	-0,01001
4	4	0	5	6	3	3	1	4	5	50562,43790	50562,44782	-0,00992
5	4	2	6	7	4	3	1	5	6	54838,07960	54838,08881	-0,00921
5	4	1	6	7	4	3	2	5	6	54850,46830	54850,47744	-0,00914
6	4	3	7	8	5	3	2	6	7	59092,39440	59092,40474	-0,01034
6	4	2	7	8	5	3	3	6	7	59142,21450	59142,22458	-0,01008
6	5	2	7	8	5	4	1	6	7	68675,01540	68674,98963	0,02577
7	6	1	8	9	7	5	2	8	9	52455,09070	52455,05780	0,03290
7	6	2	8	8	7	5	3	8	8	52455,24200	52455,20913	0,03287
7	4	4	8	9	6	3	3	7	8	63297,00000	63297,01348	-0,01348
7	4	3	8	8	6	3	4	7	7	63446,74580	63446,75907	-0,01327
7	3	4	8	9	6	2	5	7	8	54981,27530	54981,27247	0,00283
8	6	2	9	9	8	5	3	9	9	52419,27110	52419,24594	0,02516
8	6	3	9	9	8	5	4	9	9	52419,92080	52419,89570	0,02510
8	4	5	9	10	7	3	4	8	9	67410,18970	67410,20803	-0,01833
8	4	4	9	10	7	3	5	8	9	67783,23660	67783,26043	-0,02383
9	4	6	10	11	8	3	5	9	10	71373,36190	71373,38567	-0,02377
9	6	3	10	11	9	5	4	10	11	52366,21390	52366,19721	0,01669
9	6	4	10	11	9	5	5	10	11	52368,46140	52368,44513	0,01627
10	6	4	11	12	10	5	5	11	12	52290,53620	52290,52862	0,00758
10	6	5	11	12	10	5	6	11	12	52297,18210	52297,17565	0,00645
11	6	6	12	13	11	5	7	12	13	52202,61420	52202,61851	-0,00431
11	2	10	12	13	10	1	9	11	12	50040,98130	50040,98711	-0,00581
11	6	5	12	13	11	5	6	12	13	52185,20540	52185,20668	-0,00128
12	6	6	13	14	12	5	7	13	14	52040,68550	52040,69409	-0,00859
12	6	7	13	14	12	5	8	13	14	52082,04750	52082,06375	-0,01625
12	2	11	13	14	11	1	10	12	13	52884,01780	52883,99752	0,02028
13	0	13	14	14	12	1	12	13	13	50783,46980	50783,47165	-0,00185
13	1	13	14	15	12	0	12	13	14	50956,21170	50956,22252	-0,01082
13	6	7	14	15	13	5	8	14	15	51843,70680	51843,71895	-0,01215
13	6	8	14	15	13	5	9	14	15	51934,31430	51934,34409	-0,02979
13	2	12	14	15	12	1	11	13	14	55900,54830	55900,50095	0,04735
14	2	12	15	16	13	3	11	14	15	51722,74260	51722,76628	-0,02368
14	6	9	15	16	14	5	10	15	16	51760,80550	51760,85140	-0,04590
14	1	14	15	16	13	0	13	14	15	54711,36870	54711,37765	-0,00895
14	0	14	15	16	13	1	13	14	15	54607,87820	54607,88137	-0,00317
15	2	13	16	16	14	3	12	15	15	57605,94880	57605,99537	-0,04657
16	0	16	17	18	15	1	15	16	17	62220,82300	62220,82762	-0,00462

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>F₁</i>	<i>F</i>	<i>J'</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>F₁</i>	<i>F</i>	<i>v_{Exp.}</i> / MHz	<i>v_{ber.}</i> / MHz	<i>v_{Exp.-Ber.}</i> / MHz
16	1	16	17	18	15	0	15	16	17	62257,01020	62257,01706	-0,00686
17	0	17	18	19	16	1	16	17	18	66017,63060	66017,63576	-0,00516
17	1	17	18	19	16	0	16	17	18	66038,80630	66038,81283	-0,00653
18	0	18	19	20	17	1	17	18	19	69811,02130	69811,02703	-0,00573
18	1	18	19	20	17	0	17	18	19	69823,34280	69823,34936	-0,00656
6	3	4	7	7	5	2	3	6	6	48812,92810	48812,95623	-0,02813
7	3	5	8	9	6	2	4	7	8	52370,51980	52370,55813	-0,03833
13	1	12	14	15	12	2	11	13	14	52197,92360	52197,83836	0,08524
14	1	13	15	16	13	2	12	14	15	56576,88140	56576,79121	0,09019
7	2	5	6	6	6	1	6	5	5	53043,99760	53043,88803	0,10957

Tabelle A3.2. ¹³CH₂ Isotopolog von Succinonitril

<i>J</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>J'</i>	<i>K_a</i>	<i>K_c</i>	<i>v_{Exp.}</i> / MHz	<i>v_{ber.}</i> / MHz	<i>v_{Exp.-Ber.}</i> / MHz
4	4	1	3	3	0	49764,533	49764,550	-0,017
4	4	0	3	3	1	49766,447	49766,432	0,015
5	4	2	4	3	1	54025,070	54025,067	0,003
5	4	1	4	3	2	54038,345	54038,344	0,001
14	0	14	13	1	13	54315,997	54315,997	0,000
14	1	14	13	0	13	54406,676	54406,676	0,000
6	4	3	5	3	2	58261,154	58261,148	0,006
6	4	2	5	3	3	58314,533	58314,540	-0,007
7	4	4	6	3	3	62444,548	62444,551	-0,003
7	4	3	6	3	4	62604,996	62604,992	0,004
8	4	5	7	3	4	66531,090	66531,092	-0,002
8	4	4	7	3	5	66930,522	66930,523	-0,001
6	5	2	5	4	1	67637,590	67637,586	0,004
6	5	1	5	4	2	67638,264	67638,268	-0,004
9	4	6	8	3	5	70459,066	70459,063	0,003
9	4	5	8	3	6	71326,844	71326,843	0,001

Tabelle A3.3. ^{13}CN Isotopolog von Succinonitril

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}} - \nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$
4	4	1	3	3	0	50525,613	50525,619	-0,006
4	4	0	3	3	1	50527,268	50527,264	0,004
5	4	2	4	3	1	54761,887	54761,885	0,002
5	4	1	4	3	2	54773,489	54773,483	0,006
6	4	3	5	3	2	58976,341	58976,328	0,013
6	4	2	5	3	3	59022,958	59022,971	-0,013
7	4	4	6	3	3	63143,820	63143,816	0,004
7	4	3	6	3	4	63284,045	63284,052	-0,007
5	5	1	4	4	0	64350,319	64350,292	0,027
5	5	0	4	4	1	64350,319	64350,355	-0,036
8	4	5	7	3	4	67224,937	67224,947	-0,010
8	4	4	7	3	5	67574,512	67574,506	0,006
6	5	2	5	4	1	68594,197	68594,202	-0,005
6	5	1	5	4	2	68594,779	68594,767	0,012
9	4	6	8	3	5	71164,120	71164,107	0,013
9	4	5	8	3	6	71925,189	71925,189	0,000

Tabelle A3.3. ^{15}N Isotopolog von Succinonitril

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}} - \nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$
4	4	1	3	3	0	49870,226	49870,287	-0,061
4	4	0	3	3	1	49871,959	49871,941	0,018
5	4	2	4	3	1	54055,346	54055,366	-0,020
5	4	1	4	3	2	54067,042	54067,028	0,014
6	4	3	5	3	2	58218,577	58218,576	0,001
6	4	2	5	3	3	58265,472	58265,471	0,001
7	4	4	6	3	3	62334,723	62334,716	0,007
7	4	3	6	3	4	62475,676	62475,680	-0,004
5	5	1	4	4	0	63515,192	63515,160	0,032
5	5	0	4	4	1	63515,192	63515,223	-0,031
8	4	5	7	3	4	66364,286	66364,289	-0,003
8	4	4	7	3	5	66715,563	66715,562	0,001
6	5	2	5	4	1	67707,933	67707,939	-0,006
6	5	1	5	4	2	67708,523	67708,510	0,013
9	4	6	8	3	5	70251,643	70251,643	0,000

Tabelle A3.4. ^2H (anti-H) Isotopolog von Succinonitril

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
4	4	1	3	3	0	48528,391	48528,365	0,026
4	4	0	3	3	1	48530,145	48530,139	0,006
5	4	2	4	3	1	52772,031	52772,021	0,010
5	4	1	4	3	2	52784,469	52784,528	-0,059
6	4	3	5	3	2	56992,609	56992,575	0,034
6	4	2	5	3	3	57042,895	57042,866	0,029
7	4	4	6	3	3	61163,328	61163,357	-0,029
7	4	3	6	3	4	61314,473	61314,480	-0,007
5	5	0	4	4	1	61782,129	61782,165	-0,036
5	5	1	4	4	0	61782,129	61782,094	0,035
8	4	5	7	3	4	65242,652	65242,635	0,017
8	4	4	7	3	5	65618,914	65618,914	0,000
6	5	2	5	4	1	66033,711	66033,710	0,001
6	5	1	5	4	2	66034,352	66034,347	0,005
9	4	6	8	3	5	69172,039	69172,040	-0,001
9	4	5	8	3	6	69989,727	69989,727	0,000
7	5	3	6	4	2	70279,609	70279,602	0,007
7	5	2	6	4	3	70282,781	70282,800	-0,019

Tabelle A3.5. ^2H (anti-CN) Isotopolog von Succinonitril

J	K_a	K_c	J'	K_a	K_c	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
4	4	1	3	3	0	48157,023	48157,028	-0,005
4	4	0	3	3	1	48159,289	48159,302	-0,013
5	4	2	4	3	1	52380,066	52380,065	0,001
5	4	1	4	3	2	52396,078	52396,102	-0,024
6	4	3	5	3	2	56574,523	56574,506	0,017
6	4	2	5	3	3	56639,035	56638,989	0,046
7	4	4	6	3	3	60707,109	60707,118	-0,009
7	4	3	6	3	4	60900,691	60900,712	-0,021
8	4	5	7	3	4	64726,125	64726,159	-0,034
8	4	4	7	3	5	65207,148	65207,163	-0,015
6	5	2	5	4	1	65540,891	65540,777	0,114
6	5	1	5	4	2	65541,562	65541,666	-0,104
9	4	6	8	3	5	68560,750	68560,742	0,008
9	4	5	8	3	6	69602,055	69602,045	0,010

6.4 Frequenzen der gemessenen und berechneten Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung sowie die experimentell ermittelten Atomkoordinaten von Bernsteinsäure. Atompositionen gemäß Abbildung 3.23.

Tabelle A4.1. Hauptisotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
7	1	6	6	2	5	7427,54460	7427,54419	0,00041
2	1	2	1	0	1	7856,25050	7856,24989	0,00061
5	0	5	4	1	4	8799,97310	8799,97222	0,00088
10	2	8	10	1	9	8941,78610	8941,78523	0,00087
9	2	7	9	1	8	9024,35710	9024,35622	0,00088
8	2	6	8	1	7	9101,62620	9101,62776	-0,00156
7	2	5	7	1	6	9172,67290	9172,67270	0,00020
6	2	4	6	1	5	9236,66260	9236,66170	0,00090
5	2	3	5	1	4	9292,86680	9292,86620	0,00060
4	2	2	4	1	3	9340,66080	9340,66034	0,00046
3	2	1	3	1	2	9379,52130	9379,52207	-0,00077
2	2	0	2	1	1	9409,03060	9409,03369	-0,00309
2	2	1	2	1	2	9468,92320	9468,92240	0,00080
3	2	2	3	1	3	9499,00700	9499,00688	0,00012
4	2	3	4	1	4	9539,15430	9539,15085	0,00345
5	2	4	5	1	5	9589,37980	9589,38027	-0,00047
6	2	5	6	1	6	9649,72660	9649,72653	0,00007
7	2	6	7	1	7	9720,22420	9720,22570	-0,00150
8	2	7	8	1	8	9800,92130	9800,91775	0,00355
8	1	7	7	2	6	9875,70260	9875,70283	-0,00023
3	1	3	2	0	2	10196,21970	10196,21858	0,00112
6	0	6	5	1	5	11216,73870	11216,73869	0,00001
4	1	4	3	0	3	12526,31430	12526,31247	0,00183
7	0	7	6	1	6	13641,74150	13641,74319	-0,00169
2	2	1	1	1	0	14168,83013	14168,83169	-0,00156
2	2	0	1	1	1	14188,91812	14188,92235	-0,00423
5	1	5	4	0	4	14846,71375	14846,71333	0,00042
8	0	8	7	1	7	16074,44480	16074,44454	0,00026
3	2	2	2	1	1	16518,78630	16518,78721	-0,00091
6	1	6	5	0	5	17157,67732	17157,67642	0,00090
9	0	9	8	1	8	18514,23287	18514,23318	-0,00031
9	5	5	8	4	4	49643,43500	49643,43603	-0,00103
12	4	8	11	3	8	50458,15700	50458,08403	0,07297
15	3	13	14	2	12	51158,57800	51158,58574	-0,00774

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
7	6	2	6	5	1	51193,87800	51193,84339	0,03461
15	3	12	14	2	13	51334,46700	51334,44985	0,01715
10	5	6	9	4	5	52013,14500	52013,07272	0,07228
13	4	10	12	3	9	52825,94800	52825,93186	0,01614
9	9	1	9	8	2	53465,57600	53465,54463	0,03137
10	9	2	10	8	3	53466,18900	53466,17728	0,01172
11	9	3	11	8	4	53466,86800	53466,86090	0,00710
12	9	4	12	8	5	53467,58900	53467,59198	-0,00298
13	9	5	13	8	6	53468,37000	53468,36673	0,00327
14	9	6	14	8	7	53469,21400	53469,18103	0,03297
15	9	7	15	8	8	53470,06500	53470,03046	0,03454
16	9	8	16	8	9	53470,91800	53470,91030	0,00770
17	9	9	17	8	10	53471,80100	53471,81553	-0,01453
18	9	10	18	8	11	53472,71200	53472,74084	-0,02884
19	9	11	19	8	12	53473,77200	53473,68060	0,09140
20	9	12	20	8	13	53474,65900	53474,62891	0,03009
21	9	13	21	8	14	53475,58700	53475,57957	0,00743
22	9	14	22	8	15	53476,48300	53476,52612	-0,04312
23	9	15	23	8	16	53477,36500	53477,46178	-0,09678
24	9	16	24	8	17	53478,32700	53478,37952	-0,05252
25	9	17	25	8	18	53479,22600	53479,27202	-0,04602
26	9	18	26	8	19	53480,14100	53480,13169	0,00931
27	9	19	27	8	20	53480,93200	53480,95069	-0,01869
28	9	20	28	8	21	53481,73700	53481,72089	0,01611
16	3	14	15	2	13	53491,21500	53491,22985	-0,01485
11	5	7	10	4	6	54382,50400	54382,53332	-0,02932
14	4	11	13	3	10	55193,13700	55193,13414	0,00286
9	6	4	8	5	3	55933,82800	55933,81087	0,01713
7	7	1	6	6	0	57482,60900	57482,61899	-0,00999
15	4	12	14	3	11	57559,53500	57559,54918	-0,01418
10	6	5	9	5	4	58303,64100	58303,64630	-0,00530
13	5	9	12	4	8	59120,74600	59120,78574	-0,03974
8	7	2	7	6	1	59852,75000	59852,76233	-0,01233
11	6	6	10	5	5	60673,35900	60673,35273	0,00627
9	7	3	8	6	2	62222,85200	62222,83781	0,01419
17	4	14	16	3	13	62289,39800	62289,39063	0,00737
12	6	7	11	5	6	63042,96100	63042,90598	0,05502

Tabelle A4.2. $^{13}\text{C}_2/^{13}\text{C}_3$ Isotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	0	5	4	1	4	8828,92600	8828,92601	-0,00001
4	2	2	4	1	3	9189,41340	9189,41488	-0,00148
2	1	2	1	0	1	7793,77810	7793,77881	-0,00071
3	2	1	3	1	2	9234,14010	9234,13733	0,00277
2	2	0	2	1	1	9268,17220	9268,17335	-0,00115
3	1	3	2	0	2	10122,88780	10122,88723	0,00057
6	6	1	5	5	0	48287,27300	48287,28874	-0,01574
6	6	0	5	5	1	48287,27300	48287,28874	-0,01574
9	5	5	8	4	4	49179,14100	49179,15571	-0,01471
9	5	4	8	4	5	49179,14100	49179,15636	-0,01536
7	6	2	6	5	1	50651,19100	50651,20023	-0,00923
7	6	1	6	5	2	50651,19100	50651,20023	-0,00923
10	5	6	9	4	5	51542,59400	51542,57540	0,01860
10	5	5	9	4	6	51542,59400	51542,57709	0,01691
13	4	10	12	3	9	52426,13300	52426,14166	-0,00866
13	4	9	12	3	10	52428,41000	52428,41921	-0,00921
8	6	3	7	5	2	53015,05500	53015,04662	0,00838
8	6	2	7	5	3	53015,05500	53015,04662	0,00838
11	5	7	10	4	6	53905,77300	53905,79672	-0,02372
11	5	6	10	4	7	53905,77300	53905,80065	-0,02765
14	4	11	13	3	10	54786,40200	54786,39968	0,00232
14	4	10	13	3	11	54790,04700	54790,04552	0,00148
9	6	4	8	5	3	55378,78900	55378,80554	-0,01654
9	6	3	8	5	4	55378,78900	55378,80554	-0,01654
12	5	8	11	4	7	56268,79700	56268,77808	0,01892
12	5	7	11	4	8	56268,79700	56268,78651	0,01049
7	7	1	6	6	0	56849,23800	56849,24334	-0,00534
7	7	0	6	6	1	56849,23800	56849,24334	-0,00534
15	4	12	14	3	11	57145,61300	57145,60618	0,00682
15	4	11	14	3	12	57151,23800	57151,24280	-0,00480
10	6	5	9	5	4	57742,45300	57742,45297	0,00003
10	6	4	9	5	5	57742,45300	57742,45297	0,00003
13	5	9	12	4	8	58631,48000	58631,47439	0,00561
13	5	8	12	4	9	58631,48000	58631,49125	-0,01125
8	7	2	7	6	1	59213,20700	59213,20986	-0,00286
8	7	1	7	6	2	59213,20700	59213,20986	-0,00286
11	6	6	10	5	5	60105,96900	60105,96317	0,00583
11	6	5	10	5	6	60105,96900	60105,96318	0,00582
14	5	10	13	4	9	60993,85200	60993,83686	0,01514
14	5	9	13	4	10	60993,85200	60993,86872	-0,01672
9	7	3	8	6	2	61577,11700	61577,10848	0,00852
9	7	2	8	6	3	61577,11700	61577,10848	0,00852

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
10	7	4	9	6	3	63940,92600	63940,91968	0,00632
10	7	3	9	6	4	63940,92600	63940,91968	0,00632
11	7	5	10	6	4	66304,62500	66304,62296	0,00204
11	7	4	10	6	5	66304,62500	66304,62296	0,00204
12	7	6	11	6	5	68668,21100	68668,19681	0,01419
12	7	5	11	6	6	68668,21100	68668,19681	0,01419
13	7	7	12	6	6	71031,61700	71031,61875	-0,00175
13	7	6	12	6	7	71031,61700	71031,61875	-0,00175

Tabelle A4.3. $^{13}\text{C}_1/^{13}\text{C}_4$ Isotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	0	5	4	1	4	8729,78820	8729,78773	0,00047
4	2	2	4	1	3	9357,42810	9357,42716	0,00094
2	1	2	1	0	1	7836,34400	7836,34411	-0,00011
3	2	1	3	1	2	9395,70650	9395,70637	0,00013
2	2	0	2	1	1	9424,76890	9424,76947	-0,00057
3	1	3	2	0	2	10164,04330	10164,04388	-0,00058
6	6	1	5	5	0	48803,39800	48803,39461	0,00339
6	6	0	5	5	1	48803,39800	48803,39461	0,00339
9	5	5	8	4	4	49574,70700	49574,72090	-0,01390
9	5	4	8	4	5	49574,70700	49574,72122	-0,01422
7	6	2	6	5	1	51160,76200	51160,75994	0,00206
7	6	1	6	5	2	51160,76200	51160,75994	0,00206
10	5	6	9	4	5	51931,64500	51931,63753	0,00747
10	5	5	9	4	6	51931,64500	51931,63838	0,00662
13	4	10	12	3	9	52696,27900	52696,26962	0,00938
13	4	9	12	3	10	52697,58700	52697,62805	-0,04105
8	6	3	7	5	2	53518,03500	53518,06230	-0,02730
8	6	2	7	5	3	53518,03500	53518,06230	-0,02730
9	6	4	8	5	3	55875,27700	55875,28145	-0,00445
9	6	3	8	5	4	55875,27700	55875,28145	-0,00445
12	5	8	11	4	7	56644,92600	56644,91732	0,00868
12	5	7	11	4	8	56644,92600	56644,92154	0,00446
7	7	1	6	6	0	57459,68800	57459,71916	-0,03116
7	7	0	6	6	1	57459,68800	57459,71916	-0,03116
10	6	5	9	5	4	58232,37900	58232,39595	-0,01695
10	6	4	9	5	5	58232,37900	58232,39595	-0,01695
8	7	2	7	6	1	59817,14800	59817,14028	0,00772
8	7	1	7	6	2	59817,14800	59817,14028	0,00772
13	5	9	12	4	8	59001,28100	59001,21042	0,07058

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
13	5	8	12	4	9	59001,28100	59001,21885	0,06215
11	6	6	10	5	5	60589,38300	60589,38317	-0,00017
11	6	5	10	5	6	60589,38300	60589,38318	-0,00018
14	5	10	13	4	9	61357,19500	61357,22147	-0,02647
9	7	3	8	6	2	62174,51600	62174,49460	0,02140
9	7	2	8	6	3	62174,51600	62174,49460	0,02140
10	7	4	9	6	3	64531,76600	64531,76389	0,00211
10	7	3	9	6	4	64531,76600	64531,76389	0,00211
8	8	1	7	7	0	66114,69500	66114,67842	0,01658
8	8	0	7	7	1	66114,69500	66114,67842	0,01658
11	7	5	10	6	4	66888,93800	66888,92926	0,00874
11	7	4	10	6	5	66888,93800	66888,92926	0,00874
12	7	6	11	6	5	69245,96100	69245,97107	-0,01007
12	7	5	11	6	6	69245,96100	69245,97107	-0,01007
13	7	7	12	6	6	71602,85900	71602,86901	-0,01001
13	7	6	12	6	7	71602,85900	71602,86901	-0,01001

Tabelle A4.4. $^{18}\text{O}_1/^{18}\text{O}_3$ Isotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
9	5	5	8	4	4	48375,11700	48375,12822	-0,01122
9	5	4	8	4	5	48375,11700	48375,12851	-0,01151
7	6	2	6	5	1	49748,67600	49748,65530	0,02070
7	6	1	6	5	2	49748,67600	49748,65530	0,02070
10	5	6	9	4	5	50718,54300	50718,55902	-0,01602
10	5	5	9	4	6	50718,54300	50718,55978	-0,01678
11	5	7	10	4	6	53061,80900	53061,81563	-0,00663
11	5	6	10	4	7	53061,80900	53061,81739	-0,00839
14	4	11	13	3	10	54023,81200	54023,78827	0,02373
14	4	10	13	3	11	54025,74600	54025,76880	-0,02280
9	6	4	8	5	3	54436,18000	54436,18396	-0,00396
9	6	3	8	5	4	54436,18000	54436,18396	-0,00396
12	5	8	11	4	7	55404,89100	55404,86544	0,02556
7	7	1	6	6	0	55808,26200	55808,26251	-0,00051
7	7	0	6	6	1	55808,26200	55808,26251	-0,00051
10	6	5	9	5	4	56779,78900	56779,79440	-0,00540
10	6	4	9	5	5	56779,78900	56779,79440	-0,00540
13	5	9	12	4	8	57747,68400	57747,67362	0,01038
13	5	8	12	4	9	57747,68400	57747,68116	0,00284
8	7	2	7	6	1	58152,17600	58152,17761	-0,00161
8	7	1	7	6	2	58152,17600	58152,17761	-0,00161
9	7	3	8	6	2	60496,03100	60496,01914	0,01186
9	7	2	8	6	3	60496,03100	60496,01914	0,01186
10	7	4	9	6	3	62839,77000	62839,76897	0,00103
10	7	3	9	6	4	62839,77000	62839,76897	0,00103
13	6	8	12	5	7	63809,74400	63809,74010	0,00390
13	6	7	12	5	8	63809,74400	63809,74012	0,00388
8	8	1	7	7	0	64210,50800	64210,49832	0,00968
8	8	0	7	7	1	64210,50800	64210,49832	0,00968
11	7	5	10	6	4	65183,39800	65183,40834	-0,01034
11	7	4	10	6	5	65183,39800	65183,40834	-0,01034
9	8	2	8	7	1	66554,44500	66554,45839	-0,01339
9	8	1	8	7	2	66554,44500	66554,45839	-0,01339
3	1	3	2	0	2	10007,12086	10007,12106	-0,00020
5	0	5	4	1	4	8777,24170	8777,24223	-0,00053
2	2	0	2	1	1	9066,82057	9066,81909	0,00148
3	2	1	3	1	2	9039,34820	9039,35037	-0,00217
2	1	2	1	0	1	7691,23640	7691,23490	0,00150

Tabelle A4.5. $^{18}\text{O}_2/^{18}\text{O}_4$ Isotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	J	K-	K+	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
11	5	6	10	4	7	53702,42700	53702,41860	0,00840
12	5	8	11	4	7	55994,61500	55994,58478	0,03022
12	5	7	11	4	8	55994,61500	55994,58744	0,02756
7	7	1	6	6	0	57185,97300	57185,98815	-0,01515
7	7	0	6	6	1	57185,97300	57185,98815	-0,01515
10	6	5	9	5	4	57738,06700	57738,07762	-0,01062
10	6	4	9	5	5	57738,06700	57738,07762	-0,01062
13	5	9	12	4	8	58286,53100	58286,53988	-0,00888
13	5	8	12	4	9	58286,53100	58286,54519	-0,01419
8	7	2	7	6	1	59478,92200	59478,95602	-0,03402
8	7	1	7	6	2	59478,92200	59478,95602	-0,03402
11	6	6	10	5	5	60030,63500	60030,64596	-0,01096
11	6	5	10	5	6	60030,63500	60030,64597	-0,01097
9	7	3	8	6	2	61771,87100	61771,86393	0,00707
9	7	2	8	6	3	61771,87100	61771,86393	0,00707
12	6	7	11	5	6	62323,05600	62323,07903	-0,02303
12	6	6	11	5	7	62323,05600	62323,07903	-0,02303
10	7	4	9	6	3	64064,68800	64064,69518	-0,00718
10	7	3	9	6	4	64064,68800	64064,69518	-0,00718
14	5	10	13	4	9	60578,24600	60578,24974	-0,00374
14	5	9	13	4	10	60578,24600	60578,25977	-0,01377
13	6	8	12	5	7	64615,36300	64615,35470	0,00830
13	6	7	12	5	8	64615,36300	64615,35471	0,00829
8	8	0	7	7	1	65803,72800	65803,72488	0,00312
8	8	1	7	7	0	65803,72800	65803,72488	0,00312
16	5	12	15	4	11	65160,80300	65160,79206	0,01094
16	5	11	15	4	12	65160,80300	65160,82321	-0,02021
11	7	5	10	6	4	66357,43800	66357,43255	0,00545
11	7	4	10	6	5	66357,43800	66357,43255	0,00545
14	6	9	13	5	8	66907,45900	66907,44994	0,00906
14	6	8	13	5	9	66907,45900	66907,44997	0,00903
9	8	2	8	7	1	68096,79500	68096,76367	0,03133
9	8	1	8	7	2	68096,79500	68096,76367	0,03133
5	0	5	4	1	4	8384,01550	8384,01485	0,00065
3	2	1	3	1	2	9442,84280	9442,84416	-0,00136
3	1	3	2	0	2	9990,54280	9990,54389	-0,00109
4	2	2	4	1	3	9408,51230	9408,51025	0,00205
2	1	2	1	0	1	7724,19900	7724,19874	0,00026

Tabelle A4.6. D₁/D₂ Isotopolog von Bernsteinsäure.

J	K-	K+	F'	J	K-	K+	F''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
5	0	5	6	4	1	4	5	8530,35340	8530,35222	0,00118
5	0	5	5	4	1	4	4	8530,32940	8530,33048	-0,00108
3	1	3	4	2	0	2	3	10022,26210	10022,26242	-0,00032
3	1	3	3	2	0	2	2	10022,28550	10022,28521	0,00029
2	1	2	3	1	0	1	2	7739,77960	7739,78028	-0,00068
2	1	2	2	1	0	1	1	7739,80650	7739,80576	0,00074
2	2	0	3	2	1	1	3	9397,42510	9397,42180	0,00330
2	2	0	3	2	1	1	2	9397,44360	9397,44832	-0,00472
2	2	0	1	2	1	1	1	9397,39890	9397,39847	0,00043
2	2	0	2	2	1	1	2	9397,46310	9397,46380	-0,00070
3	2	1	3	3	1	2	2	9366,16240	9366,16462	-0,00222
3	2	1	2	3	1	2	2	9366,16240	9366,16506	-0,00266
3	2	1	4	3	1	2	4	9366,17980	9366,17597	0,00383
3	2	1	3	3	1	2	4	9366,17980	9366,17564	0,00416
3	2	1	2	3	1	2	3	9366,20880	9366,20759	0,00121
3	2	1	4	3	1	2	3	9366,20880	9366,20748	0,00132
3	2	1	3	3	1	2	3	9366,20880	9366,20715	0,00165
4	2	2	5	4	1	3	5	9325,06160	9325,05994	0,00166
4	2	2	4	4	1	3	4	9325,08730	9325,08656	0,00074
4	2	2	3	4	1	3	3	9325,04940	9325,05310	-0,00370
4	2	2	4	4	1	3	5	9325,04940	9325,05275	-0,00335
14	3	12	15	13	2	11	14	48012,48400	48012,50503	-0,02103
6	6	1	7	5	5	0	6	48453,41400	48453,41423	-0,00023
6	6	0	7	5	5	1	6	48453,41400	48453,41423	-0,00023
9	5	5	10	8	4	4	9	49112,73400	49112,74813	-0,01413
9	5	4	10	8	4	5	9	49112,73400	49112,74857	-0,01457
12	4	9	13	11	3	8	12	49766,66600	49766,68368	-0,01768
12	4	8	13	11	3	9	12	49767,66500	49767,70671	-0,04171
15	3	13	16	14	2	12	15	50292,76600	50292,74965	0,01635
15	3	12	16	14	2	13	15	50490,68400	50490,67267	0,01133
7	6	2	8	6	5	1	7	50767,84800	50767,84583	0,00217
7	6	1	8	6	5	2	7	50767,84800	50767,84583	0,00217
10	5	6	11	9	4	5	10	51426,73400	51426,72620	0,00780
10	5	5	11	9	4	6	10	51426,73400	51426,72735	0,00665
13	4	10	14	12	3	9	13	52078,72900	52078,71906	0,00994
13	4	9	14	12	3	10	13	52080,43400	52080,42498	0,00902
16	3	14	17	15	2	13	16	52565,37100	52565,39401	-0,02301
16	3	13	17	15	2	14	16	52824,03900	52824,02946	0,00954
8	6	3	9	7	5	2	8	53082,21500	53082,21958	-0,00458
8	6	2	9	7	5	3	8	53082,21500	53082,21958	-0,00458
14	4	11	15	13	3	10	14	54390,02100	54390,03683	-0,01583
14	4	10	15	13	3	11	14	54392,76400	54392,76754	-0,00354

J	K-	K+	F'	J	K-	K+	F''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
9	6	4	10	8	5	3	9	55396,51200	55396,51475	-0,00275
9	6	3	10	8	5	4	9	55396,51200	55396,51475	-0,00275
12	5	8	13	11	4	7	12	56054,13300	56054,11609	0,01691
12	5	7	13	11	4	8	12	56054,13300	56054,12180	0,01120
15	4	12	16	14	3	11	15	56700,49300	56700,48606	0,00694
15	4	11	16	14	3	12	15	56704,75500	56704,70781	0,04719
7	7	1	8	6	6	0	7	57049,95300	57049,94081	0,01219
7	7	0	8	6	6	1	7	57049,95300	57049,94081	0,01219
18	3	16	19	17	2	15	18	57084,25400	57084,24175	0,01225
18	3	15	19	17	2	16	18	57504,05900	57504,06807	-0,00907
13	5	9	14	12	4	8	13	58367,45700	58367,45210	0,00490
13	5	8	14	12	4	9	13	58367,45700	58367,46352	-0,00652
16	4	13	17	15	3	12	16	59009,86600	59009,89361	-0,02761
16	4	12	17	15	3	13	16	59016,22300	59016,22799	-0,00499
8	7	2	9	7	6	1	8	59364,42600	59364,43987	-0,01387
8	7	1	9	7	6	2	8	59364,42600	59364,43987	-0,01387
11	6	6	12	10	5	5	11	60024,78500	60024,77978	0,00522
14	5	10	15	13	4	9	14	60680,49200	60680,49338	-0,00138
14	5	9	15	13	4	10	14	60680,49200	60680,51496	-0,02296
9	7	3	10	8	6	2	9	61678,87500	61678,87855	-0,00355
15	5	11	14	14	4	10	15	62993,25800	62993,19537	0,06263
15	5	10	16	14	4	11	15	62993,25800	62993,23338	0,02462
16	5	12	17	15	4	11	16	65305,52700	65305,50688	0,02012
16	5	11	17	15	4	12	16	65305,52700	65305,57396	-0,04696
8	8	0	9	7	7	1	8	65645,07000	65645,06583	0,00417
8	8	1	9	7	7	0	8	65645,07000	65645,06583	0,00417
17	5	13	18	16	4	12	17	67617,43000	67617,37828	0,05172
17	5	12	18	16	4	13	17	67617,43000	67617,49004	-0,06004
18	5	14	19	17	4	13	18	69928,84400	69928,75285	0,09115
18	5	13	19	17	4	14	18	69928,84400	69928,93333	-0,08933
10	8	2	11	9	7	3	10	70274,15600	70274,15760	-0,00160
10	8	3	11	9	7	2	10	70274,15600	70274,15760	-0,00160

Tabelle A4.7. Experimentell bestimmte Substitutionskoordinaten von Bernsteinsäure.

atom	a / Å	b / Å	c / Å
C(1)	-1,51562(4)	[0,0] ^[a]	0,18616(29)
C(2)	-0,68375(5)	1,11317(3)	-0,30168(12)
C(3)	0,68375(5)	1,11317(3)	0,30168(12)
C(4)	1,51562(4)	[0,0] ^[a]	-0,18616(29)
O(1)	-1,22347(35)	-0,77276(43)	1,10494(50)
O(2)	-2,67128(3)	-0,16643(49)	-0,50690(17)
O(3)	1,22347(35)	-0,77276(43)	-1,10494(50)
O(4)	2,67128(3)	-0,16643(49)	0,50690(17)
H(1)	-3,13499(3)	-0,92066(9)	-0,15677(58)
H(2)	3,13499(3)	-0,92066(9)	0,15677(58)

^[a]festgehaltener Wert

6.5 Frequenzen (mit Fehler) der gemessenen Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung sowie die Atomkoordinaten von 2,6-Difluortoluol. Atompositionen gemäß Abbildung 4.3.

Tabelle A5.1. Hauptisotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
B1	0	2	1	2	B2	0	1	0	1	5246,3820(0,002)	-0,0011
A2	0	3	1	3	A1	0	2	0	2	7058,6730(0,002)	-0,0022
B1	0	4	1	4	B2	0	3	0	3	8956,8990(0,002)	0,0016
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10918,4910(0,002)	0,0007
B1	0	6	1	6	B2	0	5	0	5	12897,7080(0,002)	0,0008
A2	0	7	1	7	A1	0	6	0	6	14880,6620(0,002)	-0,0001
B1	0	8	1	8	B2	0	7	0	7	16864,3640(0,002)	0,0007
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18848,2310(0,002)	0,0023
B1	0	5	1	4	B2	0	5	0	5	8780,3766(0,002)	0,0043
A2	0	6	1	5	A1	0	6	0	6	10805,0584(0,002)	-0,0007
B1	0	7	1	6	B2	0	7	0	7	12802,7847(0,002)	-0,0046
A2	0	8	1	7	A1	0	8	0	8	14792,8227(0,002)	-0,0012
B1	0	9	1	8	B2	0	9	0	9	16780,3770(0,002)	-0,0021
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	20832,1420(0,002)	-0,0002
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	22816,0760(0,002)	0,0005
B1	0	12	0	12	B2	0	11	0	11	24800,0180(0,002)	-0,0010
B2	0	2	2	1	B1	0	1	1	0	7803,1620(0,002)	0,0002
B2	0	4	2	3	B1	0	3	1	2	11434,7910(0,002)	-0,0070
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	13095,0120(0,002)	0,0010
B2	0	6	2	5	B1	0	5	1	4	14938,3040(0,002)	0,0017
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16881,5600(0,002)	0,0007
B2	0	8	2	7	B1	0	7	1	6	18854,9850(0,002)	0,0003
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20835,8880(0,002)	0,0008
B2	0	10	2	9	B1	0	9	1	8	22818,6450(0,002)	0,0007
A1	0	11	2	10	A2	0	10	1	9	24801,9540(0,002)	-0,0011
A1	0	6	2	4	A2	0	6	1	5	8472,9084(0,002)	-0,0001
B2	0	7	2	5	B1	0	7	1	6	10616,8335(0,002)	-0,0024
A1	0	8	2	6	A2	0	8	1	7	12662,0328(0,002)	-0,0002
A1	0	10	2	8	A2	0	10	1	9	16669,4469(0,002)	0,0039
A1	0	5	2	4	A2	0	5	1	5	8852,1951(0,002)	-0,0001
B2	0	6	2	5	B1	0	6	1	6	10820,9657(0,002)	-0,0016
A1	0	7	2	6	A2	0	7	1	7	12805,9550(0,002)	-0,0013
B2	0	8	2	7	B1	0	8	1	8	14793,4083(0,002)	-0,0024
A1	0	9	2	8	A2	0	9	1	9	16780,4813(0,002)	-0,0010
A1	0	2	0	2	A2	0	1	1	1	4556,3270(0,002)	0,0003

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
B2	0	3	0	3	B1	0	2	1	2	6833,5910(0,002)	-0,0010
A1	0	4	0	4	A2	0	3	1	3	8904,6180(0,002)	-0,0001
B2	0	5	0	5	B1	0	4	1	4	10908,3320(0,002)	0,0010
A1	0	6	0	6	A2	0	5	1	5	12895,9170(0,002)	0,0003
B2	0	7	0	7	B1	0	6	1	6	14880,3660(0,002)	0,0007
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16864,3170(0,002)	0,0009
B2	0	9	0	9	B1	0	8	1	8	18848,2190(0,002)	-0,0025
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20832,1420(0,002)	0,0009
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22816,0760(0,002)	0,0004
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	24800,0180(0,002)	-0,0010
A2	0	4	1	3	A1	0	3	2	2	10361,0980(0,002)	-0,0029
B1	0	5	1	4	B2	0	4	2	3	12741,5330(0,002)	-0,0039
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14848,7810(0,002)	0,0004
B1	0	7	1	6	B2	0	6	2	5	16862,1880(0,002)	0,0007
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18851,1840(0,002)	0,0003
B1	0	9	1	8	B2	0	8	2	7	20835,1910(0,002)	0,0012
A2	0	10	1	9	A1	0	9	2	8	22818,5230(0,002)	0,0005
B1	0	11	1	10	B2	0	10	2	9	24801,9380(0,002)	0,0034
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	16169,8604(0,002)	-0,0034
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	19112,5030(0,002)	0,0041
B1	0	8	3	6	B2	0	7	2	5	20920,8190(0,002)	0,0020
A2	0	9	3	7	A1	0	8	2	6	22849,9580(0,002)	0,0016
B1	0	3	3	0	B2	0	2	2	1	13151,1520(0,002)	0,0000
B1	0	5	3	2	B2	0	4	2	3	22601,1060(0,002)	0,0012
A2	0	5	3	3	A1	0	5	2	4	7041,0404(0,002)	0,0031
B1	0	6	3	4	B2	0	6	2	5	8786,5790(0,002)	-0,0017
A2	0	7	3	5	A1	0	7	2	6	10703,8475(0,002)	-0,0006
B1	0	8	3	6	B2	0	8	2	7	12682,6678(0,002)	-0,0004
A2	0	9	3	7	A1	0	9	2	8	14676,1063(0,002)	0,0040
A2	0	8	3	5	A1	0	8	2	6	10255,0970(0,002)	0,0044
B2	0	4	4	1	B1	0	3	3	0	17221,0370(0,002)	0,0030
A1	0	5	4	2	A2	0	4	3	1	19528,7730(0,002)	-0,0047
B2	0	6	4	3	B1	0	5	3	2	21198,5720(0,002)	-0,0018
A1	0	7	4	4	A2	0	6	3	3	22431,1230(0,002)	-0,0010
B2	0	8	4	5	B1	0	7	3	4	23620,4100(0,002)	0,0012
A1	0	10	2	8	A2	0	9	3	7	24811,8650(0,002)	0,0017
A1	0	7	4	4	A2	0	7	3	5	8797,5426(0,002)	0,0020
A1	0	9	4	6	A2	0	9	3	7	12522,2201(0,002)	0,0027
B2	0	5	4	1	B1	0	4	3	2	21069,6850(0,002)	0,0000
B1	0	5	5	0	B2	0	4	4	1	21939,2140(0,002)	-0,0012
A2	0	6	3	3	A1	0	5	4	2	15423,1802(0,002)	-0,0033
A2	0	8	3	5	A1	0	7	4	4	22266,9196(0,002)	-0,0011
A2	0	7	5	3	A1	0	7	4	4	7902,3806(0,002)	0,0041
A2	0	5	5	1	A1	0	4	4	0	21847,3400(0,002)	-0,0001

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
B1	0	6	5	2	B2	0	5	4	1	24435,4050(0,002)	0,0018
A1	0	6	6	0	A2	0	6	5	1	8487,5639(0,002)	-0,0059
B2	0	7	4	3	B1	0	6	5	2	16845,8636(0,002)	0,0018
A1	0	8	4	4	A2	0	7	5	3	21406,7351(0,002)	-0,0035
B2	0	8	6	3	B1	0	8	5	4	8780,1893(0,002)	0,0031
E2	1	2	1	2	E2	1	1	0	1	6087,2890(0,002)	-0,0037
E2	1	4	1	4	E2	1	3	0	3	10389,3220(0,002)	-0,0006
E1	1	5	1	5	E1	1	4	0	4	11892,4451(0,002)	0,0011
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	13340,4850(0,002)	0,0003
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	15051,2920(0,002)	0,0000
E2	1	8	1	8	E2	1	7	0	7	16944,4190(0,002)	-0,0003
E1	1	9	1	9	E1	1	8	0	8	18897,8165(0,002)	0,0000
E2	1	10	1	10	E2	1	9	0	9	20868,2258(0,002)	-0,0009
E1	1	11	1	11	E1	1	10	0	10	22844,2687(0,002)	-0,0010
E2	1	12	1	12	E2	1	11	0	11	24822,8419(0,002)	-0,0001
E2	1	7	1	6	E2	1	7	0	7	10859,7707(0,002)	0,0012
E2	1	9	1	8	E2	1	9	0	9	15842,5178(0,002)	0,0014
E1	1	4	0	4	E1	1	3	1	3	6987,3722(0,002)	0,0026
E2	1	5	0	5	E2	1	4	1	4	10198,5916(0,002)	0,0003
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	12752,1919(0,002)	0,0001
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	14902,3230(0,002)	-0,0001
E1	1	8	0	8	E1	1	7	1	7	16913,1750(0,002)	0,0000
E2	1	9	0	9	E2	1	8	1	8	18891,9408(0,002)	-0,0002
E1	1	10	0	10	E1	1	9	1	9	20867,1995(0,002)	0,0015
E2	1	11	0	11	E2	1	10	1	10	22844,0972(0,002)	-0,0012
E1	1	12	0	12	E1	1	11	1	11	24822,8125(0,002)	-0,0021
E2	1	2	2	1	E2	1	1	1	0	6962,2023(0,002)	0,0028
E2	1	4	2	3	E2	1	3	1	2	12784,9210(0,002)	0,0040
E1	1	5	2	4	E1	1	4	1	3	15456,4180(0,002)	0,0005
E2	1	6	2	5	E2	1	5	1	4	17562,2300(0,002)	-0,0006
E1	1	7	2	6	E1	1	6	1	5	18881,1076(0,002)	-0,0010
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	19905,6965(0,002)	-0,0015
E1	1	9	2	8	E1	1	8	1	7	21286,8131(0,002)	-0,0009
E2	1	10	2	9	E2	1	9	1	8	23040,1202(0,002)	-0,0005
E1	1	11	2	10	E1	1	10	1	9	24940,9032(0,002)	-0,0013
E2	1	4	2	3	E2	1	4	1	4	8518,5291(0,002)	-0,0050
E2	1	6	2	5	E2	1	6	1	6	10200,2775(0,002)	0,0028
E1	1	7	2	6	E1	1	7	1	7	11847,1561(0,002)	0,0035
E2	1	8	2	7	E2	1	8	1	8	13821,0498(0,002)	0,0016
E2	1	10	2	9	E2	1	10	1	10	18014,4116(0,002)	0,0012
E2	1	3	2	1	E2	1	3	1	2	8779,6542(0,002)	0,0095
E2	1	9	2	7	E2	1	9	1	8	12161,1180(0,002)	-0,0027
E2	1	11	2	9	E2	1	11	1	10	17531,4598(0,002)	-0,0042
E2	1	5	1	4	E2	1	4	1	4	16177,1212(0,002)	0,0011

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
E2	1	4	3	2	E2	1	4	2	3	9742,6611(0,002)	0,0003
E1	1	5	3	3	E1	1	5	2	4	10239,5750(0,002)	0,0027
E1	1	7	3	5	E1	1	7	2	6	11066,0051(0,002)	0,0001
E2	1	8	3	6	E2	1	8	2	7	12048,2467(0,002)	-0,0025
E1	1	7	3	5	E1	1	6	2	4	22311,8156(0,002)	-0,0021
E2	1	8	3	6	E2	1	7	2	5	24499,3116(0,002)	-0,0043
E1	1	6	1	5	E1	1	5	2	4	11682,5470(0,002)	-0,0014
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15561,8180(0,002)	0,0001
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	18589,6372(0,002)	0,0010
E2	1	9	1	8	E2	1	8	2	7	20913,4104(0,002)	0,0012
E1	1	10	1	9	E1	1	9	2	8	22954,5080(0,002)	-0,0008
E2	1	11	1	10	E2	1	10	2	9	24923,4842(0,002)	-0,0019
E2	1	5	3	2	E2	1	5	2	3	10651,2463(0,002)	0,0022
E1	1	6	3	3	E1	1	6	2	4	10984,7166(0,002)	0,0027
E2	1	7	3	4	E2	1	7	2	5	10585,9296(0,002)	0,0023
E2	1	3	3	0	E2	1	2	2	1	18038,7706(0,010)	-0,0012
E2	1	7	2	5	E2	1	6	2	5	23016,4464(0,002)	-0,0029
E2	1	5	4	1	E2	1	5	3	2	10227,8840(0,002)	-0,0020
E1	1	6	4	2	E1	1	6	3	3	11676,2812(0,002)	0,0005
E2	1	7	4	3	E2	1	7	3	4	12501,1035(0,002)	0,0006
E2	1	9	4	5	E2	1	9	3	6	12377,0149(0,002)	0,0001
E2	1	4	4	1	E2	1	3	3	0	15275,7366(0,002)	0,0038
E1	1	5	4	2	E1	1	4	3	1	17658,5800(0,002)	0,0041
E2	1	6	4	3	E2	1	5	3	2	20526,8258(0,002)	0,0010
E1	1	7	4	4	E1	1	6	3	3	23452,8368(0,002)	-0,0034
E1	1	8	2	6	E1	1	7	3	5	16697,9088(0,002)	-0,0001
E2	1	9	2	7	E2	1	8	3	6	21026,2843(0,002)	0,0036
E1	1	10	2	8	E1	1	9	3	7	24428,2364(0,002)	0,0040
E1	1	5	4	2	E1	1	5	3	3	10722,8960(0,002)	-0,0039
E2	1	6	4	3	E2	1	6	3	4	11615,4529(0,002)	0,0014
E1	1	7	4	4	E1	1	7	3	5	12125,7369(0,002)	0,0004
E2	1	8	4	5	E2	1	8	3	6	12457,7841(0,002)	-0,0041
E2	1	7	5	2	E2	1	7	4	3	12353,8773(0,002)	-0,0011
E1	1	5	5	1	E1	1	4	4	0	19887,0356(0,002)	-0,0055
E2	1	6	5	2	E2	1	5	4	1	21669,6732(0,002)	-0,0015
E1	1	7	5	3	E1	1	6	4	2	24413,9916(0,002)	-0,0037
E2	1	6	5	2	E2	1	6	4	3	11370,7300(0,002)	-0,0059
E2	1	8	5	4	E2	1	8	4	5	13447,5100(0,002)	0,0019
E2	1	5	4	1	E2	1	4	4	1	18149,8765(0,002)	0,0112
E1	1	6	4	2	E1	1	5	4	2	21016,3692(0,002)	0,0025
E2	1	7	4	3	E2	1	6	4	3	23920,2723(0,002)	-0,0032
E2	1	9	3	6	E2	1	8	4	5	17494,5451(0,002)	-0,0018
E2	1	5	5	0	E2	1	4	4	1	24858,5476(0,002)	-0,0013
E2	1	7	5	2	E2	1	6	5	2	24903,4203(0,002)	0,0024

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
E2	2	9	1	9	E2	2	8	0	8	19463,1213(0,002)	0,0025
E2	2	5	2	4	E2	2	4	1	3	15600,9320(0,002)	-0,0083
E2	2	6	1	5	E2	2	5	1	5	17778,5195(0,002)	0,0029
E2	2	5	3	3	E2	2	4	2	2	16485,5760(0,002)	0,0055
E2	2	7	3	5	E2	2	6	2	4	22266,4936(0,010)	-0,0026
E2	2	6	2	4	E2	2	5	2	4	18922,8913(0,002)	-0,0072
E2	2	8	2	6	E2	2	7	2	6	24575,8030(0,002)	0,0032
E2	2	6	3	3	E2	2	5	3	3	19835,7953(0,002)	0,0017
E2	2	7	4	4	E2	2	6	3	3	23197,7720(0,002)	0,0001

Tabelle A5.2. ¹³C (2) und ¹³C(6) Isotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
A1	0	10	0	10	A2	0	9	0	9	20776,9300(0,002)	-0,0007
A2	0	11	0	11	A1	0	10	0	10	22755,6030(0,002)	-0,0005
A1	0	12	0	12	A2	0	11	0	11	24734,2880(0,002)	0,0013
A1	0	4	1	4	A2	0	3	0	3	8934,7930(0,002)	0,0008
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10890,0030(0,002)	-0,0016
A1	0	6	1	6	A2	0	5	0	5	12863,6408(0,002)	0,0002
A2	0	7	1	7	A1	0	6	0	6	14841,2580(0,002)	0,0010
A1	0	8	1	8	A2	0	7	0	7	16819,6780(0,002)	-0,0011
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18798,2808(0,002)	0,0016
A2	0	3	0	3	A1	0	2	1	2	6810,8930(0,002)	-0,0008
A1	0	4	0	4	A2	0	3	1	3	8879,5760(0,002)	-0,0002
A2	0	5	0	5	A1	0	4	1	4	10879,0750(0,002)	-0,0005
A1	0	6	0	6	A2	0	5	1	5	12861,6780(0,002)	-0,0007
A2	0	7	0	7	A1	0	6	1	6	14840,9260(0,002)	0,0002
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16819,6250(0,002)	-0,0005
A2	0	9	0	9	A1	0	8	1	8	18798,2697(0,002)	-0,0011
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20776,9300(0,002)	0,0003
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22755,6030(0,002)	-0,0004
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	24734,2880(0,002)	0,0013
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	13070,7745(0,002)	-0,0004
A2	0	6	2	5	A1	0	5	1	4	14902,6939(0,002)	0,0001
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16838,0810(0,002)	-0,0001
A2	0	8	2	7	A1	0	7	1	6	18805,4380(0,002)	-0,0003
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20780,8510(0,002)	0,0009
A2	0	3	3	1	A1	0	2	2	0	12514,6220(0,002)	0,0003
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	16164,2806(0,002)	-0,0016
A1	0	6	3	4	A2	0	5	2	3	17539,6200(0,002)	-0,0009
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	19079,0945(0,002)	0,0047

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
A1	0	8	3	6	A2	0	7	2	5	20872,0644(0,002)	-0,0002
A1	0	3	3	0	A2	0	2	2	1	13135,7850(0,002)	-0,0038
A2	0	4	3	1	A1	0	3	2	2	17249,9736(0,002)	0,0032
A1	0	5	1	4	A2	0	4	2	3	12698,3172(0,002)	-0,0022
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14806,5420(0,002)	-0,0010
A1	0	7	1	6	A2	0	6	2	5	16816,8817(0,002)	0,0009
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18801,2000(0,002)	-0,0007
A1	0	9	1	8	A2	0	8	2	7	20780,0600(0,002)	0,0018
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	16203,3522(0,002)	-0,0014
A2	0	7	2	5	A1	0	6	3	4	18629,5000(0,002)	-0,0007
A1	0	8	2	6	A2	0	7	3	5	20750,3864(0,002)	-0,0005
E	1	5	1	5	E	1	4	0	4	11875,7050(0,002)	0,0017
E	1	6	1	6	E	1	5	0	5	13316,5432(0,002)	0,0017
E	1	7	1	7	E	1	6	0	6	15016,3250(0,002)	0,0018
E	1	8	1	8	E	1	7	0	7	16901,2020(0,002)	0,0003
E	1	6	0	6	E	1	5	1	5	12708,6909(0,002)	-0,0018
E	1	7	0	7	E	1	6	1	6	14859,8670(0,002)	0,0002
E	1	8	0	8	E	1	7	1	7	16867,8428(0,002)	-0,0009
E	1	9	0	9	E	1	8	1	8	18841,9953(0,002)	0,0002
E	1	4	2	3	E	1	3	1	2	12761,5351(0,002)	-0,0025
E	1	5	2	4	E	1	4	1	3	15426,7443(0,002)	-0,0015
E	1	6	2	5	E	1	5	1	4	17537,7435(0,002)	0,0013
E	1	7	2	6	E	1	6	1	5	18866,6509(0,002)	0,0006
E	1	8	2	7	E	1	7	1	6	19885,4907(0,002)	0,0004
E	1	9	2	8	E	1	8	1	7	21246,5109(0,002)	0,0002
E	1	3	1	2	E	1	2	1	2	9467,0763(0,002)	0,0009
E	1	4	1	3	E	1	3	1	3	12479,2290(0,002)	0,0008
E	1	5	1	4	E	1	4	1	4	16117,3107(0,002)	0,0027
E	1	3	2	1	E	1	2	2	1	10343,6873(0,002)	0,0000
E	1	4	2	2	E	1	3	2	2	13265,8853(0,002)	-0,0043
E	1	5	2	3	E	1	4	2	3	16192,2560(0,002)	-0,0017
E	1	6	2	4	E	1	5	2	4	19265,3411(0,002)	0,0023
E	1	7	1	6	E	1	6	2	5	15465,9853(0,002)	0,0016
E	1	8	1	7	E	1	7	2	6	18513,4255(0,002)	-0,0020
E	1	9	1	8	E	1	8	2	7	20849,5412(0,002)	-0,0032
E	1	4	3	2	E	1	3	2	1	13729,7239(0,002)	0,0018

Tabelle A5.3. ^{13}C (1) Isotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
B1	0	4	1	4	B2	0	3	0	3	8947,5178(0,002)	0,0007
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10907,7892(0,002)	-0,0003
B1	0	6	1	6	B2	0	5	0	5	12885,2636(0,002)	0,0004
A2	0	7	1	7	A1	0	6	0	6	14866,3536(0,002)	0,0012
B1	0	8	1	8	B2	0	7	0	7	16848,1568(0,002)	-0,0017
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18830,1239(0,002)	0,0018
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	20812,1316(0,002)	-0,0006
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	22794,1617(0,002)	0,0003
B2	0	6	2	5	B1	0	5	1	4	14922,0739(0,002)	-0,0005
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16864,7469(0,002)	-0,0016
B2	0	8	2	7	B1	0	7	1	6	18836,6690(0,002)	0,0003
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20815,7814(0,002)	0,0013
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20812,1316(0,002)	0,0004
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22794,1617(0,002)	0,0002
B2	0	3	0	3	B1	0	2	1	2	6829,2246(0,002)	-0,0006
A1	0	4	0	4	A2	0	3	1	3	8896,7455(0,002)	0,0002
B2	0	5	0	5	B1	0	4	1	4	10898,0122(0,002)	-0,0001
A1	0	6	0	6	A2	0	5	1	5	12883,5573(0,002)	0,0017
B2	0	7	0	7	B1	0	6	1	6	14866,0721(0,002)	0,0002
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16848,1139(0,002)	-0,0004
B2	0	9	0	9	B1	0	8	1	8	18830,1129(0,002)	-0,0025
B1	0	5	1	4	B2	0	4	2	3	12733,7656(0,002)	-0,0005
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14835,8523(0,002)	-0,0018
B1	0	7	1	6	B2	0	6	2	5	16846,2624(0,002)	-0,0002
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18833,0750(0,002)	0,0003
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	16136,2159(0,010)	-0,0001
B1	0	6	3	4	B2	0	5	2	3	17522,4218(0,010)	0,0027
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	19085,9826(0,010)	0,0023
B1	0	8	3	6	B2	0	7	2	5	20897,5882(0,002)	0,0000
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	16281,2322(0,002)	0,0002
B2	0	7	2	5	B1	0	6	3	4	18680,7407(0,002)	0,0005
A1	0	8	2	6	A2	0	7	3	5	20791,1189(0,002)	0,0006
E1	1	5	1	5	E1	1	4	0	4	11873,7329(0,002)	0,0008
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	13322,1086(0,002)	0,0008
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	15034,4638(0,002)	-0,0008
E2	1	8	1	8	E2	1	7	0	7	16927,3320(0,002)	0,0000
E1	1	9	1	9	E1	1	8	0	8	18879,3532(0,002)	-0,0001
E2	1	4	2	3	E2	1	3	1	2	12767,5067(0,002)	-0,0002
E1	1	5	2	4	E1	1	4	1	3	15436,0087(0,002)	-0,0013
E2	1	6	2	5	E2	1	5	1	4	17534,4046(0,002)	0,0000
E1	1	7	2	6	E1	1	6	1	5	18845,4116(0,002)	-0,0001
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	19870,7551(0,002)	0,0005

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
E2	1	3	1	2	E2	1	2	1	2	9470,0591(0,002)	0,0007
E1	1	4	1	3	E1	1	3	1	3	12497,4798(0,002)	0,0000
E2	1	5	0	5	E2	1	4	1	4	10199,1274(0,002)	0,0011
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	12744,6144(0,002)	-0,0012
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	14889,4069(0,002)	0,0000
E1	1	8	0	8	E1	1	7	1	7	16897,1535(0,002)	-0,0004
E2	1	9	0	9	E2	1	8	1	8	18873,7246(0,002)	-0,0001
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15573,4168(0,002)	-0,0001
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	18584,6388(0,002)	0,0005
E1	1	4	2	2	E1	1	3	2	2	13268,1832(0,002)	-0,0002
E2	1	5	2	3	E2	1	4	2	3	16205,8536(0,002)	0,0008
E2	1	4	3	2	E2	1	3	2	1	13725,8127(0,002)	-0,0010
E1	1	4	3	1	E1	1	3	3	1	14225,7354(0,002)	0,0007

Tabelle A5.4. ¹³C (3) und ¹³C (5) Isotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
A1	0	4	1	4	A2	0	3	0	3	8895,3999(0,002)	0,0003
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10844,6241(0,002)	0,0005
A1	0	6	1	6	A2	0	5	0	5	12810,7441(0,002)	0,0001
A2	0	7	1	7	A1	0	6	0	6	14780,3983(0,002)	-0,0007
A1	0	8	1	8	A2	0	7	0	7	16750,7517(0,002)	-0,0008
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18721,2602(0,002)	0,0008
A1	0	10	0	10	A2	0	9	0	9	20691,8105(0,002)	-0,0009
A2	0	11	0	11	A1	0	10	0	10	22662,3826(0,002)	0,0000
A1	0	12	0	12	A2	0	11	0	11	24632,9633(0,002)	0,0001
A2	0	3	0	3	A1	0	2	1	2	6790,8584(0,002)	-0,0012
A1	0	4	0	4	A2	0	3	1	3	8845,6556(0,002)	0,0000
A2	0	5	0	5	A1	0	4	1	4	10835,0878(0,002)	-0,0015
A1	0	6	0	6	A2	0	5	1	5	12809,0860(0,002)	-0,0005
A2	0	7	0	7	A1	0	6	1	6	14780,1274(0,002)	-0,0006
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16750,7096(0,002)	-0,0004
A2	0	9	0	9	A1	0	8	1	8	18721,2514(0,002)	-0,0015
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20691,8105(0,002)	-0,0002
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22662,3826(0,002)	0,0001
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	24632,9633(0,002)	0,0002
A2	0	4	2	3	A1	0	3	1	2	11345,0875(0,002)	-0,0011
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	12999,3101(0,002)	0,0001
A2	0	6	2	5	A1	0	5	1	4	14834,8717(0,002)	0,0002
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16766,9593(0,002)	0,0000
A2	0	8	2	7	A1	0	7	1	6	18727,6750(0,002)	0,0009
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20695,3989(0,002)	0,0001
A2	0	10	2	9	A1	0	9	1	8	22664,8554(0,002)	0,0017
A1	0	5	1	4	A2	0	4	2	3	12662,4075(0,002)	-0,0008

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14750,7597(0,002)	-0,0005
A1	0	7	1	6	A2	0	6	2	5	16749,0127(0,002)	0,0008
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18724,2014(0,002)	0,0002
A1	0	9	1	8	A2	0	8	2	7	20694,7697(0,002)	-0,0007
A2	0	10	1	9	A1	0	9	2	8	22664,7481(0,002)	0,0026
A2	0	3	3	1	A1	0	2	2	0	12407,7668(0,002)	0,0004
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	16033,7073(0,002)	0,0008
A1	0	6	3	4	A2	0	5	2	3	17413,4098(0,002)	0,0004
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	18971,5497(0,002)	0,0005
A1	0	8	3	6	A2	0	7	2	5	20775,2226(0,002)	0,0004
A1	0	3	3	0	A2	0	2	2	1	13048,4905(0,002)	-0,0022
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	16195,3042(0,002)	-0,0004
A2	0	7	2	5	A1	0	6	3	4	18575,8856(0,002)	-0,0003
A1	0	8	2	6	A2	0	7	3	5	20671,7948(0,002)	0,0013
E	1	4	1	4	E	1	3	0	3	10310,2779(0,002)	-0,0014
E	1	5	1	5	E	1	4	0	4	11800,9316(0,002)	-0,0020
E	1	6	1	6	E	1	5	0	5	13241,9621(0,002)	-0,0022
E	1	7	1	7	E	1	6	0	6	14946,2324(0,002)	-0,0011
E	1	8	1	8	E	1	7	0	7	16829,0236(0,002)	0,0003
E	1	9	1	9	E	1	8	0	8	18770,0331(0,002)	-0,0010
E	1	10	1	10	E	1	9	0	9	20727,4036(0,002)	-0,0011
E	1	5	0	5	E	1	4	1	4	10146,0171(0,002)	0,0021
E	1	6	0	6	E	1	5	1	5	12673,5276(0,002)	0,0016
E	1	7	0	7	E	1	6	1	6	14804,0827(0,002)	0,0002
E	1	8	0	8	E	1	7	1	7	16799,5786(0,002)	-0,0009
E	1	9	0	9	E	1	8	1	8	18764,5659(0,002)	-0,0007
E	1	10	0	10	E	1	9	1	9	20726,4576(0,002)	-0,0020
E	1	4	2	3	E	1	3	1	2	12690,8254(0,002)	-0,0006
E	1	5	2	4	E	1	4	1	3	15343,6783(0,002)	-0,0003
E	1	6	2	5	E	1	5	1	4	17426,8345(0,002)	0,0026
E	1	7	2	6	E	1	6	1	5	18726,5735(0,002)	0,0004
E	1	8	2	7	E	1	7	1	6	19747,0967(0,002)	0,0033
E	1	9	2	8	E	1	8	1	7	21131,5390(0,002)	0,0006
E	1	3	1	2	E	1	2	1	2	9412,8464(0,002)	-0,0011
E	1	4	1	3	E	1	3	1	3	12424,8396(0,002)	-0,0021
E	1	5	1	4	E	1	4	1	4	16081,6829(0,002)	-0,0005
E	1	7	1	6	E	1	6	2	5	15498,1552(0,002)	0,0016
E	1	8	1	7	E	1	7	2	6	18484,2001(0,002)	0,0008
E	1	9	1	8	E	1	8	2	7	20778,5214(0,002)	0,0000
E	1	10	1	9	E	1	9	2	8	22800,7052(0,002)	0,0007
E	1	3	2	1	E	1	2	2	1	10270,7840(0,002)	0,0015
E	1	4	2	2	E	1	3	2	2	13187,7304(0,002)	0,0006
E	1	5	2	3	E	1	4	2	3	16109,7445(0,002)	-0,0006
E	1	6	2	4	E	1	5	2	4	19189,1987(0,002)	-0,0022

Tabelle A5.5. ^{13}C (4) Isotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	20652,3100(0,002)	0,0002
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	22619,1275(0,002)	0,0003
B1	0	4	1	4	B2	0	3	0	3	8873,4636(0,002)	-0,0001
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10822,6136(0,002)	-0,0013
B1	0	6	1	6	B2	0	5	0	5	12785,9606(0,002)	-0,0001
A2	0	7	1	7	A1	0	6	0	6	14752,0878(0,002)	-0,0006
B1	0	8	1	8	B2	0	7	0	7	16718,7398(0,002)	-0,0008
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18685,5072(0,002)	-0,0003
B2	0	3	0	3	B1	0	2	1	2	6792,3986(0,002)	-0,0004
B2	0	5	0	5	B1	0	4	1	4	10815,3739(0,002)	-0,0004
B2	0	7	0	7	B1	0	6	1	6	14751,9075(0,002)	-0,0006
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16718,7141(0,002)	-0,0001
B2	0	9	0	9	B1	0	8	1	8	18685,5035(0,002)	-0,0003
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	12942,1351(0,002)	-0,0005
B2	0	6	2	5	B1	0	5	1	4	14794,9248(0,002)	-0,0008
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16731,3808(0,002)	-0,0011
B2	0	8	2	7	B1	0	7	1	6	18690,7127(0,002)	0,0002
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20655,3449(0,002)	0,0024
B2	0	10	2	9	B1	0	9	1	8	22621,2534(0,002)	-0,0031
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20652,3100(0,002)	0,0008
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22619,1275(0,002)	0,0002
B1	0	5	1	4	B2	0	4	2	3	12666,6844(0,002)	-0,0006
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14730,7300(0,002)	0,0008
B1	0	7	1	6	B2	0	6	2	5	16718,5778(0,002)	-0,0002
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18688,3962(0,002)	0,0009
B1	0	9	1	8	B2	0	8	2	7	20654,9498(0,002)	-0,0005
A2	0	10	1	9	A1	0	9	2	8	22621,1940(0,002)	0,0007
B1	0	4	3	2	B2	0	3	2	1	14316,9244(0,002)	-0,0006
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	15879,0585(0,002)	0,0038
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	18884,0148(0,002)	0,0007
B1	0	8	3	6	B2	0	7	2	5	20716,6311(0,002)	-0,0008
B1	0	3	3	0	B2	0	2	2	1	12961,4930(0,002)	-0,0042
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	16268,5440(0,002)	0,0015
B2	0	7	2	5	B1	0	6	3	4	18578,6965(0,002)	0,0005
A1	0	8	2	6	A2	0	7	3	5	20642,2954(0,002)	-0,0013
B2	0	9	2	7	B1	0	8	3	6	22628,6021(0,002)	0,0036
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	13180,1624(0,002)	0,0058
E2	1	8	1	8	E2	1	7	0	7	16791,8338(0,002)	0,0003
E1	1	9	1	9	E1	1	8	0	8	18732,2495(0,002)	0,0008
E2	1	10	1	10	E2	1	9	0	9	20686,8141(0,002)	0,0018
E2	1	3	1	2	E2	1	2	1	2	9365,7105(0,002)	0,0025
E2	1	5	0	5	E2	1	4	1	4	10195,2446(0,002)	-0,0029

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	12679,4353(0,002)	-0,0019
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	14784,4713(0,002)	-0,0010
E1	1	8	0	8	E1	1	7	1	7	16768,7438(0,002)	0,0005
E2	1	9	0	9	E2	1	8	1	8	18728,2076(0,002)	-0,0007
E1	1	10	0	10	E1	1	9	1	9	20686,1544(0,002)	-0,0005
E2	1	4	2	3	E2	1	3	1	2	12631,4652(0,002)	0,0005
E1	1	5	2	4	E1	1	4	1	3	15276,1589(0,002)	-0,0024
E1	1	9	2	8	E1	1	8	1	7	21042,9387(0,002)	-0,0033
E2	1	3	2	1	E2	1	2	2	1	10193,0762(0,002)	0,0029
E1	1	4	2	2	E1	1	3	2	2	13116,8323(0,002)	-0,0006
E2	1	5	2	3	E2	1	4	2	3	16048,4324(0,002)	-0,0014
E1	1	6	2	4	E1	1	5	2	4	19161,2358(0,002)	0,0025
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15644,2909(0,002)	0,0015
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	18530,1675(0,002)	-0,0001
E2	1	9	1	8	E2	1	8	2	7	20762,3243(0,002)	-0,0006
E2	1	4	3	2	E2	1	3	2	1	13553,5092(0,002)	-0,0021
E1	1	4	3	1	E1	1	3	3	1	14035,1509(0,002)	-0,0002

Tabelle A5.6. ¹³C (7) Isotopolog von 2,6-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
B1	0	4	1	4	B2	0	3	0	3	8864,8711(0,002)	0,0015
A2	0	5	1	5	A1	0	4	0	4	10812,6858(0,002)	0,0002
B1	0	6	1	6	B2	0	5	0	5	12774,3670(0,002)	0,0001
B1	0	8	1	8	B2	0	7	0	7	16703,6238(0,002)	-0,0003
A2	0	9	1	9	A1	0	8	0	8	18668,6170(0,002)	0,0013
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	20633,6422(0,002)	0,0007
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	22598,6834(0,002)	0,0012
B2	0	3	0	3	B1	0	2	1	2	6787,9855(0,002)	0,0008
A1	0	6	0	6	A2	0	5	1	5	12773,2400(0,002)	-0,0009
B2	0	7	0	7	B1	0	6	1	6	14738,5710(0,002)	-0,0011
A1	0	8	0	8	A2	0	7	1	7	16703,5993(0,002)	0,0001
B2	0	9	0	9	B1	0	8	1	8	18668,6111(0,002)	-0,0011
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	12926,6478(0,002)	-0,0016
B2	0	6	2	5	B1	0	5	1	4	14780,2427(0,002)	0,0003
A1	0	7	2	6	A2	0	6	1	5	16715,8623(0,002)	-0,0009
B2	0	8	2	7	B1	0	7	1	6	18673,6816(0,002)	0,0001
A1	0	9	2	8	A2	0	8	1	7	20636,6068(0,002)	-0,0004
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	20633,6422(0,002)	0,0012
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	22598,6834(0,002)	0,0011
B1	0	3	3	0	B2	0	2	2	1	12942,3609(0,002)	-0,0021

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
B1	0	4	3	2	B2	0	3	2	1	14289,4578(0,010)	-0,0052
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	15849,4187(0,002)	0,0040
B1	0	6	3	4	B2	0	5	2	3	17251,6115(0,010)	-0,0026
A2	0	7	3	5	A1	0	6	2	4	18861,0975(0,002)	-0,0008
B1	0	8	3	6	B2	0	7	2	5	20695,8175(0,002)	-0,0014
A2	0	4	1	3	A1	0	3	2	2	10359,4458(0,002)	0,0010
B1	0	5	1	4	B2	0	4	2	3	12658,5041(0,002)	0,0002
A2	0	6	1	5	A1	0	5	2	4	14718,3035(0,002)	0,0007
B1	0	7	1	6	B2	0	6	2	5	16703,6115(0,002)	-0,0055
A2	0	8	1	7	A1	0	7	2	6	18671,4835(0,002)	-0,0008
B1	0	9	1	8	B2	0	8	2	7	20636,2404(0,002)	0,0018
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	16265,9046(0,002)	0,0015
B2	0	7	2	5	B1	0	6	3	4	18566,1329(0,002)	0,0015
A1	0	8	2	6	A2	0	7	3	5	20624,6596(0,002)	0,0000
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	13163,2474(0,002)	0,0027
E2	1	8	1	8	E2	1	7	0	7	16775,9843(0,002)	-0,0007
E1	1	9	1	9	E1	1	8	0	8	18715,0439(0,002)	0,0001
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	12671,8644(0,002)	-0,0025
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	14772,1260(0,002)	-0,0009
E1	1	8	0	8	E1	1	7	1	7	16753,6781(0,002)	0,0018
E2	1	9	0	9	E2	1	8	1	8	18711,1702(0,002)	-0,0006
E1	1	5	2	4	E1	1	4	1	3	15257,2248(0,002)	-0,0019
E1	1	7	2	6	E1	1	6	1	5	18536,9928(0,002)	-0,0002
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	19573,9891(0,002)	0,0014
E2	1	5	1	4	E2	1	4	1	4	16107,4937(0,002)	0,0009
E2	1	5	2	3	E2	1	4	2	3	16030,3808(0,002)	-0,0030
E1	1	6	2	4	E1	1	5	2	4	19146,0954(0,002)	0,0032
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15653,4238(0,002)	0,0005
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	18523,4712(0,002)	-0,0015

Tabelle A5.7. Atomkoordinaten der Substitutions- (r_s) und ab initio (r_e) Struktur von 2,6-Difluortoluol im Hauptträgheitsachsensystem

	r_s			<i>Ab initio</i>		
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
C1	[0] ^a	-0,71232(2)	[0]	0,000	-0,714	0,005
C2	-1,16907(9)	[0]	[0]	-1,174	0,032	0,000
C3	-1,20860(5)	1,41761(4)	[0]	-1,207	1,416	-0,001
C4	[0]	2,11167(1)	[0]	0,001	2,108	0,001
C5	1,20860(5)	1,41761(4)	[0]	1,207	1,416	0,001
C6	1,16907(9)	[0,000]	[0]	1,174	0,032	0,000
C7	[0]	-2,21867(1)	[0]	-0,001	-2,210	0,003
F				-2,343	-0,636	-0,003
F				2,342	-0,637	-0,003
H				-2,162	1,927	-0,001
H				0,001	3,192	0,000
H				2,163	1,926	0,000
H				0,003	-2,600	-1,019
H				-0,892	-2,593	0,501
H				0,884	-2,597	0,509

^aWerte festgehalten

6.6 Frequenzen (mit Fehler) der gemessenen Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung sowie die Atomkoordinaten von 3,5-Difluortoluol. Atompositionen gemäß Abbildung 4.3.

Tabelle A6.1. Hauptisotopolog von 3,5-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
B2	0	3	0	3	B1	0	2	0	2	6174,6440(0,002)	0,0008
B1	0	4	0	4	B2	0	3	0	3	7938,7798(0,002)	-0,0003
B2	0	5	0	5	B1	0	4	0	4	9702,9157(0,002)	-0,0003
B1	0	6	0	6	B2	0	5	0	5	11467,0502(0,002)	-0,0006
B2	0	7	0	7	B1	0	6	0	6	13231,1836(0,002)	-0,0006
B1	0	8	0	8	B2	0	7	0	7	14995,3156(0,002)	-0,0004
B2	0	9	0	9	B1	0	8	0	8	16759,4461(0,002)	0,0000
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	18523,5742(0,002)	0,0000
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	20287,7001(0,002)	0,0001
B1	0	12	0	12	B2	0	11	0	11	22051,8236(0,002)	0,0001
B2	0	13	0	13	B1	0	12	0	12	23815,9443(0,002)	0,0000
B1	0	7	1	6	B2	0	7	0	7	11468,9288(0,002)	-0,0017
B2	0	8	1	7	B1	0	8	0	8	13233,3680(0,002)	-0,0036
B1	0	9	1	8	B2	0	9	0	9	14997,8102(0,002)	0,0006
A2	0	3	1	3	A1	0	2	1	2	6174,6440(0,002)	0,0009
A1	0	4	1	4	A2	0	3	1	3	7938,7798(0,002)	-0,0003
A2	0	5	1	5	A1	0	4	1	4	9702,9157(0,002)	-0,0003
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11467,0502(0,002)	-0,0006
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13231,1836(0,002)	-0,0006
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14995,3156(0,002)	-0,0004
A2	0	9	1	9	A1	0	8	1	8	16759,4461(0,002)	0,0000
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18523,5742(0,002)	0,0000
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	20287,7001(0,002)	0,0001
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	22051,8236(0,002)	0,0001
A2	0	13	1	13	A1	0	12	1	12	23815,9443(0,002)	0,0000
B1	0	5	1	4	B2	0	4	1	3	11467,3651(0,002)	-0,0003
B2	0	6	1	5	B1	0	5	1	4	13231,4976(0,002)	-0,0001
B1	0	7	1	6	B2	0	6	1	5	14995,6283(0,002)	0,0000
B2	0	8	1	7	B1	0	7	1	6	16759,7571(0,002)	-0,0001
B1	0	9	1	8	B2	0	8	1	7	18523,8840(0,002)	-0,0001
B2	0	10	1	9	B1	0	9	1	8	20288,0096(0,002)	0,0009
B1	0	11	1	10	B2	0	10	1	9	22052,1316(0,002)	0,0007
B1	0	3	3	0	B2	0	2	1	1	11468,2560(0,002)	-0,0023
B1	0	8	2	6	B2	0	8	1	7	11468,8906(0,002)	0,0010
B2	0	9	2	7	B1	0	9	1	8	13233,3186(0,002)	0,0000

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
B1	0	10	2	8	B2	0	10	1	9	14997,7447(0,002)	0,0019
A1	0	7	2	6	A2	0	7	1	7	11468,9288(0,002)	-0,0017
A2	0	8	2	7	A1	0	8	1	8	13233,3680(0,002)	-0,0036
A1	0	9	2	8	A2	0	9	1	9	14997,8102(0,002)	0,0006
B1	0	9	3	6	B2	0	9	2	7	11468,8455(0,002)	0,0018
B2	0	10	3	7	B1	0	10	2	8	13233,2581(0,002)	-0,0016
B1	0	11	3	8	B2	0	11	2	9	14997,6697(0,002)	0,0003
B2	0	5	2	3	B1	0	4	2	2	13231,8111(0,002)	-0,0012
B1	0	6	2	4	B2	0	5	2	3	14995,9396(0,002)	-0,0001
B2	0	7	2	5	B1	0	6	2	4	16760,0662(0,002)	0,0000
B1	0	8	2	6	B2	0	7	2	5	18524,1909(0,002)	0,0002
B2	0	9	2	7	B1	0	8	2	6	20288,3136(0,002)	0,0005
B1	0	10	2	8	B2	0	9	2	7	22052,4334(0,002)	0,0005
A1	0	8	3	6	A2	0	8	2	7	11468,8906(0,002)	0,0010
A2	0	9	3	7	A1	0	9	2	8	13233,3186(0,002)	0,0000
A1	0	10	3	8	A2	0	10	2	9	14997,7447(0,002)	0,0019
A1	0	5	2	4	A2	0	4	2	3	11467,3651(0,002)	-0,0003
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13231,4976(0,002)	-0,0001
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14995,6283(0,002)	0,0000
A2	0	8	2	7	A1	0	7	2	6	16759,7571(0,002)	-0,0001
A1	0	9	2	8	A2	0	8	2	7	18523,8840(0,002)	-0,0001
A2	0	10	2	9	A1	0	9	2	8	20288,0096(0,002)	0,0009
A1	0	11	2	10	A2	0	10	2	9	22052,1316(0,002)	0,0007
A1	0	4	4	0	A2	0	3	2	1	14997,0908(0,002)	0,0041
A1	0	4	3	2	A2	0	3	2	1	11468,1892(0,002)	0,0032
B1	0	10	4	6	B2	0	10	3	7	11468,7896(0,002)	-0,0030
B2	0	11	4	7	B1	0	11	3	8	13233,1946(0,002)	-0,0004
B1	0	12	4	8	B2	0	12	3	9	14997,5889(0,002)	-0,0005
B1	0	7	3	4	B2	0	6	3	3	18524,5003(0,002)	0,0003
B2	0	8	3	5	B1	0	7	3	4	20288,6189(0,002)	0,0001
B1	0	9	3	6	B2	0	8	3	5	22052,7358(0,002)	0,0006
A2	0	5	3	3	A1	0	4	3	2	13231,8111(0,002)	0,0007
A1	0	6	3	4	A2	0	5	3	3	14995,9396(0,002)	-0,0001
A2	0	7	3	5	A1	0	6	3	4	16760,0662(0,002)	0,0000
A1	0	8	3	6	A2	0	7	3	5	18524,1909(0,002)	0,0002
A2	0	9	3	7	A1	0	8	3	6	20288,3136(0,002)	0,0005
A1	0	10	3	8	A2	0	9	3	7	22052,4334(0,002)	0,0005
B1	0	5	4	2	B2	0	4	3	1	14997,0908(0,002)	0,0015
A2	0	6	4	3	A1	0	5	3	2	16760,3832(0,002)	0,0020
A1	0	9	4	6	A2	0	9	3	7	11468,8455(0,002)	0,0018
A2	0	10	4	7	A1	0	10	3	8	13233,2581(0,002)	-0,0016
A1	0	11	4	8	A2	0	11	3	9	14997,6697(0,002)	0,0003
A1	0	7	4	4	A2	0	6	4	3	18524,5003(0,002)	0,0003
A2	0	8	4	5	A1	0	7	4	4	20288,6189(0,002)	0,0001

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
A1	0	9	4	6	A2	0	8	4	5	22052,7358(0,002)	0,0006
A1	0	10	5	6	A2	0	10	4	7	11468,7896(0,002)	-0,0030
A2	0	11	5	7	A1	0	11	4	8	13233,1946(0,002)	-0,0004
A1	0	12	5	8	A2	0	12	4	9	14997,5889(0,002)	-0,0005
B2	0	6	3	3	B1	0	5	4	2	16760,3739(0,002)	-0,0029
B1	0	11	5	6	B2	0	11	4	7	11468,7355(0,002)	-0,0010
B2	0	12	5	7	B1	0	12	4	8	13233,1250(0,002)	0,0007
B1	0	13	5	8	B2	0	13	4	9	14997,5024(0,002)	-0,0002
A1	0	11	6	6	A2	0	11	5	7	11468,7355(0,002)	-0,0010
A2	0	12	6	7	A1	0	12	5	8	13233,1250(0,002)	0,0007
A1	0	13	6	8	A2	0	13	5	9	14997,5024(0,002)	-0,0002
B1	0	12	6	6	B2	0	12	5	7	11468,6757(0,002)	0,0005
B2	0	13	6	7	B1	0	13	5	8	13233,0476(0,002)	-0,0001
B1	0	14	6	8	B2	0	14	5	9	14997,4095(0,002)	0,0003
A1	0	12	7	6	A2	0	12	6	7	11468,6757(0,002)	0,0005
A2	0	13	7	7	A1	0	13	6	8	13233,0476(0,002)	-0,0001
A1	0	14	7	8	A2	0	14	6	9	14997,4095(0,002)	0,0003
B1	0	13	7	6	B2	0	13	6	7	11468,6080(0,002)	-0,0009
B1	0	15	7	8	B2	0	15	6	9	14997,3089(0,002)	-0,0002
A1	0	13	8	6	A2	0	13	7	7	11468,6080(0,002)	-0,0009
A1	0	15	8	8	A2	0	15	7	9	14997,3089(0,002)	-0,0002
B1	0	14	8	6	B2	0	14	7	7	11468,5383(0,002)	0,0009
B2	0	15	8	7	B1	0	15	7	8	13232,8769(0,002)	-0,0001
A1	0	14	9	6	A2	0	14	8	7	11468,5383(0,002)	0,0009
A2	0	15	9	7	A1	0	15	8	8	13232,8769(0,002)	-0,0001
B1	0	15	9	6	B2	0	15	8	7	11468,4613(0,002)	0,0005
A1	0	15	10	6	A2	0	15	9	7	11468,4613(0,002)	0,0005
E2	1	10	0	10	E2	1	9	0	9	18545,9842(0,002)	-0,0006
E2	1	11	0	11	E2	1	10	0	10	20305,6635(0,002)	0,0001
E2	1	12	0	12	E2	1	11	0	11	22066,5509(0,002)	-0,0024
E2	1	13	0	13	E2	1	12	0	12	23828,2453(0,002)	0,0002
E1	1	3	1	3	E1	1	2	0	2	7157,5945(0,002)	0,0008
E2	1	4	1	4	E2	1	3	0	3	8719,2607(0,002)	0,0004
E1	1	5	1	5	E1	1	4	0	4	9997,5114(0,002)	0,0027
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	11564,5157(0,002)	0,0009
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	13286,2219(0,002)	-0,0006
E2	1	8	1	8	E2	1	7	0	7	15033,8052(0,002)	0,0031
E1	1	9	1	9	E1	1	8	0	8	16788,2340(0,002)	-0,0012
E2	1	7	1	6	E2	1	7	0	7	10682,6720(0,002)	0,0060
E2	1	9	1	8	E2	1	9	0	9	14464,7536(0,002)	-0,0018
E2	1	10	1	9	E2	1	10	0	10	16300,7707(0,002)	0,0019
E1	1	10	1	10	E1	1	9	1	9	18545,9842(0,002)	-0,0006
E1	1	11	1	11	E1	1	10	1	10	20305,6635(0,002)	0,0001
E1	1	12	1	12	E1	1	11	1	11	22066,5509(0,002)	-0,0024

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
E1	1	13	1	13	E1	1	12	1	12	23828,2453(0,002)	0,0002
E2	1	6	2	5	E2	1	6	1	6	8769,3315(0,002)	0,0019
E2	1	8	2	7	E2	1	8	1	8	12601,6664(0,002)	0,0021
E1	1	9	2	8	E1	1	9	1	9	14464,7654(0,002)	-0,0039
E1	1	10	2	9	E1	1	10	1	10	16300,7707(0,002)	0,0022
E2	1	10	1	9	E2	1	9	1	8	20381,9976(0,002)	-0,0006
E2	1	11	1	10	E2	1	10	1	9	22124,4842(0,002)	0,0001
E1	1	4	0	4	E1	1	3	1	3	7359,0809(0,002)	-0,0030
E2	1	5	0	5	E2	1	4	1	4	9709,1838(0,002)	-0,0025
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	11538,7194(0,002)	-0,0019
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	13284,9587(0,002)	-0,0008
E1	1	8	0	8	E1	1	7	1	7	15033,7583(0,002)	-0,0036
E2	1	9	0	9	E2	1	8	1	8	16788,2340(0,002)	-0,0003
E1	1	7	2	6	E1	1	6	1	5	15408,4296(0,002)	0,0032
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	16952,8008(0,002)	0,0004
E1	1	9	2	8	E1	1	8	1	7	18651,8641(0,002)	-0,0005
E2	1	9	2	7	E2	1	9	1	8	12420,9640(0,002)	-0,0006
E2	1	10	3	8	E2	1	10	1	9	14335,9283(0,002)	-0,0013
E1	1	10	2	9	E1	1	9	2	8	20381,9866(0,002)	0,0027
E1	1	11	2	10	E1	1	10	2	9	22124,4842(0,002)	-0,0002
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15198,2922(0,002)	-0,0038
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	16938,9423(0,002)	-0,0008
E2	1	9	1	8	E2	1	8	2	7	18651,3250(0,002)	-0,0004
E1	1	10	2	8	E1	1	10	2	9	14335,8159(0,002)	0,0003
E2	1	8	3	6	E2	1	8	2	7	10453,9947(0,002)	-0,0002
E1	1	9	3	7	E1	1	9	2	8	12424,6128(0,002)	-0,0012
E2	1	8	4	5	E2	1	8	3	6	8542,5154(0,002)	0,0013
E1	1	10	2	8	E1	1	9	3	7	22293,1862(0,002)	0,0007
E2	1	6	5	2	E2	1	6	4	3	10678,2273(0,002)	-0,0007
E1	1	8	3	5	E1	1	7	4	4	17636,3211(0,002)	0,0006
E2	2	9	1	9	E2	2	8	0	8	16912,6245(0,002)	0,0008
E2	2	6	2	4	E2	2	5	2	4	16011,6707(0,002)	-0,0009
E2	2	6	3	3	E2	2	5	3	3	16425,3845(0,002)	0,0016

Tabelle A6.2. ^{13}C (1) Isotopolog von 3,5-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
A2	0	3	0	3	A1	0	2	0	2	6152,2218(0,002)	0,0018
B2	0	5	0	5	B1	0	4	0	4	9667,5582(0,002)	-0,0016
B1	0	6	0	6	B2	0	5	0	5	11425,2657(0,002)	-0,0004
B2	0	7	0	7	B1	0	6	0	6	13182,9704(0,002)	-0,0009
B1	0	8	0	8	B2	0	7	0	7	14940,6743(0,002)	-0,0007
B2	0	9	0	9	B1	0	8	0	8	16698,3762(0,002)	-0,0007
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	18456,0750(0,002)	-0,0019
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	20213,7740(0,002)	-0,0006
B1	0	12	0	12	B2	0	11	0	11	21971,4691(0,002)	-0,0009
A1	0	4	1	4	A2	0	3	0	3	7909,8542(0,002)	0,0007
A2	0	5	1	5	A1	0	4	1	4	9667,5582(0,002)	-0,0016
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11425,2657(0,002)	-0,0004
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13182,9704(0,002)	-0,0009
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14940,6743(0,002)	-0,0007
A2	0	9	1	9	A1	0	8	1	8	16698,3762(0,002)	-0,0007
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18456,0750(0,002)	-0,0019
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	20213,7740(0,002)	-0,0006
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	21971,4691(0,002)	-0,0009
B1	0	4	0	4	B2	0	3	1	3	7909,8542(0,002)	0,0017
B2	0	6	1	5	B1	0	5	1	4	13183,2880(0,002)	0,0001
B1	0	7	1	6	B2	0	6	1	5	14940,9871(0,002)	0,0002
B2	0	8	1	7	B1	0	7	1	6	16698,6873(0,002)	0,0014
B1	0	9	1	8	B2	0	8	1	7	18456,3853(0,002)	0,0016
B2	0	10	1	9	B1	0	9	1	8	20214,0790(0,002)	-0,0007
B1	0	11	1	10	B2	0	10	1	9	21971,7748(0,002)	0,0013
A1	0	6	3	4	A2	0	5	2	3	14941,3739(0,002)	0,0008
B2	0	7	2	5	B1	0	6	2	4	16699,0217(0,002)	0,0001
B1	0	8	2	6	B2	0	7	2	5	18456,7048(0,002)	0,0009
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13183,2880(0,002)	0,0001
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14940,9871(0,002)	0,0002
A2	0	8	2	7	A1	0	7	2	6	16698,6873(0,002)	0,0014
A1	0	9	2	8	A2	0	8	2	7	18456,3853(0,002)	0,0016
A2	0	10	2	9	A1	0	9	2	8	20214,0790(0,002)	-0,0007
A1	0	11	2	10	A2	0	10	2	9	21971,7748(0,002)	0,0013
A2	0	7	3	5	A1	0	6	3	4	16699,0217(0,002)	-0,0001
A1	0	8	3	6	A2	0	7	3	5	18456,7048(0,002)	0,0009
B2	0	6	3	3	B1	0	5	3	2	16702,3679(0,002)	-0,0009
B1	0	7	3	4	B2	0	6	3	3	18457,2307(0,002)	0,0071
B1	0	6	2	4	B2	0	5	3	3	14941,3446(0,002)	-0,0007
A1	0	7	4	4	A2	0	6	4	3	18457,1361(0,002)	-0,0044
E2	1	8	0	8	E2	1	7	0	7	14978,5998(0,002)	0,0013
E2	1	9	0	9	E2	1	8	0	8	16726,7689(0,002)	0,0016

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
E2	1	10	0	10	E2	1	9	0	9	18478,1874(0,002)	0,0012
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	11519,2833(0,002)	0,0004
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	13237,0093(0,002)	-0,0002
E1	1	8	1	8	E1	1	7	1	7	14978,5747(0,002)	0,0017
E1	1	9	1	9	E1	1	8	1	8	16726,7689(0,002)	0,0011
E1	1	10	1	10	E1	1	9	1	9	18478,1874(0,002)	0,0012
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	16886,0915(0,002)	-0,0012
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	11497,3759(0,002)	-0,0003
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	13236,0594(0,002)	0,0005
E1	1	6	1	5	E1	1	5	2	4	13007,5134(0,002)	0,0000
E2	1	7	1	6	E2	1	6	2	5	15151,0855(0,002)	-0,0027
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	16875,6367(0,002)	-0,0015
E2	1	6	3	4	E2	1	5	2	3	16886,6626(0,002)	-0,0018

Tabelle A6.3. ¹³C (2) und ¹³C (6) Isotopolog von 3,5-Difluortoluol

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
A2	0	8	1	7	A1	0	8	0	8	13187,1966(0,002)	0,0000
A2	0	3	0	3	A1	0	2	0	2	6153,2213(0,002)	0,0025
A2	0	5	0	5	A1	0	4	0	4	9669,1423(0,002)	-0,0001
A1	0	6	0	6	A2	0	5	0	5	11427,1360(0,002)	-0,0008
A2	0	7	0	7	A1	0	6	0	6	13185,1294(0,002)	-0,0007
A1	0	8	0	8	A2	0	7	0	7	14943,1210(0,002)	-0,0008
A2	0	9	0	9	A1	0	8	0	8	16701,1114(0,002)	-0,0004
A1	0	10	0	10	A2	0	9	0	9	18459,0996(0,002)	-0,0002
A2	0	11	0	11	A1	0	10	0	10	20217,0855(0,002)	-0,0001
A1	0	12	0	12	A2	0	11	0	11	21975,0689(0,002)	-0,0001
A2	0	3	1	3	A1	0	2	0	2	6153,2213(0,002)	0,0016
A2	0	6	1	5	A1	0	5	1	4	13185,4415(0,002)	-0,0009
A1	0	7	1	6	A2	0	6	1	5	14943,4301(0,002)	0,0003
A2	0	8	1	7	A1	0	7	1	6	16701,4169(0,002)	-0,0001
A1	0	9	1	8	A2	0	8	1	7	18459,4020(0,002)	-0,0009
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	11427,4644(0,002)	0,0031
A2	0	3	1	3	A1	0	2	1	2	6153,0885(0,002)	-0,0009
A2	0	5	1	5	A1	0	4	1	4	9669,1423(0,002)	-0,0001
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11427,1360(0,002)	-0,0008
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13185,1294(0,002)	-0,0007
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14943,1210(0,002)	-0,0008
A2	0	9	1	9	A1	0	8	1	8	16701,1114(0,002)	-0,0004
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18459,0996(0,002)	-0,0002
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	20217,0855(0,002)	-0,0001
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	21975,0689(0,002)	-0,0001

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
A2	0	3	0	3	A1	0	2	1	2	6153,0885(0,002)	-0,0001
A2	0	8	2	7	A1	0	8	1	8	13187,1966(0,002)	0,0000
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	13186,9203(0,002)	-0,0007
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13185,4415(0,002)	-0,0009
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14943,4301(0,002)	0,0003
A2	0	8	2	7	A1	0	7	2	6	16701,4169(0,002)	-0,0001
A1	0	9	2	8	A2	0	8	2	7	18459,4020(0,002)	-0,0009
A1	0	5	1	4	A2	0	4	2	3	11427,4545(0,002)	-0,0008
A1	0	6	2	4	A2	0	5	2	3	14943,8045(0,002)	0,0008
A2	0	7	2	5	A1	0	6	2	4	16701,7461(0,002)	0,0000
A1	0	8	2	6	A2	0	7	2	5	18459,7177(0,002)	0,0002
A2	0	6	4	3	A1	0	5	3	2	16704,8618(0,002)	0,0002
A1	0	7	4	4	A2	0	6	3	3	18460,2113(0,002)	0,0003
A2	0	5	3	3	A1	0	4	3	2	13184,9686(0,002)	0,0002
A1	0	6	3	4	A2	0	5	3	3	14943,7805(0,002)	0,0006
A2	0	7	3	5	A1	0	6	3	4	16701,7461(0,002)	0,0003
A1	0	8	3	6	A2	0	7	3	5	18459,7177(0,002)	0,0002
A2	0	5	2	3	A1	0	4	3	2	13184,9446(0,002)	0,0002
A1	0	7	3	4	A2	0	6	4	3	18460,1390(0,002)	0,0010
E	1	10	0	10	E	1	9	0	9	18481,5238(0,002)	0,0022
E	1	11	0	11	E	1	10	0	10	20235,0570(0,002)	0,0022
E	1	6	1	6	E	1	5	0	5	11525,6794(0,002)	0,0005
E	1	7	1	7	E	1	6	0	6	13240,3303(0,002)	0,0004
E	1	8	1	8	E	1	7	0	7	14981,6522(0,002)	0,0006
E	1	9	1	9	E	1	8	0	8	16729,9222(0,002)	0,0005
E	1	4	2	3	E	1	3	1	2	10862,4063(0,002)	0,0004
E	1	8	2	7	E	1	7	1	6	16896,0825(0,002)	-0,0027
E	1	5	0	5	E	1	4	1	4	9671,2324(0,002)	-0,0026
E	1	6	0	6	E	1	5	1	5	11498,1621(0,002)	-0,0011
E	1	7	0	7	E	1	6	1	6	13238,9102(0,002)	-0,0007
E	1	8	0	8	E	1	7	1	7	14981,6033(0,002)	0,0004
E	1	9	0	9	E	1	8	1	8	16729,9222(0,002)	0,0017
E	1	10	1	10	E	1	9	1	9	18481,5238(0,002)	0,0022
E	1	11	1	11	E	1	10	1	10	20235,0570(0,002)	0,0022
E	1	6	3	4	E	1	5	2	3	16905,7556(0,002)	-0,0007
E	1	4	2	2	E	1	3	2	2	11110,5527(0,002)	-0,0004
E	1	8	1	7	E	1	7	2	6	16880,5285(0,002)	-0,0024

Tabelle A6.4. ^{13}C (3) and ^{13}C (5) Isotopolog von 3,5-Difluortoluol.

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$
A1	0	4	0	4	A2	0	3	0	3	7914,4425(0,002)	-0,0006
A1	0	6	0	6	A2	0	5	0	5	11431,8950(0,002)	-0,0009
A2	0	7	0	7	A1	0	6	0	6	13190,6206(0,002)	-0,0002
A1	0	8	0	8	A2	0	7	0	7	14949,3442(0,002)	0,0000
A2	0	9	0	9	A1	0	8	0	8	16708,0665(0,002)	0,0007
A1	0	10	0	10	A2	0	9	0	9	18466,7859(0,002)	0,0004
A2	0	11	0	11	A1	0	10	0	10	20225,5039(0,002)	0,0009
A1	0	12	0	12	A2	0	11	0	11	21984,2180(0,002)	-0,0001
A2	0	3	1	3	A1	0	2	0	2	6155,7679(0,010)	0,0014
A2	0	8	1	7	A1	0	8	0	8	13192,7490(0,002)	-0,0006
A1	0	9	1	8	A2	0	9	0	9	14951,7794(0,002)	0,0007
A1	0	4	1	4	A2	0	3	1	3	7914,4425(0,002)	0,0000
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11431,8950(0,002)	-0,0009
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13190,6206(0,002)	-0,0002
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14949,3442(0,002)	0,0000
A2	0	9	1	9	A1	0	8	1	8	16708,0665(0,002)	0,0007
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18466,7859(0,002)	0,0004
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	20225,5039(0,002)	0,0009
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	21984,2180(0,002)	-0,0001
A2	0	6	1	5	A1	0	5	1	4	13190,9384(0,002)	0,0003
A1	0	7	1	6	A2	0	6	1	5	14949,6576(0,002)	-0,0003
A2	0	8	1	7	A1	0	7	1	6	16708,3774(0,002)	0,0002
A1	0	9	1	8	A2	0	8	1	7	18467,0947(0,002)	-0,0002
A1	0	5	2	4	A2	0	4	1	3	11432,2202(0,002)	-0,0021
A2	0	8	2	7	A1	0	8	1	8	13192,7490(0,002)	-0,0006
A1	0	9	2	8	A2	0	9	1	9	14951,7794(0,002)	0,0007
A1	0	10	3	8	A2	0	10	1	9	14951,6555(0,002)	-0,0007
A2	0	3	0	3	A1	0	2	1	2	6155,6668(0,010)	-0,0007
A2	0	9	2	7	A1	0	9	1	8	13192,6355(0,002)	-0,0014
A1	0	5	1	4	A2	0	4	2	3	11432,2202(0,002)	0,0018
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13190,9384(0,002)	0,0003
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14949,6576(0,002)	-0,0003
A2	0	8	2	7	A1	0	7	2	6	16708,3774(0,002)	0,0002
A1	0	9	2	8	A2	0	8	2	7	18467,0947(0,002)	-0,0002
A1	0	6	2	4	A2	0	5	2	3	14950,0192(0,002)	-0,0009
A2	0	7	2	5	A1	0	6	2	4	16708,7059(0,002)	-0,0001
A2	0	5	3	3	A1	0	4	2	2	13192,1363(0,002)	-0,0004
A1	0	6	3	4	A2	0	5	2	3	14950,0192(0,002)	-0,0011
A2	0	10	3	7	A1	0	10	2	8	13192,4975(0,002)	0,0013
A1	0	11	3	8	A2	0	11	2	9	14951,5101(0,002)	0,0014
A1	0	10	2	8	A2	0	10	2	9	14951,6555(0,002)	-0,0007
A2	0	9	3	7	A1	0	9	2	8	13192,6355(0,002)	-0,0014

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
A2	0	10	4	7	A1	0	10	3	8	13192,4975(0,002)	0,0013
A1	0	11	4	8	A2	0	11	3	9	14951,5101(0,002)	0,0014
A2	0	11	4	7	A1	0	11	3	8	13192,3233(0,002)	0,0007
A1	0	6	3	4	A2	0	5	3	3	14950,0047(0,002)	0,0003
A2	0	7	3	5	A1	0	6	3	4	16708,7059(0,002)	0,0000
A1	0	6	2	4	A2	0	5	3	3	14950,0047(0,002)	0,0004
A2	0	6	4	3	A1	0	5	4	2	16707,6946(0,002)	-0,0009
A2	0	6	3	3	A1	0	5	4	2	16707,6481(0,002)	0,0001
A2	0	11	5	7	A1	0	11	4	8	13192,3233(0,002)	0,0007
E	1	6	1	6	E	1	5	0	5	11530,5876(0,002)	0,0018
E	1	7	1	7	E	1	6	0	6	13245,8748(0,002)	0,0006
E	1	8	1	8	E	1	7	0	7	14987,9075(0,002)	0,0000
E	1	9	1	9	E	1	8	0	8	16736,9005(0,002)	0,0000
E	1	10	0	10	E	1	9	0	9	18489,2285(0,002)	0,0017
E	1	6	0	6	E	1	5	1	5	11502,9366(0,002)	-0,0003
E	1	6	0	6	E	1	5	1	5	11502,9352(0,002)	-0,0017
E	1	7	0	7	E	1	6	1	6	13244,4449(0,002)	-0,0001
E	1	8	0	8	E	1	7	1	7	14987,8587(0,002)	0,0003
E	1	9	0	9	E	1	8	1	8	16736,9005(0,002)	0,0012
E	1	7	2	6	E	1	6	1	5	15371,8603(0,002)	0,0014
E	1	8	2	7	E	1	7	1	6	16903,2970(0,002)	-0,0008
E	1	10	1	10	E	1	9	1	9	18489,2285(0,002)	0,0018
E	1	5	2	3	E	1	4	2	3	14112,4503(0,002)	0,0016
E	1	8	1	7	E	1	7	2	6	16887,6304(0,002)	-0,0028
E	1	6	3	4	E	1	5	2	3	16913,0595(0,002)	-0,0021
E	1	6	3	3	E	1	5	3	3	17217,2153(0,002)	-0,0006

Tabelle A6.5. ^{13}C (4) Isotopolog von 3,5-Difluortoluol.

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
A2	0	3	0	3	A1	0	2	0	2	6154,7863(0,002)	0,0000
B2	0	5	0	5	B1	0	4	0	4	9671,6170(0,002)	0,0003
B1	0	6	0	6	B2	0	5	0	5	11430,0609(0,002)	-0,0001
B2	0	7	0	7	B1	0	6	0	6	13188,5037(0,002)	-0,0004
B1	0	8	0	8	B2	0	7	0	7	14946,9457(0,002)	0,0001
B2	0	9	0	9	B1	0	8	0	8	16705,3854(0,002)	-0,0001
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	18463,8242(0,002)	0,0009
A1	0	4	1	4	A2	0	3	0	3	7913,1716(0,002)	-0,0005
B2	0	3	1	3	B1	0	2	1	2	6154,6709(0,002)	0,0007
A2	0	5	1	5	A1	0	4	1	4	9671,6170(0,002)	0,0003
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11430,0609(0,002)	-0,0001
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13188,5037(0,002)	-0,0004
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14946,9457(0,002)	0,0001
A2	0	9	1	9	A1	0	8	1	8	16705,3854(0,002)	-0,0001
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18463,8242(0,002)	0,0009
B1	0	5	1	4	B2	0	4	1	3	11430,3852(0,002)	0,0012
B2	0	6	1	5	B1	0	5	1	4	13188,8160(0,002)	-0,0003
B1	0	7	1	6	B2	0	6	1	5	14947,2538(0,002)	0,0000
B2	0	8	1	7	B1	0	7	1	6	16705,6905(0,002)	-0,0006
B1	0	9	1	8	B2	0	8	1	7	18464,1279(0,002)	0,0009
B1	0	4	0	4	B2	0	3	1	3	7913,1716(0,002)	0,0002
A2	0	5	2	3	A1	0	4	2	2	13190,1502(0,002)	-0,0034
B2	0	7	2	5	B1	0	6	2	4	16706,0183(0,002)	0,0005
B1	0	8	2	6	B2	0	7	2	5	18464,4408(0,002)	0,0001
A2	0	4	2	3	A1	0	3	2	2	9671,6797(0,002)	0,0019
A1	0	5	2	4	A2	0	4	2	3	11430,3781(0,002)	-0,0008
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13188,8160(0,002)	-0,0002
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14947,2538(0,002)	0,0000
A2	0	8	2	7	A1	0	7	2	6	16705,6905(0,002)	-0,0006
A1	0	9	2	8	A2	0	8	2	7	18464,1279(0,002)	0,0009
A1	0	6	3	4	A2	0	5	2	3	14947,6200(0,002)	-0,0006
A2	0	7	3	5	A1	0	6	3	4	16706,0183(0,002)	0,0004
A1	0	8	3	6	A2	0	7	3	5	18464,4408(0,002)	0,0001
B1	0	6	2	4	B2	0	5	3	3	14947,5997(0,002)	-0,0007
B1	0	7	3	4	B2	0	6	3	3	18464,9123(0,002)	-0,0003
A2	0	6	4	3	A1	0	5	4	2	16704,7622(0,002)	0,0015
A1	0	7	4	4	A2	0	6	4	3	18464,8516(0,002)	-0,0007
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	11524,4453(0,002)	0,0018
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	13242,6559(0,002)	0,0015
E2	1	8	0	8	E2	1	7	0	7	14984,9347(0,002)	-0,0005
E2	1	9	0	9	E2	1	8	0	8	16733,8241(0,002)	0,0002
E2	1	10	0	10	E2	1	9	0	9	18485,9705(0,002)	0,0003

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz
E1	1	8	1	8	E1	1	7	1	7	14984,9068(0,002)	-0,0016
E1	1	9	1	9	E1	1	8	1	8	16733,8241(0,002)	-0,0003
E1	1	10	1	10	E1	1	9	1	9	18485,9705(0,002)	0,0003
E2	1	4	2	3	E2	1	3	1	2	10848,1099(0,002)	0,0041
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	16893,6937(0,002)	-0,0003
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	11502,1428(0,002)	-0,0013
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	13241,6734(0,002)	-0,0004
E1	1	8	1	7	E1	1	7	2	6	16882,9112(0,002)	-0,0016
E1	1	4	2	2	E1	1	3	2	2	11086,8810(0,002)	0,0052
E2	1	5	2	3	E2	1	4	2	3	14112,6284(0,002)	-0,0008
E2	1	4	3	2	E2	1	3	2	1	11204,2460(0,002)	0,0017
E2	1	6	3	4	E2	1	5	2	3	16894,8808(0,002)	0,0019
E2	1	5	3	2	E2	1	4	3	2	14183,4562(0,002)	0,0007
E1	1	5	4	2	E1	1	4	3	1	14267,1507(0,002)	-0,0043
E2	1	6	4	3	E2	1	5	3	2	17229,7887(0,002)	-0,0026

Tabelle A6.6. ^{13}C (7) Isotopolog von 3,5-Difluortoluol.

Sym.	m'	J'	K _A '	K _C '	Sym.	m	J	K _A	K _C	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{MHz}$
A1	0	4	0	4	A2	0	3	0	3	7819,5593(0,002)	0,0012
B1	0	6	0	6	B2	0	5	0	5	11294,7554(0,002)	-0,0008
B2	0	7	0	7	B1	0	6	0	6	13032,3756(0,002)	-0,0023
B1	0	8	0	8	B2	0	7	0	7	14769,9988(0,002)	-0,0007
B1	0	10	0	10	B2	0	9	0	9	18245,2385(0,002)	-0,0004
B2	0	11	0	11	B1	0	10	0	10	19982,8561(0,002)	0,0003
B1	0	12	0	12	B2	0	11	0	11	21720,4709(0,002)	0,0005
B1	0	4	1	4	B2	0	3	1	3	7819,4935(0,002)	0,0008
A1	0	6	1	6	A2	0	5	1	5	11294,7554(0,002)	-0,0008
A2	0	7	1	7	A1	0	6	1	6	13032,3756(0,002)	-0,0023
A1	0	8	1	8	A2	0	7	1	7	14769,9988(0,002)	-0,0007
A1	0	10	1	10	A2	0	9	1	9	18245,2385(0,002)	-0,0004
A2	0	11	1	11	A1	0	10	1	10	19982,8561(0,002)	0,0003
A1	0	12	1	12	A2	0	11	1	11	21720,4709(0,002)	0,0005
B1	0	5	1	4	B2	0	4	1	3	11295,5862(0,002)	0,0002
B2	0	6	1	5	B1	0	5	1	4	13032,8384(0,002)	-0,0026
B1	0	7	1	6	B2	0	6	1	5	14770,3970(0,002)	-0,0002
A1	0	5	2	4	A2	0	4	2	3	11295,1334(0,002)	0,0010
A2	0	6	2	5	A1	0	5	2	4	13032,8294(0,002)	0,0022
A1	0	7	2	6	A2	0	6	2	5	14770,3970(0,002)	0,0001
A1	0	4	2	2	A2	0	3	2	1	11419,6888(0,002)	-0,0010
A1	0	6	2	4	A2	0	5	2	3	14772,7029(0,002)	0,0008
B1	0	6	3	4	B2	0	5	3	3	14770,9076(0,002)	0,0014
E2	1	8	0	8	E2	1	7	0	7	14806,2779(0,002)	-0,0012
E2	1	9	0	9	E2	1	8	0	8	16534,8410(0,002)	0,0001
E2	1	10	0	10	E2	1	9	0	9	18266,4664(0,002)	0,0012
E2	1	6	1	6	E2	1	5	0	5	11379,6033(0,002)	0,0008
E1	1	7	1	7	E1	1	6	0	6	13083,6264(0,002)	-0,0001
E1	1	8	1	8	E1	1	7	1	7	14806,2779(0,002)	0,0024
E1	1	9	1	9	E1	1	8	1	8	16534,8410(0,002)	0,0001
E1	1	10	1	10	E1	1	9	1	9	18266,4664(0,002)	0,0012
E1	1	7	2	6	E1	1	6	1	5	15098,9608(0,002)	-0,0011
E2	1	8	2	7	E2	1	7	1	6	16680,6163(0,002)	-0,0003
E1	1	6	0	6	E1	1	5	1	5	11367,2708(0,002)	0,0006
E2	1	7	0	7	E2	1	6	1	6	13083,3024(0,002)	-0,0011
E1	1	6	1	5	E1	1	5	2	4	12995,5886(0,002)	0,0000
E1	1	6	3	3	E1	1	5	3	3	16959,0156(0,002)	-0,0006

Tabelle A6.7. Atomkoordinaten der Substitutions- (r_s) und ab initio (r_e) Struktur von 3,5-Difluortoluol im Hauptträgheitsachsensystem.

	r_s			$Ab\ initio$		
	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$
C1	[0]	1,45130(3)	[0]	-0,007	-1,456	-0,013
C2	-1,21040(3)	0,73822(8)	[0]	1,200	-0,755	-0,009
C3	-1,17228(4)	-0,6289(1)	[0]	1,181	0,629	0,001
C4	[0]	-1,36711(2)	[0]	0,006	1,362	0,007
C5	1,17228(4)	-0,6289(1)	[0]	-1,175	0,639	0,001
C6	1,21040(3)	0,73822(8)	[0]	-1,207	-0,744	-0,010
C7	[0]	2,96304(2)	[0]	-0,014	-2,957	0,012
F				2,348	1,295	0,001
F				-2,336	1,316	0,002
H				2,153	-1,273	-0,016
H				0,011	2,445	0,009
H				-2,165	-1,253	-0,018
H				-0,030	-3,326	1,042
H				0,874	-3,365	-0,473
H				-0,894	-3,356	-0,495

^afestgehaltener Wert

6.7 Frequenzen (mit Fehler) der gemessenen und berechneten Übergänge sowie Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung von 3,5-Dimethylbenzaldehyd. Atomposition gemäß Abbildung 3.14.

Tabelle A8.1. Hauptisomer von 3,5-Dimethylbenzaldehyd.

$\nu t'$	J'	K_A'	K_C'	P'	$\nu t''$	J''	K_A''	K_C''	P''	$\nu_{Exp.} / \text{MHz}$	$\nu_{Ber.} / \text{MHz}$	$\nu_{Exp.-Ber.} / \text{MHz}$	Sym.
0	4	0	4	+	0	3	0	3	+	6173,302(4)	6173,304	-0,002	A
0	5	0	5	+	0	4	0	4	+	7499,985(4)	7499,986	-0,001	A
0	6	0	6	+	0	5	0	5	+	8844,401(4)	8844,401	0,000	A
0	7	0	7	+	0	6	0	6	+	10198,311(4)	10198,310	0,001	A
0	8	0	8	+	0	7	0	7	+	11555,855(4)	11555,854	0,001	A
0	9	0	9	+	0	8	0	8	+	12914,646(4)	12914,645	0,001	A
0	10	0	10	+	0	9	0	9	+	14273,857(4)	14273,856	0,001	A
0	11	0	11	+	0	10	0	10	+	15633,216(4)	15633,214	0,002	A
0	3	1	3	+	0	2	1	2	+	4634,409(4)	4634,408	0,001	A
0	4	1	4	+	0	3	1	3	+	6066,265(4)	6066,264	0,001	A
0	5	1	5	+	0	4	1	4	+	7458,487(4)	7458,487	0,000	A
0	6	1	6	+	0	5	1	5	+	8830,413(4)	8830,412	0,001	A
0	7	1	7	+	0	6	1	6	+	10193,961(4)	10193,960	0,001	A
0	8	1	8	+	0	7	1	7	+	11554,571(4)	11554,570	0,001	A
0	9	1	9	+	0	8	1	8	+	12914,281(4)	12914,280	0,001	A
0	10	1	10	+	0	9	1	9	+	14273,756(4)	14273,754	0,002	A
0	11	1	11	+	0	10	1	10	+	15633,188(4)	15633,186	0,002	A
0	3	1	2	-	0	2	1	1	-	5873,620(4)	5873,618	0,002	A
0	4	1	3	-	0	3	1	2	-	7573,751(4)	7573,751	0,000	A
0	5	1	4	-	0	4	1	3	-	9039,044(4)	9039,047	-0,003	A
0	6	1	5	-	0	5	1	4	-	10346,187(4)	10346,190	-0,004	A
0	7	1	6	-	0	6	1	5	-	11631,698(4)	11631,702	-0,003	A
0	8	1	7	-	0	7	1	6	-	12947,800(4)	12947,802	-0,002	A
0	9	1	8	-	0	8	1	7	-	14287,790(4)	14287,792	-0,002	A
0	10	1	9	-	0	9	1	8	-	15639,125(4)	15639,126	-0,001	A
0	11	1	10	-	0	10	1	9	-	16995,069(4)	16995,070	0,000	A
0	5	2	3	+	0	4	2	2	+	9963,968(4)	9963,965	0,003	A
0	6	2	4	+	0	5	2	3	+	11741,622(4)	11741,622	0,000	A
0	7	2	5	+	0	6	2	4	+	13256,927(4)	13256,927	0,000	A
0	8	2	6	+	0	7	2	5	+	14560,926(4)	14560,928	-0,002	A
0	9	2	7	+	0	8	2	6	+	15803,503(4)	15803,506	-0,003	A
0	10	2	8	+	0	9	2	7	+	17079,315(4)	17079,317	-0,002	A
0	5	2	4	-	0	4	2	3	-	8593,721(4)	8593,72	0,001	A

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	6	2	5	-	0	5	2	4	-	10085,334(4)	10085,334	0,000	A
0	7	2	6	-	0	6	2	5	-	11512,872(4)	11512,872	0,000	A
0	8	2	7	-	0	7	2	6	-	12901,694(4)	12901,695	0,000	A
0	9	2	8	-	0	8	2	7	-	14271,583(4)	14271,584	-0,001	A
0	10	2	9	-	0	9	2	8	-	15633,790(4)	15633,791	0,000	A
0	11	2	10	-	0	10	2	9	-	16993,394(4)	16993,394	0,000	A
0	6	3	4	+	0	5	3	3	+	10916,517(4)	10916,514	0,003	A
0	7	3	5	+	0	6	3	4	+	12560,831(4)	12560,829	0,002	A
0	8	3	6	+	0	7	3	5	+	14106,431(4)	14106,430	0,002	A
0	9	3	7	+	0	8	3	6	+	15570,121(4)	15570,120	0,001	A
0	7	3	4	-	0	6	3	3	-	14038,749(5)	14038,745	0,004	A
0	8	3	5	-	0	7	3	4	-	15908,330(4)	15908,330	0,001	A
0	9	3	6	-	0	8	3	5	-	17490,537(4)	17490,538	-0,001	A
0	7	4	4	-	0	6	4	3	-	13025,765(5)	13025,764	0,001	A
0	8	4	5	-	0	7	4	4	-	14828,493(4)	14828,490	0,002	A
0	9	4	6	-	0	8	4	5	-	16532,868(4)	16532,865	0,003	A
0	10	4	7	-	0	9	4	6	-	18129,947(4)	18129,943	0,004	A
0	11	4	8	-	0	10	4	7	-	19631,202(4)	19631,198	0,005	A
0	9	4	5	+	0	8	4	4	+	18086,309(4)	18086,309	0,000	A
0	10	4	6	+	0	9	4	5	+	20061,365(4)	20061,366	-0,001	A
0	11	4	7	+	0	10	4	6	+	21727,933(4)	21727,933	0,000	A
0	7	5	3	+	0	6	5	2	+	13029,903(4)	13029,908	-0,005	A
0	8	5	4	+	0	7	5	3	+	14971,966(4)	14971,970	-0,004	A
0	9	5	5	+	0	8	5	4	+	16890,755(4)	16890,758	-0,003	A
0	10	5	6	+	0	9	5	5	+	18746,610(4)	18746,611	-0,001	A
0	11	5	7	+	0	10	5	6	+	20506,299(4)	20506,297	0,002	A
0	7	5	2	-	0	6	5	1	-	13088,018(5)	13088,025	-0,006	A
0	5	1	5	+	0	4	0	4	+	7520,112(4)	7520,113	-0,001	A
0	6	1	6	+	0	5	0	5	+	8850,539(4)	8850,540	-0,001	A
0	7	1	7	+	0	6	0	6	+	10200,099(4)	10200,098	0,001	A
0	8	1	8	+	0	7	0	7	+	11556,359(4)	11556,358	0,001	A
0	9	1	9	+	0	8	0	8	+	12914,785(4)	12914,784	0,001	A
0	10	1	10	+	0	9	0	9	+	14273,756(5)	14273,893	-0,137	A
0	5	0	5	+	0	4	1	4	+	7438,361(4)	7438,359	0,002	A
0	6	0	6	+	0	5	1	5	+	8824,275(4)	8824,274	0,001	A
0	7	0	7	+	0	6	1	6	+	10192,172(4)	10192,172	0,000	A
0	8	0	8	+	0	7	1	7	+	11554,067(4)	11554,066	0,001	A
0	9	0	9	+	0	8	1	8	+	12914,143(4)	12914,141	0,002	A
0	4	0	4		0	3	0	3		6293,497(4)	6293,497	0,000	E2
0	5	0	5		0	4	0	4		7744,002(4)	7743,999	0,003	E2
0	6	0	6		0	5	0	5		9010,041(4)	9010,040	0,001	E2
0	7	0	7		0	6	0	6		10282,142(4)	10282,142	0,001	E2

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	8	0	8		0	7	0	7		11599,173(4)	11599,174	-0,001	E2
0	9	0	9		0	8	0	8		12940,348(4)	12940,350	-0,001	E2
0	10	0	10		0	9	0	9		14291,276(4)	14291,279	-0,002	E2
0	11	0	11		0	10	0	10		15646,098(4)	15646,100	-0,003	E2
0	4	1	4		0	3	1	3		5798,703(4)	5798,705	-0,002	E2
0	5	1	5		0	4	1	4		7344,917(4)	7344,915	0,002	E2
0	6	1	6		0	5	1	5		8803,089(4)	8803,088	0,001	E2
0	7	1	7		0	6	1	6		10202,660(4)	10202,661	-0,001	E2
0	8	1	8		0	7	1	7		11572,978(4)	11572,980	-0,002	E2
0	9	1	9		0	8	1	8		12932,378(4)	12932,380	-0,002	E2
0	10	1	10		0	9	1	9		14288,967(4)	14288,969	-0,003	E2
0	11	1	11		0	10	1	10		15645,450(4)	15645,453	-0,003	E2
0	5	0	5		0	4	1	4		7021,120(4)	7021,122	-0,001	E2
0	6	0	6		0	5	1	5		8686,244(4)	8686,246	-0,002	E2
0	7	0	7		0	6	1	6		10165,297(4)	10165,300	-0,003	E2
0	8	0	8		0	7	1	7		11561,810(4)	11561,812	-0,003	E2
0	9	0	9		0	8	1	8		12929,180(4)	12929,183	-0,003	E2
0	10	0	10		0	9	1	9		14288,079(4)	14288,081	-0,003	E2
0	6	1	6		0	5	0	5		9126,886(4)	9126,882	0,004	E2
0	7	1	7		0	6	0	6		10319,506(4)	10319,503	0,002	E2
0	8	1	8		0	7	0	7		11610,342(4)	11610,341	0,001	E2
0	9	1	9		0	8	0	8		12943,546(4)	12943,547	-0,001	E2
0	10	1	10		0	9	0	9		14292,165(4)	14292,167	-0,002	E2
0	5	2	4		0	4	2	3		8072,041(4)	8072,038	0,003	E2
0	6	2	5		0	5	2	4		9704,668(4)	9704,660	0,008	E2
0	7	2	6		0	6	2	5		11311,044(4)	11311,037	0,006	E2
0	8	2	7		0	7	2	6		12839,915(4)	12839,912	0,003	E2
0	9	2	8		0	8	2	7		14287,342(4)	14287,339	0,003	E2
0	10	2	9		0	9	2	8		15678,326(4)	15678,321	0,005	E2
0	11	2	10		0	10	2	9		17041,262(4)	17041,256	0,006	E2
0	6	3	4		0	5	3	3		10471,264(4)	10471,270	-0,006	E2
0	7	3	5		0	6	3	4		11977,144(4)	11977,136	0,008	E2
0	8	3	6		0	7	3	5		13608,709(4)	13608,705	0,003	E2
0	9	3	7		0	8	3	6		15254,524(4)	15254,530	-0,006	E2
0	10	3	8		0	9	3	7		16844,441(4)	16844,451	-0,010	E2
0	11	3	9		0	10	3	8		18347,600(4)	18347,605	-0,005	E2
0	4	0	4		0	3	0	3		6309,674(4)	6309,682	-0,008	E1
0	5	0	5		0	4	0	4		7663,152(4)	7663,159	-0,007	E1
0	6	0	6		0	5	0	5		8936,387(4)	8936,388	-0,001	E1
0	7	0	7		0	6	0	6		10240,243(4)	10240,243	0,000	E1
0	8	0	8		0	7	0	7		11575,084(4)	11575,083	0,000	E1
0	9	0	9		0	8	0	8		12924,155(4)	12924,155	0,000	E1

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	10	0	10		0	9	0	9		14278,800(4)	14278,799	0,000	E1
0	11	0	11		0	10	0	10		15635,659(4)	15635,659	0,000	E1
0	4	1	4		0	3	1	3		5896,711(5)	5896,699	0,012	E1
0	5	1	5		0	4	1	4		7383,151(4)	7383,151	0,000	E1
0	6	1	6		0	5	1	5		8808,065(4)	8808,068	-0,003	E1
0	7	1	7		0	6	1	6		10193,316(4)	10193,318	-0,002	E1
0	8	1	8		0	7	1	7		11559,791(4)	11559,792	-0,001	E1
0	9	1	9		0	8	1	8		12919,490(4)	12919,490	0,000	E1
0	10	1	10		0	9	1	9		14277,437(4)	14277,437	0,000	E1
0	11	1	11		0	10	1	10		15635,273(4)	15635,273	0,000	E1
0	5	0	5		0	4	1	4		7186,049(4)	7186,053	-0,004	E1
0	6	0	6		0	5	1	5		8739,283(4)	8739,290	-0,008	E1
0	7	0	7		0	6	1	6		10171,462(4)	10171,466	-0,003	E1
0	8	0	8		0	7	1	7		11553,230(4)	11553,232	-0,001	E1
0	9	0	9		0	8	1	8		12917,595(4)	12917,595	0,000	E1
0	10	0	10		0	9	1	9		14276,904(4)	14276,904	0,000	E1
0	11	0	11		0	10	1	10		15635,273(5)	15635,127	0,147	E1
0	5	1	5		0	4	0	4		7860,255(4)	7860,257	-0,002	E1
0	6	1	6		0	5	0	5		9005,168(4)	9005,166	0,003	E1
0	7	1	7		0	6	0	6		10262,097(4)	10262,095	0,002	E1
0	8	1	8		0	7	0	7		11581,644(4)	11581,643	0,001	E1
0	9	1	9		0	8	0	8		12926,050(4)	12926,050	0,000	E1
0	10	1	10		0	9	0	9		14279,331(4)	14279,332	0,000	E1
0	5	2	4		0	4	2	3		8205,039(5)	8204,984	0,055	E1
0	6	2	5		0	5	2	4		9799,890(5)	9799,875	0,014	E1
0	7	2	6		0	6	2	5		11357,518(4)	11357,518	-0,001	E1
0	8	2	7		0	7	2	6		12843,972(4)	12843,976	-0,004	E1
0	9	2	8		0	8	2	7		14265,342(4)	14265,344	-0,002	E1
0	10	2	9		0	9	2	8		15645,919(4)	15645,918	0,001	E1
0	11	2	10		0	10	2	9		17007,673(4)	17007,670	0,002	E1
0	6	3	4		0	5	3	3		10553,527(5)	10553,300	0,227	E1
0	7	3	5		0	6	3	4		12092,467(5)	12092,380	0,086	E1
0	8	3	6		0	7	3	5		13708,336(5)	13708,308	0,028	E1
0	9	3	7		0	8	3	6		15315,027(4)	15315,022	0,005	E1
0	10	3	8		0	9	3	7		16859,009(4)	16859,009	0,000	E1
0	11	3	9		0	10	3	8		18325,355(4)	18325,353	0,002	E1
0	4	0	4		0	3	0	3		6219,643(4)	6219,650	-0,007	E4
0	5	0	5		0	4	0	4		7522,825(4)	7522,824	0,002	E4
0	6	0	6		0	5	0	5		8856,198(4)	8856,196	0,003	E4
0	7	0	7		0	6	0	6		10204,398(4)	10204,397	0,000	E4
0	8	0	8		0	7	0	7		11558,504(4)	11558,505	-0,002	E4
0	9	0	9		0	8	0	8		12915,039(4)	12915,043	-0,004	E4

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	10	0	10		0	9	0	9		14272,693(4)	14272,699	-0,005	E4
0	11	0	11		0	10	0	10		15630,939(4)	15630,946	-0,006	E4
0	4	1	4		0	3	1	3		6123,274(4)	6123,258	0,016	E4
0	5	1	5		0	4	1	4		7484,492(4)	7484,489	0,003	E4
0	6	1	6		0	5	1	5		8843,503(4)	8843,503	0,000	E4
0	7	1	7		0	6	1	6		10200,513(4)	10200,515	-0,002	E4
0	8	1	8		0	7	1	7		11557,368(4)	11557,371	-0,003	E4
0	9	1	9		0	8	1	8		12914,717(4)	12914,722	-0,004	E4
0	10	1	10		0	9	1	9		14272,604(4)	14272,610	-0,005	E4
0	11	1	11		0	10	1	10		15630,915(4)	15630,922	-0,006	E4
0	5	0	5		0	4	1	4		7466,333(4)	7466,338	-0,004	E4
0	6	0	6		0	5	1	5		8838,039(4)	8838,044	-0,005	E4
0	7	0	7		0	6	1	6		10198,934(4)	10198,938	-0,004	E4
0	8	0	8		0	7	1	7		11556,925(4)	11556,929	-0,004	E4
0	6	1	6		0	5	0	5		8869,100(5)	8861,655	7,446	E4
0	7	1	7		0	6	0	6		10205,976(4)	10205,974	0,002	E4
0	8	1	8		0	7	0	7		11558,947(4)	11558,948	-0,001	E4
0	4	0	4		0	3	0	3		5732,860(4)	5732,864	-0,004	E3
0	5	0	5		0	4	0	4		7571,197(4)	7571,199	-0,001	E3
0	6	0	6		0	5	0	5		9169,893(4)	9169,893	0,001	E3
0	7	0	7		0	6	0	6		10507,360(4)	10507,358	0,001	E3
0	8	0	8		0	7	0	7		11742,996(4)	11742,994	0,002	E3
0	9	0	9		0	8	0	8		13013,481(4)	13013,478	0,003	E3
0	10	0	10		0	9	0	9		14329,022(4)	14329,018	0,004	E3
0	11	0	11		0	10	0	10		15667,812(4)	15667,807	0,005	E3
0	4	1	4		0	3	1	3		5251,048(4)	5251,051	-0,003	E3
0	5	1	5		0	4	1	4		6960,619(4)	6960,621	-0,002	E3
0	6	1	6		0	5	1	5		8579,591(4)	8579,589	0,002	E3
0	7	1	7		0	6	1	6		10103,045(4)	10103,042	0,002	E3
0	8	1	8		0	7	1	7		11546,105(4)	11546,103	0,002	E3
0	9	1	9		0	8	1	8		12937,282(4)	12937,278	0,003	E3
0	10	1	10		0	9	1	9		14303,069(4)	14303,065	0,004	E3
0	11	1	11		0	10	1	10		15659,612(4)	15659,606	0,005	E3
0	6	0	6		0	5	1	5		7864,570(4)	7864,569	0,002	E3
0	7	0	7		0	6	1	6		9792,340(4)	9792,338	0,002	E3
0	8	0	8		0	7	1	7		11432,291(4)	11432,289	0,002	E3
0	9	0	9		0	8	1	8		12899,667(4)	12899,664	0,003	E3
0	10	0	10		0	9	1	9		14291,276(5)	14291,404	-0,127	E3
0	6	1	6		0	5	0	5		9884,912(4)	9884,913	-0,001	E3
0	7	1	7		0	6	0	6		10818,064(4)	10818,063	0,002	E3
0	8	1	8		0	7	0	7		11856,810(4)	11856,807	0,002	E3
0	9	1	9		0	8	0	8		13051,096(4)	13051,092	0,004	E3

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	10	1	10		0	9	0	9		14340,684(4)	14340,680	0,004	E3
0	5	2	4		0	4	2	3		7296,764(4)	7296,766	-0,003	E3
0	5	2	4		0	4	2	3		8860,809(5)	8860,766	0,043	E4
0	6	2	5		0	5	2	4		8993,275(4)	8993,272	0,003	E3
0	6	2	5		0	5	2	4		10202,998(4)	10202,990	0,008	E4
0	7	2	6		0	6	2	5		10719,234(4)	10719,230	0,004	E3
0	7	2	6		0	6	2	5		11563,760(4)	11563,762	-0,002	E4
0	8	2	7		0	7	2	6		12424,667(4)	12424,665	0,002	E3
0	8	2	7		0	7	2	6		12924,026(4)	12924,026	0,000	E4
0	9	2	8		0	8	2	7		14059,490(4)	14059,491	-0,001	E3
0	9	2	8		0	8	2	7		14279,973(4)	14279,969	0,004	E4
0	10	2	9		0	9	2	8		15596,585(4)	15596,589	-0,004	E3
0	10	2	9		0	9	2	8		15634,292(4)	15634,286	0,006	E4
0	11	2	10		0	10	2	9		17043,362(4)	17043,367	-0,004	E3
0	11	2	10		0	10	2	9		16988,887(4)	16988,881	0,006	E4
0	6	3	4		0	5	3	3		9575,109(4)	9575,116	-0,007	E3
0	6	3	4		0	5	3	3		11474,343(4)	11474,342	0,002	E4
0	7	3	5		0	6	3	4		11132,898(4)	11132,894	0,005	E3
0	7	3	5		0	6	3	4		12940,932(4)	12940,941	-0,009	E4
0	8	3	6		0	7	3	5		12787,649(4)	12787,642	0,008	E3
0	8	3	6		0	7	3	5		14287,059(5)	14287,116	-0,057	E4
0	9	3	7		0	8	3	6		14505,569(4)	14505,563	0,006	E3
0	9	3	7		0	8	3	6		15643,731(5)	15643,781	-0,050	E4
0	10	3	8		0	9	3	7		16246,192(4)	16246,192	0,000	E3
0	10	3	8		0	9	3	7		17005,105(5)	17005,129	-0,025	E4
0	11	3	9		0	10	3	8		17956,188(4)	17956,195	-0,008	E3
0	11	3	9		0	10	3	8		18361,456(4)	18361,460	-0,004	E4

6.8 Frequenzen (mit Fehler) der gemessenen und berechneten Übergänge sowie Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung von 2,5-Dimethylbenzaldehyd. Atompositionen gemäß Abbildung 3.14.

Tabelle A7.1. Hauptisomer von 2,5-Dimethylbenzaldehyd.

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	4	0	4	+	0	3	0	3	+	6510,108(4)	6510,109	0,000	A
0	5	0	5	+	0	4	0	4	+	7963,027(4)	7963,028	-0,001	A
0	6	0	6	+	0	5	0	5	+	9375,445(4)	9375,446	-0,001	A
0	7	0	7	+	0	6	0	6	+	10777,223(4)	10777,222	0,000	A
0	8	0	8	+	0	7	0	7	+	12183,311(4)	12183,311	0,000	A
0	9	0	9	+	0	8	0	8	+	13596,999(4)	13596,999	0,000	A
0	10	0	10	+	0	9	0	9	+	15016,923(4)	15016,923	0,000	A
0	11	0	11	+	0	10	0	10	+	16440,958(4)	16440,958	0,000	A
0	12	0	12	+	0	11	0	11	+	17867,446(4)	17867,446	0,000	A
0	13	0	13	+	0	12	0	12	+	19295,324(4)	19295,324	0,001	A
0	14	0	14	+	0	13	0	13	+	20723,967(4)	20723,966	0,000	A
0	3	1	3	+	0	2	1	2	+	4683,823(4)	4683,822	0,001	A
0	4	1	4	+	0	3	1	3	+	6210,811(4)	6210,811	0,000	A
0	5	1	5	+	0	4	1	4	+	7715,315(4)	7715,315	0,000	A
0	6	1	6	+	0	5	1	5	+	9198,642(4)	9198,642	0,000	A
0	7	1	7	+	0	6	1	6	+	10664,245(4)	10664,246	-0,001	A
0	8	1	8	+	0	7	1	7	+	12116,481(4)	12116,482	-0,001	A
0	9	1	9	+	0	8	1	8	+	13559,507(4)	13559,507	0,000	A
0	10	1	10	+	0	9	1	9	+	14996,659(4)	14996,659	0,000	A
0	11	1	11	+	0	10	1	10	+	16430,301(4)	16430,301	0,000	A
0	12	1	12	+	0	11	1	11	+	17861,958(4)	17861,958	0,000	A
0	13	1	13	+	0	12	1	12	+	19292,543(4)	19292,544	0,000	A
0	14	1	14	+	0	13	1	13	+	20722,577(4)	20722,577	0,000	A
0	3	1	2	-	0	2	1	1	-	5511,297(4)	5511,298	-0,001	A
0	4	1	3	-	0	3	1	2	-	7301,752(4)	7301,753	-0,001	A
0	5	1	4	-	0	4	1	3	-	9044,340(4)	9044,342	-0,002	A
0	6	1	5	-	0	5	1	4	-	10719,327(4)	10719,329	-0,002	A
0	7	1	6	-	0	6	1	5	-	12308,697(4)	12308,700	-0,003	A
0	8	1	7	-	0	7	1	6	-	13806,938(4)	13806,942	-0,005	A
0	9	1	8	-	0	8	1	7	-	15230,756(4)	15230,762	-0,006	A
0	10	1	9	-	0	9	1	8	-	16613,928(4)	16613,927	0,001	A
0	11	1	10	-	0	10	1	9	-	17988,444(4)	17988,450	-0,006	A
0	12	1	11	-	0	11	1	10	-	19371,832(4)	19371,830	0,002	A
0	13	1	12	-	0	12	1	11	-	20768,481(4)	20768,477	0,003	A
0	4	2	2	+	0	3	2	1	+	7114,026(4)	7114,028	-0,001	A

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	5	2	3	+	0	4	2	2	+	9023,313(4)	9023,313	0,000	A
0	6	2	4	+	0	5	2	3	+	10942,287(4)	10942,289	-0,002	A
0	7	2	5	+	0	6	2	4	+	12832,053(4)	12832,050	0,003	A
0	8	2	6	+	0	7	2	5	+	14665,744(4)	14665,741	0,003	A
0	9	2	7	+	0	8	2	6	+	16424,786(4)	16424,784	0,001	A
0	10	2	8	+	0	9	2	7	+	18093,341(4)	18093,343	-0,002	A
0	5	2	4	-	0	4	2	3	-	8455,789(4)	8455,789	0,001	A
0	6	2	5	-	0	5	2	4	-	10085,562(4)	10085,563	-0,001	A
0	7	2	6	-	0	6	2	5	-	11684,652(4)	11684,655	-0,002	A
0	8	2	7	-	0	7	2	6	-	13251,490(4)	13251,494	-0,003	A
0	9	2	8	-	0	8	2	7	-	14786,773(4)	14786,771	0,002	A
0	10	2	9	-	0	9	2	8	-	16293,409(4)	16293,413	-0,004	A
0	11	2	10	-	0	10	2	9	-	17776,033(4)	17776,030	0,002	A
0	6	3	4	+	0	5	3	3	+	10361,477(4)	10361,481	-0,004	A
0	7	3	5	+	0	6	3	4	+	12090,479(4)	12090,478	0,000	A
0	8	3	6	+	0	7	3	5	+	13802,904(4)	13802,907	-0,003	A
0	9	3	7	+	0	8	3	6	+	15490,894(4)	15490,900	-0,006	A
0	10	3	8	+	0	9	3	7	+	17148,150(4)	17148,158	-0,008	A
0	11	3	9	+	0	10	3	8	+	18770,559(4)	18770,562	-0,003	A
0	12	3	10	+	0	11	3	9	+	20356,507(4)	20356,511	-0,004	A
0	6	3	3	-	0	5	3	2	-	10501,000(4)	10501,007	-0,007	A
0	7	3	4	-	0	6	3	3	-	12382,497(4)	12382,501	-0,004	A
0	8	3	5	-	0	7	3	4	-	14324,012(4)	14324,008	0,004	A
0	9	3	6	-	0	8	3	5	-	16303,146(4)	16303,142	0,005	A
0	10	3	7	-	0	9	3	6	-	18279,084(4)	18279,079	0,004	A
0	11	3	8	-	0	10	3	7	-	20210,555(4)	20210,560	-0,006	A
0	12	3	9	-	0	11	3	8	-	22067,864(4)	22067,865	-0,001	A
0	7	4	4	-	0	6	4	3	-	12107,982(4)	12107,982	0,000	A
0	8	4	5	-	0	7	4	4	-	13870,926(4)	13870,924	0,002	A
0	9	4	6	-	0	8	4	5	-	15637,688(4)	15637,689	-0,001	A
0	10	4	7	-	0	9	4	6	-	17401,849(4)	17401,850	-0,002	A
0	11	4	8	-	0	10	4	7	-	19155,361(4)	19155,367	-0,007	A
0	7	4	3	+	0	6	4	2	+	12128,055(4)	12128,054	0,001	A
0	8	4	4	+	0	7	4	3	+	13924,397(4)	13924,397	0,001	A
0	9	4	5	+	0	8	4	4	+	15759,927(4)	15759,926	0,002	A
0	10	4	6	+	0	9	4	5	+	17648,085(4)	17648,079	0,007	A
0	11	4	7	+	0	10	4	6	+	19598,119(4)	19598,109	0,010	A
0	7	5	3	+	0	6	5	2	+	12067,170(4)	12067,170	0,001	A
0	8	5	4	+	0	7	5	3	+	13819,452(4)	13819,452	0,000	A
0	9	5	5	+	0	8	5	4	+	15582,302(4)	15582,302	-0,001	A
0	10	5	6	+	0	9	5	5	+	17355,751(4)	17355,752	-0,001	A
0	11	5	7	+	0	10	5	6	+	19138,586(4)	19138,589	-0,003	A
0	12	5	8	+	0	11	5	7	+	20927,885(4)	20927,887	-0,002	A
0	7	5	2	-	0	6	5	1	-	12067,720(4)	12067,722	-0,002	A

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	8	5	3	-	0	7	5	2	-	13821,634(4)	13821,633	0,001	A
0	9	5	4	-	0	8	5	3	-	15589,258(4)	15589,258	-0,001	A
0	10	5	5	-	0	9	5	4	-	17374,714(4)	17374,713	0,001	A
0	11	5	6	-	0	10	5	5	-	19184,248(4)	19184,248	0,001	A
0	12	5	7	-	0	11	5	6	-	21027,001(4)	21026,997	0,004	A
0	7	1	7	+	0	6	0	6	+	10923,458(4)	10923,458	0,000	A
0	8	1	8	+	0	7	0	7	+	12262,718(4)	12262,717	0,001	A
0	9	1	9	+	0	8	0	8	+	13638,914(4)	13638,914	0,001	A
0	10	1	10	+	0	9	0	9	+	15038,575(4)	15038,573	0,002	A
0	5	0	5	+	0	4	1	4	+	7279,298(4)	7279,299	-0,002	A
0	6	0	6	+	0	5	1	5	+	8939,427(4)	8939,43	-0,003	A
0	7	0	7	+	0	6	1	6	+	10518,008(4)	10518,010	-0,002	A
0	8	0	8	+	0	7	1	7	+	12037,073(4)	12037,075	-0,002	A
0	9	0	9	+	0	8	1	8	+	13517,592(4)	13517,593	-0,001	A
0	10	0	10	+	0	9	1	9	+	14975,008(4)	14975,008	-0,001	A
0	4	0	4		0	3	0	3		6510,108(4)	6510,108	0,001	E2
0	5	0	5		0	4	0	4		7969,521(4)	7969,520	0,002	E1
0	5	0	5		0	4	0	4		7963,029(4)	7963,026	0,002	E2
0	5	0	5		0	4	0	4		7969,533(4)	7969,533	0,000	E4
0	5	0	5		0	4	0	4		7969,505(4)	7969,504	0,001	E3
0	6	0	6		0	5	0	5		9473,556(4)	9473,558	-0,002	E1
0	6	0	6		0	5	0	5		9375,445(4)	9375,445	0,001	E2
0	6	0	6		0	5	0	5		9473,565(4)	9473,564	0,001	E3
0	6	0	6		0	5	0	5		9473,553(4)	9473,551	0,002	E4
0	7	0	7		0	6	0	6		10893,435(4)	10893,434	0,001	E1
0	7	0	7		0	6	0	6		10777,223(4)	10777,221	0,002	E2
0	7	0	7		0	6	0	6		10893,450(4)	10893,451	0,000	E3
0	7	0	7		0	6	0	6		10893,416(4)	10893,416	0,000	E4
0	8	0	8		0	7	0	7		12277,490(4)	12277,489	0,001	E1
0	8	0	8		0	7	0	7		12183,311(4)	12183,310	0,001	E2
0	8	0	8		0	7	0	7		12277,505(4)	12277,506	-0,001	E3
0	8	0	8		0	7	0	7		12277,471(4)	12277,471	0,001	E4
0	9	0	9		0	8	0	8		13662,080(4)	13662,079	0,001	E1
0	9	0	9		0	8	0	8		13596,999(4)	13596,998	0,001	E2
0	9	0	9		0	8	0	8		13662,091(4)	13662,092	-0,001	E3
0	9	0	9		0	8	0	8		13662,066(4)	13662,065	0,001	E4
0	10	0	10		0	9	0	9		15059,393(4)	15059,392	0,001	E1
0	10	0	10		0	9	0	9		15016,923(4)	15016,922	0,001	E2
0	10	0	10		0	9	0	9		15059,400(4)	15059,400	0,000	E3
0	10	0	10		0	9	0	9		15059,383(4)	15059,382	0,001	E4
0	11	0	11		0	10	0	10		16468,636(4)	16468,636	0,000	E1
0	11	0	11		0	10	0	10		16440,958(4)	16440,957	0,001	E2
0	11	0	11		0	10	0	10		16468,644(4)	16468,642	0,002	E3
0	11	0	11		0	10	0	10		16468,627(4)	16468,630	-0,002	E4

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	12	0	12		0	11	0	11		17886,016(4)	17886,022	-0,006	E1
0	12	0	12		0	11	0	11		17867,446(4)	17867,445	0,001	E2
0	12	0	12		0	11	0	11		17886,023(4)	17886,025	-0,003	E3
0	12	0	12		0	11	0	11		17886,010(4)	17886,017	-0,007	E4
0	13	0	13		0	12	0	12		19308,349(4)	19308,349	0,001	E1
0	13	0	13		0	12	0	12		19295,324(4)	19295,323	0,002	E2
0	13	0	13		0	12	0	12		19308,349(4)	19308,351	-0,001	E3
0	13	0	13		0	12	0	12		19308,344(4)	19308,345	-0,002	E4
0	14	0	14		0	13	0	13		20733,536(4)	20733,535	0,001	E1
0	14	0	14		0	13	0	13		20723,967(4)	20723,965	0,001	E2
0	14	0	14		0	13	0	13		20733,536(4)	20733,537	0,000	E3
0	14	0	14		0	13	0	13		20733,536(4)	20733,532	0,004	E4
0	3	1	3		0	2	1	2		4683,823(4)	4683,822	0,001	E2
0	4	1	4		0	3	1	3		6210,811(4)	6210,811	0,000	E2
0	5	1	5		0	4	1	4		7634,273(4)	7634,283	-0,010	E1
0	5	1	5		0	4	1	4		7715,315(4)	7715,315	0,000	E2
0	5	1	5		0	4	1	4		7634,273(5)	7634,267	0,006	E3
0	5	1	5		0	4	1	4		7634,288(4)	7634,296	-0,008	E4
0	6	1	6		0	5	1	5		9134,345(4)	9134,342	0,003	E1
0	6	1	6		0	5	1	5		9198,642(4)	9198,641	0,000	E2
0	6	1	6		0	5	1	5		9134,330(4)	9134,328	0,002	E3
0	6	1	6		0	5	1	5		9134,351(4)	9134,353	-0,002	E4
0	7	1	7		0	6	1	6		10622,598(4)	10622,597	0,001	E1
0	7	1	7		0	6	1	6		10664,245(4)	10664,245	0,000	E2
0	7	1	7		0	6	1	6		10622,589(4)	10622,587	0,002	E3
0	7	1	7		0	6	1	6		10622,606(4)	10622,605	0,001	E4
0	8	1	8		0	7	1	7		12094,430(4)	12094,431	-0,001	E1
0	8	1	8		0	7	1	7		12116,481(4)	12116,481	0,000	E2
0	8	1	8		0	7	1	7		12094,424(4)	12094,424	-0,001	E3
0	8	1	8		0	7	1	7		12094,436(4)	12094,435	0,001	E4
0	9	1	9		0	8	1	8		13551,299(4)	13551,298	0,001	E1
0	9	1	9		0	8	1	8		13559,507(4)	13559,506	0,000	E2
0	9	1	9		0	8	1	8		13551,295(4)	13551,295	-0,001	E3
0	9	1	9		0	8	1	8		13551,299(4)	13551,300	0,000	E4
0	10	1	10		0	9	1	9		14996,849(4)	14996,850	0,000	E1
0	10	1	10		0	9	1	9		14996,658(4)	14996,658	0,000	E2
0	10	1	10		0	9	1	9		14996,849(4)	14996,848	0,001	E3
0	10	1	10		0	9	1	9		14996,849(4)	14996,849	0,000	E4
0	11	1	11		0	10	1	10		16434,858(4)	16434,859	-0,001	E1
0	11	1	11		0	10	1	10		16430,301(4)	16430,300	0,001	E2
0	11	1	11		0	10	1	10		16434,858(4)	16434,859	-0,001	E3
0	11	1	11		0	10	1	10		16434,858(4)	16434,857	0,001	E4
0	12	1	12		0	11	1	11		17868,320(4)	17868,321	0,000	E1
0	12	1	12		0	11	1	11		17861,958(4)	17861,957	0,001	E2

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	12	1	12		0	11	1	11		17868,320(4)	17868,321	0,000	E3
0	12	1	12		0	11	1	11		17868,320(4)	17868,319	0,002	E4
0	13	1	13		0	12	1	12		19299,272(4)	19299,272	0,000	E1
0	13	1	13		0	12	1	12		19292,543(4)	19292,543	0,001	E2
0	13	1	13		0	12	1	12		19299,272(4)	19299,273	-0,001	E3
0	13	1	13		0	12	1	12		19299,272(4)	19299,270	0,002	E4
0	14	1	14		0	13	1	13		20728,959(4)	20728,958	0,000	E1
0	14	1	14		0	13	1	13		20722,577(4)	20722,576	0,001	E2
0	14	1	14		0	13	1	13		20728,959(4)	20728,959	0,000	E3
0	14	1	14		0	13	1	13		20728,959(4)	20728,956	0,002	E4
0	3	-1	2		0	2	-1	1		5282,320(4)	5282,326	-0,006	E1
0	3	-1	2		0	2	-1	1		5511,297(4)	5511,297	0,000	E2
0	3	-1	2		0	2	-1	1		5282,181(4)	5282,189	-0,009	E3
0	3	-1	2		0	2	-1	1		5282,442(5)	5282,450	-0,008	E4
0	4	-1	3		0	3	-1	2		6763,592(5)	6763,595	-0,003	E1
0	4	-1	3		0	3	-1	2		7301,756(4)	7301,752	0,004	E2
0	4	-1	3		0	3	-1	2		6763,408(4)	6763,412	-0,005	E3
0	4	-1	3		0	3	-1	2		6763,757(5)	6763,761	-0,004	E4
0	5	-1	4		0	4	-1	3		8349,868(4)	8349,866	0,003	E1
0	5	-1	4		0	4	-1	3		9044,345(4)	9044,340	0,005	E2
0	5	-1	4		0	4	-1	3		8349,722(4)	8349,721	0,001	E3
0	5	-1	4		0	4	-1	3		8349,997(4)	8349,997	0,001	E4
0	6	-1	5		0	5	-1	4		10070,918(4)	10070,913	0,005	E1
0	6	-1	5		0	5	-1	4		10719,333(4)	10719,327	0,006	E2
0	6	-1	5		0	5	-1	4		10070,801(4)	10070,798	0,003	E3
0	6	-1	5		0	5	-1	4		10071,018(4)	10071,016	0,002	E4
0	7	-1	6		0	6	-1	5		11853,836(4)	11853,831	0,005	E1
0	7	-1	6		0	6	-1	5		12308,704(4)	12308,698	0,006	E2
0	7	-1	6		0	6	-1	5		11853,744(4)	11853,741	0,003	E3
0	7	-1	6		0	6	-1	5		11853,914(4)	11853,911	0,003	E4
0	8	-1	7		0	7	-1	6		13608,821(4)	13608,817	0,004	E1
0	8	-1	7		0	7	-1	6		13806,946(4)	13806,939	0,006	E2
0	8	-1	7		0	7	-1	6		13608,761(5)	13608,758	0,002	E3
0	8	-1	7		0	7	-1	6		13608,868(5)	13608,867	0,001	E4
0	9	-1	8		0	8	-1	7		15264,318(4)	15264,315	0,003	E1
0	9	-1	8		0	8	-1	7		15230,764(4)	15230,759	0,006	E2
0	9	-1	8		0	8	-1	7		15264,293(4)	15264,293	0,000	E3
0	9	-1	8		0	8	-1	7		15264,330(4)	15264,331	-0,001	E4
0	10	-1	9		0	9	-1	8		16789,385(4)	16789,383	0,002	E1
0	10	-1	9		0	9	-1	8		16613,921(4)	16613,923	-0,002	E2
0	10	-1	9		0	9	-1	8		16789,393(4)	16789,393	0,000	E3
0	10	-1	9		0	9	-1	8		16789,368(4)	16789,369	-0,001	E4
0	11	-1	10		0	10	-1	9		18202,253(4)	18202,252	0,001	E1
0	11	-1	10		0	10	-1	9		17988,451(4)	17988,446	0,005	E2

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	11	-1	10		0	10	-1	9		18202,279(4)	18202,280	-0,002	E3
0	11	-1	10		0	10	-1	9		18202,218(4)	18202,219	-0,001	E4
0	12	-1	11		0	11	-1	10		19557,135(4)	19557,133	0,002	E1
0	12	-1	11		0	11	-1	10		19371,825(4)	19371,827	-0,002	E2
0	12	-1	11		0	11	-1	10		19557,164(4)	19557,164	-0,001	E3
0	12	-1	11		0	11	-1	10		19557,097(4)	19557,097	0,000	E4
0	13	-1	12		0	12	-1	11		20905,344(4)	20905,340	0,003	E1
0	13	-1	12		0	12	-1	11		20768,473(4)	20768,474	-0,001	E2
0	13	-1	12		0	12	-1	11		20905,366(4)	20905,366	0,000	E3
0	13	-1	12		0	12	-1	11		20905,310(4)	20905,311	0,000	E4
0	5	2	4		0	4	2	3		8841,689(4)	8841,673	0,016	E1
0	5	2	4		0	4	2	3		8455,789(4)	8455,788	0,001	E2
0	5	2	4		0	4	2	3		8841,785(4)	8841,774	0,011	E3
0	5	2	4		0	4	2	3		8841,587(4)	8841,576	0,011	E4
0	6	2	5		0	5	2	4		10269,622(5)	10269,659	-0,037	E1
0	6	2	5		0	5	2	4		10085,562(4)	10085,562	0,000	E2
0	6	2	5		0	5	2	4		10269,671(5)	10269,707	-0,036	E3
0	6	2	5		0	5	2	4		10269,617(4)	10269,610	0,007	E4
0	7	2	6		0	6	2	5		11704,799(4)	11704,787	0,012	E1
0	7	2	6		0	6	2	5		11684,658(4)	11684,653	0,004	E2
0	7	2	6		0	6	2	5		11704,799(4)	11704,799	0,000	E3
0	7	2	6		0	6	2	5		11704,779(4)	11704,771	0,008	E4
0	8	2	7		0	7	2	6		13190,213(5)	13190,204	0,009	E1
0	8	2	7		0	7	2	6		13251,495(4)	13251,492	0,004	E2
0	8	2	7		0	7	2	6		13190,213(5)	13190,196	0,016	E3
0	8	2	7		0	7	2	6		13190,213(4)	13190,207	0,005	E4
0	9	2	8		0	8	2	7		14704,235(4)	14704,228	0,007	E1
0	9	2	8		0	8	2	7		14786,767(4)	14786,769	-0,002	E2
0	9	2	8		0	8	2	7		14704,217(4)	14704,213	0,004	E3
0	9	2	8		0	8	2	7		14704,235(4)	14704,239	-0,004	E4
0	10	2	9		0	9	2	8		16221,598(4)	16221,593	0,005	E1
0	10	2	9		0	9	2	8		16293,415(4)	16293,411	0,005	E2
0	10	2	9		0	9	2	8		16221,580(4)	16221,577	0,002	E3
0	10	2	9		0	9	2	8		16221,598(4)	16221,604	-0,006	E4
0	11	2	10		0	10	2	9		17727,129(4)	17727,126	0,003	E1
0	11	2	10		0	10	2	9		17776,026(4)	17776,028	-0,002	E2
0	11	2	10		0	10	2	9		17727,116(4)	17727,113	0,002	E3
0	11	2	10		0	10	2	9		17727,136(4)	17727,133	0,002	E4
0	4	-2	2		0	3	-2	1		7054,815(4)	7054,812	0,002	E1
0	4	-2	2		0	3	-2	1		7114,022(4)	7114,025	-0,003	E2
0	4	-2	2		0	3	-2	1		7054,800(4)	7054,795	0,004	E3
0	4	-2	2		0	3	-2	1		7054,815(5)	7054,827	-0,013	E4
0	5	-2	3		0	4	-2	2		8891,659(4)	8891,665	-0,006	E1
0	5	-2	3		0	4	-2	2		9023,313(4)	9023,312	0,001	E2

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	5	-2	3		0	4	-2	2		8891,586(5)	8891,592	-0,006	E3
0	5	-2	3		0	4	-2	2		8891,726(4)	8891,730	-0,005	E4
0	6	-2	4		0	5	-2	3		10629,952(4)	10629,957	-0,005	E1
0	6	-2	4		0	5	-2	3		10942,291(4)	10942,287	0,004	E2
0	6	-2	4		0	5	-2	3		10630,110(5)	10630,115	-0,005	E4
0	6	-2	4		0	5	-2	3		10629,775(5)	10629,782	-0,007	E3
0	7	-2	5		0	6	-2	4		12218,277(4)	12218,278	-0,001	E1
0	7	-2	5		0	6	-2	4		12832,047(4)	12832,048	-0,001	E2
0	7	-2	5		0	6	-2	4		12218,035(4)	12218,039	-0,004	E3
0	7	-2	5		0	6	-2	4		12218,490(4)	12218493	-0,003	E4
0	8	-2	6		0	7	-2	5		13794,610(5)	13794,607	0,003	E1
0	8	-2	6		0	7	-2	5		14665,737(4)	14665,739	-0,002	E2
0	8	-2	6		0	7	-2	5		13794,393(4)	13794,393	-0,001	E3
0	8	-2	6		0	7	-2	5		13794,799(4)	13794,800	-0,001	E4
0	9	-2	7		0	8	-2	6		15467,119(4)	15467,115	0,004	E1
0	9	-2	7		0	8	-2	6		16424,778(4)	16424,781	-0,004	E2
0	9	-2	7		0	8	-2	6		15466,946(4)	15466,944	0,001	E3
0	9	-2	7		0	8	-2	6		15467,269(4)	15467,268	0,000	E4
0	10	-2	8		0	9	-2	7		17243,369(4)	17243,364	0,005	E1
0	10	-2	8		0	9	-2	7		18093,333(4)	18093,339	-0,006	E2
0	10	-2	8		0	9	-2	7		17243,224(4)	17243,223	0,002	E3
0	10	-2	8		0	9	-2	7		17243,492(4)	17243,492	0,000	E4
0	6	3	4		0	5	3	3		10725,206(4)	10725,202	0,004	E1
0	6	3	4		0	5	3	3		10361,491(4)	10361,489	0,002	E2
0	6	3	4		0	5	3	3		10725,365(5)	10725,363	0,002	E3
0	6	3	4		0	5	3	3		10725,054(4)	10725,052	0,002	E4
0	7	3	5		0	6	3	4		12623,775(4)	12623,772	0,003	E1
0	7	3	5		0	6	3	4		12090,479(4)	12090,480	-0,001	E2
0	7	3	5		0	6	3	4		12623,980(4)	12623,978	0,002	E3
0	7	3	5		0	6	3	4		12623,581(4)	12623,580	0,002	E4
0	8	3	6		0	7	3	5		14348,258(4)	14348,256	0,002	E1
0	8	3	6		0	7	3	5		13802,904(4)	13802,906	-0,002	E2
0	8	3	6		0	7	3	5		14348,413(4)	14348,416	-0,002	E3
0	8	3	6		0	7	3	5		14348,101(4)	14348,104	-0,003	E4
0	9	3	7		0	8	3	6		15872,340(4)	15872,342	-0,001	E1
0	9	3	7		0	8	3	6		15490,900(4)	15490,899	0,002	E2
0	9	3	7		0	8	3	6		15872,429(4)	15872,436	-0,007	E3
0	9	3	7		0	8	3	6		15872,239(4)	15872,247	-0,009	E4
0	10	3	8		0	9	3	7		17316,649(4)	17316,653	-0,004	E1
0	10	3	8		0	9	3	7		17148,157(4)	17148,156	0,001	E2
0	10	3	8		0	9	3	7		17316,690(5)	17316,698	-0,008	E3
0	11	3	9		0	10	3	8		18781,362(4)	18781,367	-0,005	E1
0	11	3	9		0	10	3	8		18770,551(4)	18770,559	-0,007	E2
0	11	3	9		0	10	3	8		18781,369(4)	18781,378	-0,009	E3

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	11	3	9		0	10	3	8		18781,340(4)	18781,350	-0,010	E4
0	12	3	10		0	11	3	9		20286,117(4)	20286,121	-0,004	E1
0	12	3	10		0	11	3	9		20356,498(4)	20356,508	-0,009	E2
0	12	3	10		0	11	3	9		20286,117(4)	20286,112	0,005	E3
0	12	3	10		0	11	3	9		20286,117(4)	20286,123	-0,006	E4
0	5	-3	2		0	4	-3	1		8693,468(4)	8693,470	-0,002	E1
0	5	-3	2		0	4	-3	1		8693,468(4)	8693,470	-0,002	E3
0	5	-3	2		0	4	-3	1		8693,468(4)	8693,468	-0,001	E4
0	6	-3	3		0	5	-3	2		10489,731(4)	10489,732	-0,001	E1
0	6	-3	3		0	5	-3	2		10501,000(4)	10500,997	0,003	E2
0	6	-3	3		0	5	-3	2		10489,722(4)	10489,727	-0,005	E3
0	6	-3	3		0	5	-3	2		10489,731(4)	10489,736	-0,004	E4
0	7	-3	4		0	6	-3	3		12326,419(4)	12326,420	-0,001	E1
0	7	-3	4		0	6	-3	3		12382,505(4)	12382,498	0,008	E2
0	7	-3	4		0	6	-3	3		12326,396(4)	12326,398	-0,002	E3
0	7	-3	4		0	6	-3	3		12326,436(4)	12326,439	-0,003	E4
0	8	-3	5		0	7	-3	4		14193,783(4)	14193,783	0,000	E1
0	8	-3	5		0	7	-3	4		14324,007(4)	14324,006	0,001	E2
0	8	-3	5		0	7	-3	4		14193,711(4)	14193,712	-0,001	E3
0	9	-3	6		0	8	-3	5		16017,915(4)	16017,912	0,003	E1
0	9	-3	6		0	8	-3	5		16303,141(4)	16303,140	0,001	E2
0	9	-3	6		0	8	-3	5		16018,068(4)	16018,066	0,002	E4
0	10	-3	7		0	9	-3	6		17706,269(4)	17706,265	0,004	E1
0	10	-3	7		0	9	-3	6		18279,077(4)	18279,077	0,000	E2
0	10	-3	7		0	9	-3	6		17706,513(4)	17706,511	0,001	E4
0	11	-3	8		0	10	-3	7		20210,563(4)	20210,558	0,005	E2
0	12	-3	9		0	11	-3	8		20921,437(4)	20921,434	0,004	E1
0	12	-3	9		0	11	-3	8		22067,854(5)	22067,862	-0,008	E2
0	6	-4	2		0	5	-4	1		10382,173(4)	10382,174	-0,002	E1
0	6	-4	2		0	5	-4	1		10382,173(4)	10382,175	-0,002	E3
0	6	-4	2		0	5	-4	1		10382,173(4)	10382,172	0,001	E4
0	7	-4	3		0	6	-4	2		12149,040(4)	12149,044	-0,003	E1
0	7	-4	3		0	6	-4	2		12127,886(4)	12127,887	-0,001	E2
0	7	-4	3		0	6	-4	2		12149,040(4)	12149,043	-0,003	E3
0	7	-4	3		0	6	-4	2		12149,040(4)	12149,042	-0,002	E4
0	8	-4	4		0	7	-4	3		13935,952(4)	13935,953	-0,001	E1
0	8	-4	4		0	7	-4	3		13924,353(4)	13924,352	0,000	E2
0	8	-4	4		0	7	-4	3		13935,952(4)	13935,950	0,001	E3
0	8	-4	4		0	7	-4	3		13935,952(4)	13935,953	-0,002	E4
0	9	-4	5		0	8	-4	4		15750,022(4)	15750,023	0,000	E1
0	9	-4	5		0	8	-4	4		15759,913(4)	15759,911	0,002	E2
0	9	-4	5		0	8	-4	4		15750,022(4)	15750,015	0,007	E3
0	9	-4	5		0	8	-4	4		15750,022(4)	15750,028	-0,005	E4
0	10	-4	6		0	9	-4	5		17600,414(4)	17600,411	0,004	E1

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	10	-4	6		0	9	-4	5		17648,075(4)	17648,073	0,002	E2
0	10	-4	6		0	9	-4	5		17600,392(4)	17600,390	0,002	E3
0	10	-4	6		0	9	-4	5		17600,429(4)	17600,427	0,002	E4
0	11	-4	7		0	10	-4	6		19488,451(4)	19488,440	0,011	E1
0	11	-4	7		0	10	-4	6		19598,111(4)	19598,106	0,005	E2
0	11	-4	7		0	10	-4	6		19488,451(5)	19488,490	-0,039	E4
0	7	4	4		0	6	4	3		12239,181(5)	12239,218	-0,037	E1
0	7	4	4		0	6	4	3		12108,146(4)	12108,146	0,000	E2
0	7	4	4		0	6	4	3		12239,262(4)	12239,261	0,001	E3
0	7	4	4		0	6	4	3		12239,181(5)	12239,177	0,004	E4
0	8	4	5		0	7	4	4		14089,346(4)	14089,344	0,002	E1
0	8	4	5		0	7	4	4		13870,963(4)	13870,966	-0,002	E2
0	8	4	5		0	7	4	4		14089,428(4)	14089,427	0,002	E3
0	8	4	5		0	7	4	4		14089,267(4)	14089,266	0,001	E4
0	9	4	6		0	8	4	5		16006,904(4)	16006,903	0,001	E1
0	9	4	6		0	8	4	5		15637,699(4)	15637,701	-0,002	E2
0	9	4	6		0	8	4	5		16007,064(4)	16007,064	0,000	E3
0	9	4	6		0	8	4	5		16006,752(4)	16006,754	-0,002	E4
0	10	4	7		0	9	4	6		17963,018(4)	17963,024	-0,006	E1
0	10	4	7		0	9	4	6		17401,849(4)	17401,853	-0,005	E2
0	10	4	7		0	9	4	6		17963,253(4)	17963,263	-0,010	E3
0	10	4	7		0	9	4	6		17962,792(4)	17962,803	-0,010	E4
0	11	4	8		0	10	4	7		19827,738(5)	19827,759	-0,021	E1
0	11	4	8		0	10	4	7		19155,364(4)	19155,367	-0,003	E2
0	11	4	8		0	10	4	7		19827,966(5)	19827,992	-0,026	E3
0	11	4	8		0	10	4	7		19827,512(5)	19827,539	-0,028	E4
0	7	-5	2		0	6	-5	1		12085,307(4)	12085,311	-0,005	E1
0	7	-5	2		0	6	-5	1		12085,307(4)	12085,312	-0,005	E3
0	7	-5	2		0	6	-5	1		12085,307(4)	12085,309	-0,002	E4
0	8	-5	3		0	7	-5	2		13840,465(4)	13840,470	-0,005	E1
0	8	-5	3		0	7	-5	2		13840,465(4)	13840,470	-0,005	E3
0	8	-5	3		0	7	-5	2		13840,465(4)	13840,468	-0,003	E4
0	9	-5	4		0	8	-5	3		15608,088(4)	15608,094	-0,006	E1
0	9	-5	4		0	8	-5	3		15608,088(4)	15608,093	-0,004	E3
0	9	-5	4		0	8	-5	3		15608,088(4)	15608,093	-0,005	E4
0	10	-5	5		0	9	-5	4		17390,837(4)	17390,840	-0,003	E1
0	10	-5	5		0	9	-5	4		17374,524(4)	17374,527	-0,003	E2
0	10	-5	5		0	9	-5	4		17390,831(4)	17390,837	-0,006	E3
0	10	-5	5		0	9	-5	4		17390,837(4)	17390,840	-0,003	E4
0	11	-5	6		0	10	-5	5		19192,411(4)	19192,412	-0,001	E1
0	11	-5	6		0	10	-5	5		19184,185(4)	19184,186	-0,001	E2
0	11	-5	6		0	10	-5	5		19192,411(4)	19192,407	0,004	E3
0	11	-5	6		0	10	-5	5		19192,411(4)	19192,414	-0,004	E4
0	12	-5	7		0	11	-5	6		21018,344(4)	21018,338	0,007	E1

vt'	J'	K _A '	K _C '	P'	vt''	J''	K _A ''	K _C ''	P''	v _{Exp.} / MHz	v _{Ber.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / MHz	Sym.
0	12	-5	7		0	11	-5	6		21026,976(4)	21026,974	0,002	E2
0	12	-5	7		0	11	-5	6		21018,338(4)	21018,328	0,010	E3
0	12	-5	7		0	11	-5	6		21018,344(4)	21018,343	0,001	E4
0	8	5	4		0	7	5	3		13892,708(4)	13892,701	0,007	E1
0	8	5	4		0	7	5	3		13892,719(4)	13892,722	-0,002	E3
0	8	5	4		0	7	5	3		13892,682(4)	13892,679	0,002	E4
0	9	5	5		0	8	5	4		15683,888(4)	15683,884	0,004	E1
0	9	5	5		0	8	5	4		15683,888(5)	15683,914	-0,026	E3
0	9	5	5		0	8	5	4		15683,888(5)	15683,854	0,034	E4
0	10	5	6		0	9	5	5		17501,746(4)	17501,742	0,005	E1
0	10	5	6		0	9	5	5		17355,931(4)	17355,934	-0,003	E2
0	10	5	6		0	9	5	5		17501,792(4)	17501,788	0,004	E3
0	10	5	6		0	9	5	5		17501,699(4)	17501,697	0,002	E4
0	11	5	7		0	10	5	6		19359,459(5)	19359,379	0,080	E1
0	11	5	7		0	10	5	6		19138,644(4)	19138,647	-0,004	E2
0	11	5	7		0	10	5	6		19359,310(4)	19359,304	0,006	E4
0	11	5	7		0	10	5	6		19359,459(4)	19359,458	0,001	E3
0	12	5	8		0	11	5	7		21275,984(4)	21275,980	0,004	E1
0	12	5	8		0	11	5	7		20927,900(4)	20927,907	-0,006	E2
0	12	5	8		0	11	5	7		21276,126(4)	21276,124	0,002	E3
0	12	5	8		0	11	5	7		21275,848(4)	21275,847	0,001	E4
0	5	0	5		0	4	1	4		7279,298(4)	7279,301	-0,003	E2
0	6	0	6		0	5	1	5		8939,427(4)	8939,431	-0,003	E2
0	7	0	7		0	6	1	6		10196,629(4)	10196,631	-0,002	E1
0	7	0	7		0	6	1	6		10518,008(4)	10518,010	-0,002	E2
0	7	0	7		0	6	1	6		10196,560(4)	10196,561	-0,002	E3
0	7	0	7		0	6	1	6		10196,695(4)	10196,698	-0,003	E4
0	8	0	8		0	7	1	7		11851,520(5)	11851,523	-0,003	E1
0	8	0	8		0	7	1	7		12037,073(4)	12037,075	-0,002	E2
0	8	0	8		0	7	1	7		11851,559(4)	11,851,563	-0,004	E4
0	9	0	9		0	8	1	8		13419,169(4)	13,419,171	-0,003	E1
0	9	0	9		0	8	1	8		13517,592(4)	13517,592	-0,001	E2
0	9	0	9		0	8	1	8		13419,145(4)	13419,147	-0,002	E3
0	9	0	9		0	8	1	8		13419,190(4)	13419,193	-0,003	E4
0	10	0	10		0	9	1	9		14927,263(4)	14927,265	-0,002	E1
0	10	0	10		0	9	1	9		14975,008(4)	14975,008	0,000	E2
0	10	0	10		0	9	1	9		14927,251(4)	14927,253	-0,002	E3
0	10	0	10		0	9	1	9		14927,272(4)	14927,276	-0,004	E4
0	7	1	7		0	6	0	6		11319,405(4)	11319,400	0,005	E1
0	7	1	7		0	6	0	6		10923,463(4)	10923,456	0,007	E2
0	7	1	7		0	6	0	6		11319,479(4)	11319,477	0,002	E3
0	7	1	7		0	6	0	6		11319,325(4)	11319,324	0,002	E4
0	8	1	8		0	7	0	7		12520,400(4)	12520,397	0,004	E1
0	8	1	8		0	7	0	7		12262,722(4)	12262,716	0,007	E2

$\nu t'$	J'	K_A'	K_C'	P'	$\nu t''$	J''	K_A''	K_C''	P''	$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Ber.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{MHz}$	Sym.
0	8	1	8		0	7	0	7		12520,454(4)	12520,450	0,003	E3
0	8	1	8		0	7	0	7		12520,346(4)	12520,343	0,003	E4
0	9	1	9		0	8	0	8		13638,914(4)	13638,912	0,002	E2
0	10	1	10		0	9	0	9		15128,979(4)	15128,977	0,003	E1
0	10	1	10		0	9	0	9		15038,575(4)	15038,572	0,003	E2
0	10	1	10		0	9	0	9		15128,998(4)	15128,996	0,002	E3
0	10	1	10		0	9	0	9		15128,958(4)	15128,956	0,002	E4

6.9 Frequenzen der gemessenen Übergänge und Abweichungen zur quantenmechanische Anpassung von 2,6-Difluorphenol.

Tabelle A9.1. Hauptisomer von 2,6-Difluorphenol.

J'	K _a '	K _c '		J	K _a	K _c		v _{Exp.} / MHz	v _{Exp.-Ber.} / kHz	Typ
2	2	0	0 ⁺	1	1	1	0 ⁺	9199,45824	4,34	b
2	2	0	0 ⁻	1	1	1	0 ⁻	9199,45824	-1,77	b
3	1	2	0 ⁺	2	1	1	0 ⁻	9055,85293	-0,89	a
3	1	2	0 ⁻	2	1	1	0 ⁺	9072,76492	0,67	a
3	2	1	0 ⁺	2	2	0	0 ⁻	9466,25514	-0,34	a
3	2	1	0 ⁻	2	2	0	0 ⁺	9483,19034	1,98	a
3	2	2	0 ⁻	2	1	1	0 ⁻	10053,39706	4,03	b
3	2	2	0 ⁺	2	1	1	0 ⁺	10053,41341	-2,49	b
3	3	0	0 ⁺	2	2	1	0 ⁺	13478,78053	0,84	b
3	3	0	0 ⁻	2	2	1	0 ⁻	13478,78053	-1,90	b
3	3	1	0 ⁺	2	2	0	0 ⁺	12917,73148	-0,81	b
3	3	1	0 ⁻	2	2	0	0 ⁻	12917,73148	6,03	b
4	0	4	0 ⁻	3	1	3	0 ⁻	9017,09047	0,00	b
4	0	4	0 ⁺	3	1	3	0 ⁺	9017,20535	-0,24	b
4	0	4	0 ⁺	3	0	3	0 ⁻	9071,89629	-1,95	a
4	0	4	0 ⁻	3	0	3	0 ⁺	9088,59107	1,43	a
4	1	3	0 ⁻	3	2	2	0 ⁻	10336,08955	1,16	b
4	1	3	0 ⁺	3	2	2	0 ⁺	10336,12038	1,16	b
4	1	3	0 ⁺	3	1	2	0 ⁻	11316,77111	0,24	a
4	1	4	0 ⁻	3	0	3	0 ⁻	9094,38393	-0,18	b
4	1	4	0 ⁺	3	0	3	0 ⁺	9094,49979	-0,65	b
4	1	4	0 ⁺	3	1	3	0 ⁻	9022,99930	-1,98	a
4	1	4	0 ⁻	3	1	3	0 ⁺	9039,69274	1,27	a
4	2	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁻	12658,12376	0,84	a
4	2	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁺	12675,03323	-0,39	a
4	2	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁻	12658,12376	0,84	a
4	2	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁺	12675,03323	-0,39	a
4	2	3	0 ⁺	3	2	2	0 ⁻	10722,67786	-0,07	a
4	2	3	0 ⁻	3	2	2	0 ⁺	10739,52552	0,71	a
4	3	1	0 ⁺	3	3	0	0 ⁻	12310,92158	-0,72	a
4	3	1	0 ⁻	3	3	0	0 ⁺	12327,84802	1,82	a
4	3	1	0 ⁺	3	2	2	0 ⁺	17497,79859	-2,20	b
4	3	1	0 ⁻	3	2	2	0 ⁻	17497,81758	1,18	b
4	3	2	0 ⁺	3	2	1	0 ⁺	15035,68163	1,95	b
4	3	2	0 ⁻	3	2	1	0 ⁻	15035,65551	-1,62	b
4	4	0	0 ⁺	3	3	1	0 ⁺	17977,77294	-0,24	b
4	4	0	0 ⁻	3	3	1	0 ⁻	17977,77294	-0,17	b

J'	K _a '	K _c '		J	K _a	K _c		$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.}-\text{Ber.}} / \text{kHz}$	Typ
4	4	1	0 ⁺	3	3	0	0 ⁺	17767,87353	-2,82	b
4	4	1	0 ⁻	3	3	0	0 ⁻	17767,87353	2,19	b
5	0	5	0 ⁻	4	1	4	0 ⁻	11057,40634	-0,49	b
5	0	5	0 ⁺	4	1	4	0 ⁺	11057,19983	0,19	b
5	0	5	0 ⁺	4	0	4	0 ⁻	11063,10913	-1,31	a
5	0	5	0 ⁻	4	0	4	0 ⁺	11079,89385	1,15	a
5	1	4	0 ⁻	4	2	3	0 ⁻	12844,51743	0,09	b
5	1	4	0 ⁺	4	2	3	0 ⁺	12844,56592	-0,44	b
5	1	4	0 ⁻	5	0	5	0 ⁻	8848,43000	-1,09	b
5	1	4	0 ⁺	5	0	5	0 ⁺	8848,56993	0,78	b
5	1	4	0 ⁻	5	1	5	0 ⁺	8854,16739	2,42	a
5	1	5	0 ⁺	4	0	4	0 ⁺	11074,15809	-0,73	b
5	1	5	0 ⁻	4	0	4	0 ⁻	11074,36503	-0,58	b
5	1	5	0 ⁺	4	1	4	0 ⁻	11051,67175	-1,20	a
5	1	5	0 ⁻	4	1	4	0 ⁺	11068,45642	1,61	a
5	2	3	0 ⁻	4	2	2	0 ⁺	15391,67266	-2,98	a
5	2	3	0 ⁺	4	2	2	0 ⁻	15374,81138	2,39	a
5	2	4	0 ⁻	4	2	3	0 ⁺	12970,78643	0,26	a
5	2	4	0 ⁺	4	1	3	0 ⁺	13357,43110	-1,06	b
5	2	4	0 ⁻	4	1	3	0 ⁻	13357,37433	-1,38	b
5	2	4	0 ⁻	5	1	5	0 ⁻	8963,53302	-0,76	b
5	2	4	0 ⁺	5	1	5	0 ⁺	8963,67487	0,67	b
5	3	2	0 ⁺	4	3	1	0 ⁻	15865,05389	0,81	a
5	3	3	0 ⁺	4	3	2	0 ⁻	14283,59935	1,15	a
5	3	3	0 ⁻	4	3	2	0 ⁺	14300,44493	0,77	a
5	3	3	0 ⁻	4	2	2	0 ⁻	16661,09382	3,60	b
5	3	3	0 ⁺	4	2	2	0 ⁺	16661,13006	-2,36	b
5	4	2	0 ⁺	4	4	1	0 ⁻	14696,96453	0,60	a
6	0	6	0 ⁻	5	1	5	0 ⁻	13074,97331	-1,41	b
6	0	6	0 ⁺	5	1	5	0 ⁺	13074,99569	-1,05	b
6	0	6	0 ⁺	5	0	5	0 ⁻	13069,26197	-0,89	a
6	1	5	0 ⁺	5	1	4	0 ⁻	15140,79846	1,55	a
6	1	5	0 ⁻	5	1	4	0 ⁺	15157,42623	-0,30	a
6	1	5	0 ⁺	5	2	4	0 ⁺	15031,28838	0,70	b
6	1	5	0 ⁻	5	2	4	0 ⁻	15031,20597	-0,75	b
6	1	6	0 ⁺	5	0	5	0 ⁺	13078,27665	3,33	b
6	1	6	0 ⁻	5	0	5	0 ⁻	13078,24941	-1,79	b
6	1	6	0 ⁺	5	1	5	0 ⁻	13067,01752	-0,63	a
6	1	6	0 ⁻	5	1	5	0 ⁺	13083,98528	0,20	a
6	2	4	0 ⁻	5	2	3	0 ⁺	17528,95334	-3,95	a
6	2	5	0 ⁻	5	2	4	0 ⁺	15069,06628	0,56	a
6	2	5	0 ⁻	5	1	4	0 ⁻	15178,57478	-0,17	b
6	2	5	0 ⁺	5	1	4	0 ⁺	15178,65661	-2,59	b
6	3	4	0 ⁺	5	3	3	0 ⁻	16747,02906	0,82	a

J'	K _a '	K _c '		J	K _a	K _c		$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$	Typ
6	3	4	0 ⁻	5	3	3	0 ⁺	16763,79013	-1,71	a
6	3	4	0 ⁻	5	2	3	0 ⁻	18033,25051	1,89	b
6	3	4	0 ⁺	5	2	3	0 ⁺	18033,30773	-1,74	b
6	3	4	0 ⁺	6	2	5	0 ⁺	8905,67998	0,51	b
6	3	4	0 ⁻	6	2	5	0 ⁻	8905,76416	-0,71	b
6	4	3	0 ⁻	5	4	2	0 ⁺	17640,89033	-2,05	a
6	4	3	0 ⁺	5	4	2	0 ⁻	17624,05167	0,00	a
6	5	1	0 ⁻	5	4	2	0 ⁻	25728,27302	2,00	b
6	5	1	0 ⁺	5	4	2	0 ⁺	25728,27302	1,79	b
6	5	2	0 ⁻	5	5	1	0 ⁺	17714,12508	0,32	a
6	5	2	0 ⁺	5	5	1	0 ⁻	17697,23255	-0,7	a
7	0	7	0 ⁺	6	1	6	0 ⁺	15087,55863	-0,88	b
7	0	7	0 ⁻	6	1	6	0 ⁻	15087,55863	0,10	b
7	0	7	0 ⁺	6	0	6	0 ⁻	15079,60178	-1,16	a
7	0	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁺	15096,54925	2,38	a
7	1	6	0 ⁺	6	1	5	0 ⁻	17112,33367	0,91	a
7	1	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁺	17129,40497	-1,55	a
7	1	6	0 ⁺	6	2	5	0 ⁺	17091,10168	1,58	b
7	1	6	0 ⁻	6	2	5	0 ⁻	17091,62736	-1,13	b
7	1	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁺	17129,40497	-1,55	a
7	1	7	0 ⁺	6	0	6	0 ⁺	15088,16606	-1,18	b
7	1	7	0 ⁻	6	0	6	0 ⁻	15088,16606	-0,18	b
7	1	7	0 ⁺	6	1	6	0 ⁻	15079,17807	-0,82	a
7	2	6	0 ⁻	6	2	5	0 ⁺	17106,06450	-0,44	a
7	2	6	0 ⁺	6	2	5	0 ⁻	17088,99371	1,45	a
7	2	6	0 ⁺	6	1	5	0 ⁺	17126,77118	0,89	b
7	2	6	0 ⁻	6	1	5	0 ⁻	17127,29718	-0,42	b
7	2	6	0 ⁺	7	1	7	0 ⁺	12958,57059	2,39	b
7	2	6	0 ⁻	7	1	7	0 ⁻	12958,89391	-3,25	b
7	4	4	0 ⁺	7	3	5	0 ⁺	8975,54669	-0,89	b
7	4	4	0 ⁻	7	3	5	0 ⁻	8975,61291	-0,78	b
8	0	8	0 ⁺	7	1	7	0 ⁺	17099,21402	0,17	b
8	0	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁻	17099,21402	0,20	b
8	0	8	0 ⁺	7	0	7	0 ⁻	17090,83361	-0,60	a
8	0	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁺	17107,77969	2,57	a
8	1	8	0 ⁺	7	0	7	0 ⁺	17099,32122	-0,26	b
8	1	8	0 ⁻	7	0	7	0 ⁻	17099,32122	-0,22	b
8	1	8	0 ⁺	7	1	7	0 ⁻	17090,75595	-2,24	a
8	1	8	0 ⁻	7	1	7	0 ⁺	17107,70061	-0,47	a
8	3	6	0 ⁻	8	2	7	0 ⁻	12803,38401	-3,49	b
8	4	4	0 ⁺	7	4	3	0 ⁻	25503,31516	3,91	a
8	5	4	0 ⁻	8	4	5	0 ⁻	9293,72055	0,89	b
8	5	4	0 ⁺	8	4	5	0 ⁺	9293,66204	0,89	b
9	4	6	0 ⁻	9	3	7	0 ⁻	12612,47632	-3,71	b

J'	K _a '	K _c '		J	K _a	K _c		$\nu_{\text{Exp.}} / \text{MHz}$	$\nu_{\text{Exp.-Ber.}} / \text{kHz}$	Typ
9	4	6	0 ⁺	9	3	7	0 ⁺	12611,93634	1,05	b
9	4	6	0 ⁺	8	3	5	0 ⁺	25663,07368	1,50	b
10	2	8	0 ⁺	9	2	7	0 ⁻	25160,86588	1,35	a
10	3	8	0 ⁺	9	3	7	0 ⁻	25152,07118	2,45	a
10	3	8	0 ⁻	9	3	7	0 ⁺	25168,24539	-3,57	a
11	1	10	0 ⁺	10	2	9	0 ⁺	25147,78579	0,11	b
11	1	10	0 ⁻	10	2	9	0 ⁻	25147,78579	0,09	b
11	2	10	0 ⁺	10	1	9	0 ⁺	25147,84246	-0,61	b
11	2	10	0 ⁻	10	1	9	0 ⁻	25147,84246	-0,63	b
12	0	12	0 ⁺	11	0	11	0 ⁻	25136,91690	-0,72	a
12	0	12	0 ⁻	11	0	11	0 ⁺	25153,86101	0,47	a
12	1	12	0 ⁺	11	1	11	0 ⁻	25136,91690	-0,66	a
12	1	12	0 ⁻	11	1	11	0 ⁺	25153,86101	0,53	a

7 Literaturverzeichnis

1. R. Zhang, Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation, *Science* **328(5984)** (2010) 1366–7.
2. J. Laane, *Frontiers of molecular spectroscopy*, 1st ed., Amsterdam, Boston, Elsevier, (2009).
3. A. Krunić, D. Pan, W. J. Dunn, S. S. Mariappan, The stereochemistry of N-methyl and aryl substituents determine the biological activities of 3-aryl-8-methyl-8-azabicyclo[3.2.1]oct-2,3-enes, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **17(2)** (2009) 811–9.
4. G. Gryniewicz, M. Gadzikowska, Tropane alkaloids as medicinally useful natural products and their synthetic derivatives as new drugs, *Pharmacological reports: PR* **60(4)** (2008) 439–63.
5. F. Groenewald, J. Dillen, Conformational analysis of caprolactam, cycloheptene and caprolactone, *Structural Chemistry* **23(3)** (2012) 723–32.
6. D. F. Bocian, H. L. Strauss, Conformational structure and energy of cycloheptane and some related oxepanes, *Journal of the American Chemical Society* **99(9)** (1977) 2876–82.
7. A. L. Esteban, C. Galiano, E. Diez, F. J. Bermejo, Relationships between the torsion angles in seven-membered rings, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **(6)** (1982) 657.
8. W. Flapper, C. Romers, The pseudorotation of cycloheptane, *Tetrahedron* **31(15)** (1975) 1705–13.
9. S. C. Harvey, M. Prabhakaran, Ribose puckering: structure, dynamics, energetics, and the pseudorotation cycle, *Journal of the American Chemical Society* **108(20)** (1986) 6128–36.
10. K. Gruber, R. Reitzer, C. Kratky, Radikalpendelmechanismus in einem Protein: Kontrolle des Alkylradikaltransfers durch Ribose-Pseudorotation in der Coenzym-B₁₂-abhängigen Glutamatmutase, *Angew. Chem.* **113(18)** (2001) 3481–4.
11. D. Williams, *Molecular physics: Methods of experimental physics*, (3A).
12. E. Hirota, Rotational Isomerism and Microwave Spectroscopy. I. The Microwave Spectrum of Normal Propyl Fluoride, *The Journal of Chemical Physics* **37(2)** (1962) 283.
13. P.-J. Alarco, Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, M. Armand, The plastic-crystalline phase of succinonitrile as a universal matrix for solid-state ionic conductors, *Nature Materials* **3(7)** (2004) 476–81.

14. S. Das, A. J. Bhattacharyya, Dielectric Relaxation Spectroscopy for Evaluation of the Influence of Solvent Dynamics on Ion Transport in Succinonitrile–Salt Plastic Crystalline Electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry B* **115(10)** (2011) 2148–54.
15. S. Long, Fast ion conduction in molecular plastic crystals, *Solid State Ionics* **161(1-2)** (2003) 105–12.
16. P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Grätzel, Ambient Temperature Plastic Crystal Electrolyte for Efficient, All-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell, *Journal of the American Chemical Society* **126(42)** (2004) 13590–1.
17. K. P. R. Nair, M. K. Jahn, A. Lesarri, V. V. Ilyushin, J.-U. Grabow, Six-fold-symmetry internal rotation in toluenes: the low barrier challenge of 2,6- and 3,5-difluorotoluene, *PCCP* (2015) 26463–70.
18. M. K. Jahn, Molekülsymmetrie und interne Dynamik: Rotationsspektroskopische Untersuchung von 3,4-Dimethylbenzaldehyd, Hannover, Diplomarbeit, (2010).
19. M. Tudorie, I. Kleiner, M. K. Jahn, J.-U. Grabow, M. Goubet, O. Pirali, Coupled Large Amplitude Motions: A Case Study of the Dimethylbenzaldehyde Isomers, *The Journal of Physical Chemistry A* **117(50)** (2013) 13636–47.
20. 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, *Journal of Molecular Spectroscopy* **280** (2012) 54–60.
21. J.-U. Grabow, Die Mikrowelle in der Zeitdomäne: ein spektroskopisches Laboratorium für Teilchenphysik und Molekülchemie, *Bunsen-Magazin* **15(2)** (2013) 109.
22. T. Engel, P. J. Reid, *Physikalische Chemie*, München [u.a.], Pearson Studium, (2006) 595.
23. H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, Berlin, Heidelberg, Springer, (2006) 303.
24. B. Welz, M. Sperling, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 4th ed., Weinheim, Wiley-VCH, (2012) 51.
25. W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*, 6th ed., Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2011) 417.
26. F. O. Goodman, H. Y. Wachman, *Dynamics of gas-surface scattering*, New York, Academic Press, (1976).
27. R. A. Larsen, Seeded supersonic alkali atom beams, *Review of Scientific Instruments* **45(12)** (1974) 1511.

28. A. Amirav, U. Even, J. Jortner, Cooling of large and heavy molecules in seeded supersonic beams, *Chemical Physics* **51(1-2)** (1980) 31–42.
29. H.-J. Dietrich, Langlebige, molekulare Rydbergzustände in der ZEKE-Spektroskopie: Ionisationsdynamik und neue experimentelle Techniken, München, Utz-Verlag, (1997) 298.
30. D. H. Levy, Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules, *Annual Review of Physical Chemistry* **31(1)** (1980) 197–225.
31. M. Quack, F. Merkt, Handbook of High-resolution Spectroscopy, Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, (2011) 52.
32. J. C. McGurk, Fast passage in rotational spectroscopy: Theory and experiment, *The Journal of Chemical Physics* **60(11)** (1974) 4181–8.
33. J.-U. Grabow, Habilitationsschrift, Hannover, (2004).
34. G. D. Boyd, J. P. Gordon, Confocal Multimode Resonator for Millimeter Through Optical Wavelength Masers, *Bell System Technical Journal* **40(2)** (1961) 489–508.
35. G. Litfin, Technische Optik in der Praxis, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, (2013) 250.
36. H. Jansen, H. Rötter, Informationstechnik und Telekommunikationstechnik, 1st ed., Haan-Gruiten, Verl. Europa-Lehrmittel Nourney, (2000) 186.
37. H. Krenn, Diskrete Physik und schnelle Transformationen, *Physik in unserer Zeit* **43(5)** (2012) 236–43.
38. L. Carballeira, I. Pérez-Juste, Influence of calculation level and effect of methylation on axial/equatorial equilibria in piperidines, *Journal of Computational Chemistry* **19(8)** (1998) 961–76.
39. J. B. Lambert, R. G. Keske, The Conformational Preference of the Nonbonding Electron Pair in Piperidine, *Journal of the American Chemical Society* **88(3)** (1966) 620–2.
40. S. Profeta, N. L. Allinger, Molecular mechanics calculations on aliphatic amines, *Journal of the American Chemical Society* **107(7)** (1985) 1907–18.
41. H. Booth, J. R. Everett, The experimental determination of the conformational free energy, enthalpy, and entropy differences for alkyl groups in alkylcyclohexanes by low temperature carbon-13 magnetic resonance spectroscopy, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **(2)** (1980) 255.
42. L. Evangelisti, A. Lesarri, M. K. Jahn, E. J. Cocinero, W. Caminati, J.-U. Grabow, N-Methyl Inversion and Structure of Six-Membered Heterocyclic

- Rings: Rotational Spectrum of 1-Methyl-4-piperidone, *The Journal of Physical Chemistry A* **115(34)** (2011) 9545–51.
43. Reprinted (adapted) with permission from [42]. Copyright 2016 American Chemical Society.
 44. A. M. Belostotskii, Z. Goren, H. E. Gottlieb, N-inversion-associated conformational dynamics is unusually rapid in morphine alkaloids, *Journal of natural products* **67(11)** (2004) 1842–9.
 45. J. M. Lehn, *Dynamic Stereochemistry: Nitrogen Inversion*, Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, (1970) 311-377.
 46. W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, New York, Wiley, (1984).
 47. H. D. Rudolph, *Advances in Molecular Structure Research: Chapter 3*, 1st ed., Greenwich, CT, JAI Press, (1995) 63-114.
 48. E. J. Cocinero, A. Lesarri, P. Écija, J.-U. Grabow, J. A. Fernández, F. Castaño, N-Methyl stereochemistry in tropinone: the conformational flexibility of the tropane motif, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12(23)** (2010) 6076.
 49. I. D. Blackburne, A. R. Katritzky, Y. Takeuchi, Conformation of piperidine and of derivatives with additional ring hetero atoms, *Accounts of Chemical Research* **8(9)** (1975) 300–6.
 50. E. Białkowska-Jaworska, M. Jaworski, Z. Kisiel, The structure of cyclohexane, F-, Cl-, Br- and I-cyclohexane, *Journal of Molecular Structure* **350(3)** (1995) 247–54.
 51. A. D. French, M. K. Dowd, P. J. Reilly, MM3 modeling of fructose ring shapes and hydrogen bonding, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **395-396** (1997) 271–87.
 52. L. Margulès, M. Eugenia Sanz, S. Kassi, D. Petitprez, G. Wlodarczak, J. C. López, J. E. Boggs, Rotational spectrum, ring-puckering vibration and ab initio calculations on tetrahydrothiophene, *Chemical Physics* **263(1)** (2001) 19–31.
 53. N. M. Lavanya, R. Anitha, S. Athimoolam, P. A. Raja, Lakshman, P. L. Nilantha, 2,3,6-Triphenylpiperidin-4-one, *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* **65(10)** (2009) o2430.
 54. H. L. Strauss, Pseudorotation: a Large Amplitude Molecular Motion, *Annual Review of Physical Chemistry* **34(1)** (1983) 301–28.
 55. J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer, R. Spitzer, The Thermodynamics and Molecular Structure of Cyclopentane, *Journal of the American Chemical Society* **69(10)** (1947) 2483–8.

56. R. S. Berry, Correlation of Rates of Intramolecular Tunneling Processes, with Application to Some Group V Compounds, *The Journal of Chemical Physics* **32(3)** (1960) 933.
57. I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, Berry pseudorotation and turnstile rotation, *Accounts of Chemical Research* **4(8)** (1971) 288–96.
58. K. Mislow, Aspects of pyramidal inversion and pseudorotation, *Pure and Applied Chemistry* **25(3)** (1971).
59. M. K. Jahn, D. A. Dewald, M. Vallejo-López, E. J. Cocinero, A. Lesarri, W. Zou, D. Cremer, J.-U. Grabow, Pseudorotational Landscape of Seven-Membered Rings: The Most Stable Chair and Twist-Boat Conformers of ϵ -Caprolactone, *Chemistry - A European Journal* **20(43)** (2014) 14084–9.
60. F. J. van Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII. ϵ -Caprolactone and its Polymers, *Journal of the American Chemical Society* **56(2)** (1934) 455–7.
61. V. T. Lipik, Synthesis of biodegradable thermoplastic elastomers (BTPE) based on ϵ -caprolactone, *eXPRESS Polymer Letters* **4(1)** (2009) 32–8.
62. J. B. Hendrickson, Molecular geometry. V. Evaluation of functions and conformations of medium rings, *Journal of the American Chemical Society* **89(26)** (1967) 7036–43.
63. D. Cremer, Calculation of puckered rings with analytical gradients, *The Journal of Physical Chemistry* **94(14)** (1990) 5502–9.
64. J. Dillen, Conformational analysis of azepane, oxepane, silepane, phosphepane, thiepane and the azepanium cation by high level quantum mechanics, *Structural Chemistry* **24(3)** (2013) 751–62.
65. M. Bixon, S. Lifson, Potential functions and conformations in cycloalkanes, *Tetrahedron* **23(2)** (1967) 769–84.
66. J. Dillen, H. J. Geise, The molecular structure of cycloheptane: An electron diffraction study, *The Journal of Chemical Physics* **70(1)** (1979) 425.
67. D. F. Bocian, H. M. Pickett, T. C. Rounds, H. L. Strauss, Conformations of cycloheptane, *Journal of the American Chemical Society* **97(4)** (1975) 687–95.
68. M. Sega, E. Autieri, F. Pederiva, Pickett angles and Cremer–Pople coordinates as collective variables for the enhanced sampling of six-membered ring conformations, *Molecular Physics* **109(1)** (2011) 141–8.
69. D. Cremer, J. A. Pople, General definition of ring puckering coordinates, *Journal of the American Chemical Society* **97(6)** (1975) 1354–8.

70. N. Metropolis, S. Ulam, The Monte Carlo Method, *Journal of the American Statistical Association* **44(247)** (1949) 335–41.
71. G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still, An internal-coordinate Monte Carlo method for searching conformational space, *Journal of the American Chemical Society* **111(12)** (1989) 4379–86.
72. I. Kolossváry, G. M. Keserü, Hessian-free low-mode conformational search for large-scale protein loop optimization: application to c-jun N-terminal kinase JNK3, *J. Comput. Chem.* (**22**) (2001) 21–30.
73. I. Kolossváry, W. C. Guida, Low Mode Search. An Efficient, Automated Computational Method for Conformational Analysis: Application to Cyclic and Acyclic Alkanes and Cyclic Peptides, *Journal of the American Chemical Society* **118(21)** (1996) 5011–9.
74. K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories, *Chemical Physics Letters* **157(6)** (1989) 479–83.
75. C. D. Cogley, Microwave studies of ϵ -caprolactone, *The Journal of Physical Chemistry* **91(16)** (1987) 4235–7.
76. I. Mills, Quantities, units, and symbols in physical chemistry, 3rd ed., Cambridge, UK, RSC Pub., (2007) xiv, 233.
77. Reprinted (adapted) with permission from [59]. Copyright 2016 John Wiley and Sons.
78. J. Dillen, Conformational analysis of cycloheptanone and cycloheptanethione, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **959(1-3)** (2010) 62–5.
79. G. P. Moss, Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996), *Pure and Applied Chemistry* **68(12)** (1996).
80. S. Wolfe, Gauche effect. Stereochemical consequences of adjacent electron pairs and polar bonds, *Accounts of Chemical Research* **5(3)** (1972) 102–11.
81. K. B. Wiberg, M. A. Murcko, K. E. Laidig, P. J. MacDougall, Origin of the Gauche Effect in substituted ethanes and ethenes, *The Journal of Physical Chemistry* **94(18)** (1990) 6956–9.
82. M. K. Jahn, J.-U. Grabow, P. D. Godfrey, D. McNaughton, Substituent steering of dihedral angles around single bonds: the case of succinonitrile, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16(5)** (2014) 2100–5.
83. M. K. Jahn, E. Méndez, Rajappan Nair, K. P., P. D. Godfrey, D. McNaughton, P. Écija, F. J. Basterretxea, E. J. Cocinero, J.-U. Grabow, Conformational steering in dicarboxy acids: the native structure of succinic acid, *Physical Chemistry Chemical Physics* **17** (2015) 19726.

84. J.-G. Yu, S.-J. Zheng, T.-H. Tang, A theoretical study of the rotational constants on interstellar cyanopolyacetylene molecules, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **149(1-2)** (1987) 51–6.
85. K. Demyk, H. Mäder, B. Tercero, J. Cernicharo, J. Demaison, L. Margulès, M. Wegner, S. Keipert, M. Sheng, Isotopic ethyl cyanide $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_3^{13}\text{CH}_2\text{CN}$, and $\text{CH}_3\text{CH}_2^{13}\text{CN}$: laboratory rotational spectrum and detection in Orion, *Astronomy and Astrophysics* **466(1)** (2007) 255–9.
86. D. M. Mehringer, J. C. Pearson, J. Keene, T. G. Phillips, Detection of Vibrationally Excited Ethyl Cyanide in the Interstellar Medium, *The Astrophysical Journal* **608(1)** (2004) 306–13.
87. P. M. Solomon, K. B. Jefferts, A. A. Penzias, R. W. Wilson, Detection of Millimeter Emission Lines from Interstellar Methyl Cyanide, *The Astrophysical Journal* **168** (1971) L107.
88. K.-K. Cheng, X.-B. Zhao, J. Zeng, J.-A. Zhang, Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **6(3)** (2012) 302–18.
89. J. G. Zeikus, M. K. Jain, P. Elankovan, Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products, *Applied Microbiology and Biotechnology* **51(5)** (1999) 545–52.
90. I. Bechthold, K. Bretz, S. Kabasci, R. Kopitzky, A. Springer, Succinic Acid: A New Platform Chemical for Biobased Polymers from Renewable Resources, *Chemical Engineering & Technology* **31(5)** (2008) 647–54.
91. J. J. Bozell, G. R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chemistry* **12(4)** (2010) 539.
92. Y. Umar, M. A. Morsy, Ab initio and DFT studies of the molecular structures and vibrational spectra of succinonitrile, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **66(4-5)** (2007) 1133–40.
93. Reproduced (adapted) from Ref. [82] with permission from the PCCP Owner Societies.
94. T. A. Halgren, MMFF VII. Characterization of MMFF94, MMFF94s, and other widely available force fields for conformational energies and for intermolecular-interaction energies and geometries, *J. Comput. Chem.* **20(7)** (1999) 730–48.
95. Reproduced (adapted) from Ref. [83] with permission from the PCCP Owner Societies.
96. L. Fernholt, K. Kveseth, T. Rakke, A. F. Andresen, E. Hoyer, V. P. Spiridonov, T. G. Strand, Conformational Analysis. The Structure and Composition of the

- Rotational Conformers of 1,2-Dicyanoethane (Succinonitrile) as Studied by Gas Electron Diffraction, *Acta Chemica Scandinavica* **33a** (1979) 335–41.
97. S. Hore, R. Dinnebier, W. Wen, J. Hanson, J. Maier, Structure of Plastic Crystalline Succinonitrile: High-Resolution in situ Powder Diffraction, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **635(1)** (2009) 88–93.
 98. O. Fengler, A. Ruoff, Vibrational spectra of succinonitrile and its [1,4-¹³C]-, [2,2,3,3-²H₄]- and [1,4-¹³C₂-2,2,3,3-²H₄]-isotopomers and a force field of succinonitrile, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **57(1)** (2001) 105–17.
 99. J. Demaison, L. Margulès, H. Mäder, M. Sheng, H. D. Rudolph, Torsional barrier and equilibrium structure of ethyl cyanide, *Journal of Molecular Spectroscopy* **252(2)** (2008) 169–75.
 100. J. L. Leviel, G. Auvert, J. M. Savariault, Hydrogen bond studies. A neutron diffraction study of the structures of succinic acid at 300 and 77 K, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **37(12)** (1981) 2185–9.
 101. J. S. Broadley, D. W. J. Cruickshank, J. D. Morrison, J. M. Robertson, H. M. M. Shearer, Three-Dimensional Refinement of the Structure of Formula-succinic Acid, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **251(1267)** (1959) 441–57.
 102. R. Srinivasa Gopalan, P. Kumaradhas, G. U. Kulkarni, C. Rao, An experimental charge density study of aliphatic dicarboxylic acids, *Journal of Molecular Structure* **521(1-3)** (2000) 97–106.
 103. E. S. Lit, F. K. Mallon, H. Y. Tsai, J. D. Roberts, Conformational changes of butanedioic acid as a function of pH as determined from changes in vicinal proton-proton NMR couplings, *Journal of the American Chemical Society* **115(21)** (1993) 9563–7.
 104. J. Demaison, L. Margulès, H. Mäder, M. Sheng, H. D. Rudolph, Torsional barrier and equilibrium structure of ethyl cyanide, *Journal of Molecular Spectroscopy* **252(2)** (2008) 169–75.
 105. H. Møllendal, S. Samdal, J.-C. Guillemin, Microwave Spectrum and Conformational Composition of 3-Fluoropropionitrile (FCH₂CH₂CN), *The Journal of Physical Chemistry A* **116(3)** (2012) 1015–22.
 106. M. Sugie, M. Kato, C. Matsumura, H. Takeo, Microwave spectra and molecular structures of 1,2-dichloroethane, 1,1-dichloroethane and 1,1,1-trichloroethane, *Journal of Molecular Structure* **413-414** (1997) 487–94.

107. K. B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, Solvent Effects on 1,2-Dihaloethane Gauche/Trans Ratios, *The Journal of Physical Chemistry* **99(22)** (1995) 9072–9.
108. H. Takeo, C. Matsumura, Y. Morino, Microwave spectrum and molecular structure of gauche-1,2-difluoroethane, *The Journal of Chemical Physics* **84(8)** (1986) 4205.
109. M. K. Jahn, D. Dewald, M. Vallejo-López, E. J. Cocinero, A. Lesarri, J.-U. Grabow, Rotational Spectra of Bicyclic Decanes: The Trans Conformation of (–)-Lupinine, *The Journal of Physical Chemistry A* **117(50)** (2013) 13673–9.
110. A. Kozioł, Z. Kosturkiewicz, H. Podkowińska, Structure of the alkaloid lupinine, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **34(11)** (1978) 3491–4.
111. P. Dendle, Lupines, Manganese, and Devil-Sickness: An Anglo-Saxon Medical Response to Epilepsy, *Bulletin of the History of Medicine* **75(1)** (2001) 91–101.
112. Reprinted (adapted) with permission from [109]. Copyright 2016 American Chemical Society.
113. H. Podkowinska, J. Skolik, ¹³C NMR spectroscopic study of lupinine and epilupinine salts and amine oxides, *Organic Magnetic Resonance* **22(6)** (1984) 379–84.
114. F. Bohlmann, R. Zeisberg, Lupinen-Alkaloide, XLI. ¹³C-NMR-Spektren von Lupinen-Alkaloiden, *Chemische Berichte* **108(4)** (1975) 1043–51.
115. A. E. Kozioł, M. Gdaniec, Z. Kosturkiewicz, Structure of (+)-epilupinine, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **36(4)** (1980) 982–3.
116. A. F. Thomas, H. J. Vipond, L. Marion, THE PAPILIONACEOUS ALKALOIDS: XXI. THE ALKALOIDS OF LUPINUSPILOSUS WALT. AND THE STRUCTURE OF TETRALUPINE, *Canadian Journal of Chemistry* **33(8)** (1955) 1290–4.
117. F. Mohamadi, Richards, Nigel G. J., W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, Macromodel-an integrated software system for modeling organic and bioorganic molecules using molecular mechanics, *Journal of Computational Chemistry* **11(4)** (1990) 440–67.
118. G. R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond: In structural chemistry and biology, Oxford, Oxford University Press, (2001) 480.
119. W. Caminati, A. Dell'Erba, G. Maccaferri, P. G. Favero, Conformation and Stability of Adducts of Cyclic Amines with Water: Free Jet Absorption Millimeter-Wave Spectrum of Pyrrolidine–Water, *Journal of the American Chemical Society* **120(11)** (1998) 2616–21.

120. S. Melandri, A. Maris, B. M. Giuliano, L. B. Favero, W. Caminati, The free jet microwave spectrum of 2-phenylethylamine–water, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12(35)** (2010) 10210.
121. J. Thomas, O. Sukhorukov, W. Jäger, Y. Xu, Chirped-Pulse and Cavity-Based Fourier Transform Microwave Spectra of the Methyl Lactate···Ammonia Adduct, *Angewandte Chemie International Edition* **52(16)** (2013) 4402–5.
122. B. M. Giuliano, S. Melandri, A. Maris, L. B. Favero, W. Caminati, Adducts of NH₃ with the Conformers of Glycidol: A Rotational Spectroscopy Study, *Angewandte Chemie International Edition* **48(6)** (2009) 1102–5.
123. S. Melandri, A. Maris, L. B. Favero, The double donor/acceptor role of the NH₃ group: microwave spectroscopy of the aminoethanol–ammonia molecular complex, *Molecular Physics* **108(17)** (2010) 2219–23.
124. B. M. Giuliano, M. C. Castrovilli, A. Maris, S. Melandri, W. Caminati, E. A. Cohen, A rotational study of the molecular complex tert-butanol···NH₃, *Chemical Physics Letters* **463(4-6)** (2008) 330–3.
125. P. Écija, E. J. Cocinero, A. Lesarri, F. J. Basterretxea, J. A. Fernández, F. Castaño, The Distorted Tropane of Scopoline, *ChemPhysChem* **14(9)** (2013) 1830–5.
126. A. Lesarri, E. J. Cocinero, L. Evangelisti, R. D. Suenram, W. Caminati, J.-U. Grabow, The Conformational Landscape of Nicotinoids: Solving the Conformational Disparity of Anabasine, *Chemistry - A European Journal* **16(33)** (2010) 10214–9.
127. C. C. Lin, J. D. Swalen, Internal Rotation and Microwave Spectroscopy, *Reviews of Modern Physics* **31(4)** (1959) 841–92.
128. H. Dreizler, Spektren und Molekülbau: Mikrowellenspektroskopische Bestimmung von Rotationsbarrieren freier Moleküle, 10th ed., Berlin/Heidelberg, Springer-Verlag, (1968) 59-155.
129. M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Annalen der Physik* **389(20)** (1927) 457–84.
130. I. Kleiner, Dynamics of one-dimensional large amplitude motions: molecular Hamiltonians, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **95(8)** (1998) 1831–75.
131. H. H. Nielsen, The Torsion Oscillator-Rotator in the Quantum Mechanics, *Physical Review* **40(3)** (1932) 445–56.
132. K. T. Hecht, D. M. Dennison, Hindered Rotation in Molecules with Relatively High Potential Barriers, *The Journal of Chemical Physics* **26(1)** (1957) 31.
133. D. G. Burkhard, D. M. Dennison, The Molecular Structure of Methyl Alcohol, *Physical Review* **84(3)** (1951) 408–17.

134. Reproduced (adapted) from Ref. [17] with permission from the PCCP Owner Societies.
135. H. C. Longuet-Higgins, The symmetry groups of non-rigid molecules, *Molecular Physics* **6(5)** (1963) 445–60.
136. P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular symmetry and spectroscopy*, 2nd ed., Ottawa, NRC Research Press, (2006) 506-508, 686.
137. V. V. Ilyushin, Z. Kisiel, L. Pszczółkowski, H. Mäder, J. T. Hougen, A new torsion–rotation fitting program for molecules with a sixfold barrier: Application to the microwave spectrum of toluene, *Journal of Molecular Spectroscopy* **259(1)** (2010) 26–38.
138. J. K. G. Watson, Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules, *The Journal of Chemical Physics* **46(5)** (1967) 1935.
139. J. Kraitchman, Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data, *American Journal of Physics* **21(1)** (1953) 17.
140. J. Demaison, J. E. Boggs, A. G. Császár, *Equilibrium molecular structures: From spectroscopy to quantum chemistry*, Boca Raton, FL, CRC Press, (2011).
141. V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison, G. Roussy, Microwave spectrum of the ¹³C-ring-monosubstituted toluenes and structure of toluene, *Journal of Molecular Spectroscopy* **89(1)** (1981) 42–52.
142. H. Hartwig, H. Dreizler, The Microwave Spectrum of trans-2,3-Dimethyloxirane in Torsional Excited States, *Z. Naturforschung* (**51a**) (1996) 923–32.
143. M. Tudorie, I. Kleiner, J. T. Hougen, S. Melandri, L. W. Sutikdja, W. Stahl, A fitting program for molecules with two inequivalent methyl tops and a plane of symmetry at equilibrium: Application to new microwave and millimeter-wave measurements of methyl acetate, *Journal of Molecular Spectroscopy* **269(2)** (2011) 211–25.
144. M. Schnell, J. T. Hougen, J.-U. Grabow, Towards the complete analysis of the rotational spectrum of (CH₃)₃SnCl, *Journal of Molecular Spectroscopy* **251(1-2)** (2008) 38–55.
145. J. T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid, Selection Rules and Intensity Calculations for a C_s Asymmetric Top Molecule Containing a Methyl Group Internal Rotor, *Journal of Molecular Spectroscopy* **163(2)** (1994) 559–86.
146. G. O. Sørensen, T. Pedersen, H. Dreizler, A. Guarnieri, A. Peter Cox, Microwave spectra of nitromethane and D₃-nitromethane, *Journal of Molecular Structure* **97** (1983) 77–82.
147. K. B. McAlpine, C. P. Smyth, Polarity in Certain Hydrocarbon Vapors, *Journal of the American Chemical Society* **55(2)** (1933) 453–62.

148. H. D. Rudolph, H. Seiler, Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des para-Fluortoluols, *Zeitschrift für Naturforschung A* **20(12)** (1965).
149. P. N. Ghosh, Rotation-internal rotation spectrum of p-fluorotoluene, *Journal of Molecular Spectroscopy* **138(2)** (1989) 505–20.
150. J. Rottstegge, H. Hartwig, H. Dreizler, The rotational spectrum, structure and barrier V_6 to internal rotation of p-fluorotoluene, *Journal of Molecular Structure* **478(1-3)** (1999) 37–47.
151. G. E. Herberich, Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und teilweise r_0 -Struktur des para-Chlortoluols, *Zeitschrift für Naturforschung A* **22(a)** (1967) 761.
152. H. C. Brown, A Correlation between the Electronegativity Series of Organic Radicals and Bond Moments, *Journal of the American Chemical Society* **61(6)** (1939) 1483–6.
153. D. M. Ryan, S. B. Anderson, B. L. Nilsson, The influence of side-chain halogenation on the self-assembly and hydrogelation of Fmoc-phenylalanine derivatives, *Soft Matter* **6(14)** (2010) 3220.
154. H. Saal, J.-U. Grabow, A. Hight-Walker, J. T. Hougen, W. Caminati, I. Kleiner, Large amplitude motions and information transfer along conjugated bands: the case of paratolualdehyde, Columbus, Ohio, U.S.A., (Juni 2010).
155. Reprinted (adapted) with permission from [19]. Copyright 2016 American Chemical Society.
156. N. Ohashi, J. T. Hougen, R. D. Suenram, F. J. Lovas, Y. Kawashima, M. Fujitake, J. Pyka, Analysis and fit of the Fourier-transform microwave spectrum of the two-top molecule N-methylacetamide, *Journal of Molecular Spectroscopy* **227(1)** (2004) 28–42.
157. C. D. LeCroix, R. F. Curl, P. M. McKinney, R. J. Myers, Microwave spectrum of silyl methyl ether, *Journal of Molecular Spectroscopy* **53(2)** (1974) 250–72.
158. W. Bossert, A. Bauder, H. Günthard, Internal rotation of molecules with two inequivalent methyl groups: The microwave spectra of isotopically substituted trans-N-methylethylidenimines, *Chemical Physics* **39(3)** (1979) 367–93.
159. J. B. Brubach, L. Manceron, M. Rouzies, O. Pirali, D. Balcon, F. K. Tchana, V. Boudon, M. Tudorie, T. R. Huet, A. Cuisset, Performance of the AILES THz-Infrared beamline at SOLEIL for High resolution spectroscopy: Proceedings of 5th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, 1214th ed., (2010) 81-84.
160. A. J. Shirar, D. S. Wilcox, K. M. Hotopp, G. L. Storck, I. Kleiner, B. C. Dian, Impact of Molecular Conformation on Barriers to Internal Methyl Rotation: The

- Rotational Spectrum of m -Methylbenzaldehyde, *The Journal of Physical Chemistry A* **114(46)** (2010) 12187–94.
161. Reprinted (adapted) from [20], Copyright 2016, with permission from Elsevier.
 162. G. Berden, W. L. Meerts, M. Schmitt, K. Kleinermanns, High resolution UV spectroscopy of phenol and the hydrogen bonded phenol-water cluster, *The Journal of Chemical Physics* **104(3)** (1996) 972.
 163. H. M. Pickett, Vibration—Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for Polyatomic Molecules, *The Journal of Chemical Physics* **56(4)** (1972) 1715.
 164. C. R. Quade, Contributions of Internal Rotation to the Rotational Coefficients in Phenol, *The Journal of Chemical Physics* **48(12)** (1968) 5490.
 165. C. R. Quade, Internal Rotation in Completely Asymmetric Molecules. II. Interactions between Vibration and Internal Rotation, *The Journal of Chemical Physics* **44(6)** (1966) 2512.
 166. L. Kolesniková, A. M. Daly, J. L. Alonso, B. Tercero, J. Cernicharo, The millimeter wave tunneling–rotational spectrum of phenol, *Journal of Molecular Spectroscopy* **289** (2013) 13–20.
 167. A. Lesarri, S. T. Shipman, J. L. Neill, G. G. Brown, R. D. Suenram, L. Kang, W. Caminati, B. H. Pate, Interplay of Phenol and Isopropyl Isomerism in Propofol from Broadband Chirped-Pulse Microwave Spectroscopy, *Journal of the American Chemical Society* **132(38)** (2010) 13417–24.
 168. T. Kojima, Potential Barrier of Phenol from its Microwave Spectrum, *Journal of the Physical Society of Japan* **15(2)** (1960) 284–7.
 169. L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, G. L. Carlson, W. G. Fateley, Torsional barriers in para-substituted phenols from ab initio molecular orbital theory and far infrared spectroscopy, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **(6)** (1972) 308.
 170. N. W. Larsen, F. M. Nicolaisen, Far-infrared gas spectra of phenol, 4-fluorophenol, thiophenol and some deuterated species: barrier to internal rotation, *Journal of Molecular Structure* **22(1)** (1974) 29–43.
 171. A. R. Conrad, N. Z. Barefoot, M. J. Tubergen, Rotational spectra of o-, m-, and p-cyanophenol and internal rotation of p-cyanophenol, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12(29)** (2010) 8350.
 172. N. W. Larsen, Microwave spectra and internal rotation of 4-fluorophenol, 4-chlorophenol and 4-bromophenol, *Journal of Molecular Structure* **144(1-2)** (1986) 83–99.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Jens-Uwe Grabow bin ich sehr dankbar für seine uneingeschränkte Unterstützung inklusive vieler wertvoller Diskussionen über Mikrowellenspektroskopie sowie theoretischer Betrachtungen, aktuelles Weltgeschehen und die allgemeine Sprachwissenschaft. Die Freiheit in der Themenwahl und bei der Durchführung der Studien habe ich sehr genossen. Neben der Möglichkeit viele verschiedenen Tätigkeiten und Techniken im Arbeitskreis zu erlernen wurden mir die Teilnahme an verschiedenen Auslandsaufenthalten und vielen (inter)nationalen Konferenzen, dankenswerterweise ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. Franz Renz danke ich herzlich für die rasche und freundliche Zusage, das Zweitgutachten zu übernehmen.

Für die vielfältige Förderung und Unterstützung während der letzten Jahre und für die lehrreichen Übungen, die ich zu seinen Vorlesungen halten durfte sowie für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Jörg August Becker gerne bedanken.

Meinen Dank möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro aussprechen, der mir die Arbeit des Zonta Clubs nähergebracht und mich bei der Bewerbung auf den ausgeschriebenen Preis sehr unterstützt hat.

Bei allen internationalen Wissenschaftler, mit denen ich kooperieren konnte, insbesondere Don McNaughton, Alberto Lesarri, Marcela Tudorie und K. P. Rajappan Nair bedanke ich mich.

Für die enge Zusammenarbeit, den fachliche Austausch, aber auch für die vielfältige Unterstützung besonders in der Zeit des Schreibens möchte ich Dennis Wachsmuth von ganzen Herzen danken. Die unzähligen freundschaftlichen Stunden, im hannöverschen Labor, in Australien oder Frankreich habe ich sehr genossen.

David Dewald möchte ich herzlich für die gemeinsame und fröhliche Erkundung dieses Fachgebietes und für die musikalisch begleiteten Auslandsaufenthalte danken.

Besonders bin ich Tobias Alznauer, Lukas Alpei und Verena Becker dankbar für die produktive und immer freundliche Teamarbeit sowie der Grill- und Glühweinabende.

Viel gelernt habe ich von den Mitarbeitern der Institutswerkstätten: Wilfried Becker, Peter Mühr, Markus Köhler, Wolfgang Rogge und Jan Kuckuck, die stets hilfsbereit bei technischen Fragen und der Umzüge des Labors waren.

Zum guten Schluss möchte ich mich noch sehr bei meiner ganzen Familie für die so selbstverständliche Unterstützung und uneingeschränkte Zuneigung bedanken.

Lebenslauf von Michaela Katharina Jahn

- 09/2010 – 02/2016 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin** am Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
- 10/2004 – 7/2010 **Studium der Chemie** mit der Diplomarbeit „*Molekülsymmetrie und interne Dynamik: Rotationspektroskopische Untersuchung von 3,4-Dimethylbenzaldehyd*“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jens-Uwe Grabow an der Leibniz Universität Hannover
- 08/1991 – 07/2004 **Schulausbildung** an der Grundschule Dedensen, an der Orientierungsstufe Seelze/Letter und dem Georg-Büchner-Gymnasium Letter

Publikationen

- K. P. R. Nair, M. K. Jahn, A. Lesarri, V. V. Ilyushin, J.-U. Grabow, Six-fold-symmetry internal rotation in toluenes: the low barrier challenge of 2,6- and 3,5-difluorotoluene, *PCCP* 17, **2015**, 26463-26470
- M. K. Jahn, K.P.R. Nair, J.-U. Grabow, P. D. Godfrey, D. McNaughton, P. Écija, E. Méndez, F. J. Basterretxea, F. Castaño, E. J. Cocinero, Conformational Steering in Dicarboxy Acids: The Native Structure of Succinic Acid, *PCCP* 17, **2015**, 19726-19734
- M. K. Jahn, D. A. Dewald, M. Vallejo-López, E. J. Cocinero, A. Lesarri, W. Zou, D. Cremer, J.-U. Grabow, Pseudorotational landscape of seven-membered rings: The most stable chair and twist-boat conformers of ϵ -caprolactone, *Chemistry - A European Journal* 20, **2014**, 14084-14089
- M. K. Jahn, J.-U. Grabow, P. D. Godfrey, D. McNaughton, Substituent steering of dihedral angles around single bonds: the case of succinonitrile, *PCCP* 16, **2014**, 2100-21005
- M. K. Jahn, D. Dewald, M. Vallejo-López, E. Cocinero, A. Lesarri, J.-U. Grabow, Rotational Spectra of Bicyclic Decanes: The Trans Conformation of (–)-Lupinine, *J. Phys. Chem. A* 117(50), **2013**, 13673-13679
- M. Tudorie, I. Kleiner, M. Jahn, J.-U. Grabow, M. Goubet, O. Pirali, Coupled Large Amplitude Motions: A Case Study of the Dimethylbenzaldehyde Isomers, *J. Phys. Chem. A* 117(50), **2013**, 13636-13647
- J. Demaison, M. K. Jahn, E. J. Cocinero, A. Lesarri, J.-U. Grabow, J.-C. Guillemin, H. D. Rudolph, Accurate Semiexperimental Structure of 1,3,4-Oxadiazole by the Mixed Estimation Method, *J. Phys. Chem. A* 117(10), **2013**, 2278–2284
- 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, *Journal of Molecular Spectroscopy* 280, **2012**, 54-60
- L. Evangelisti, A. Lesarri, M. K. Jahn, E. J. Cocinero, W. Caminati, J.-U. Grabow, N-Methyl Inversion and Structure of Six-Membered Heterocyclic Rings: Rotational Spectrum of 1-Methyl-4-piperidone, *J. Phys. Chem. A* 115(34), **2011**, 9545–9551

- D. McNaughton, P. D. Godfrey, M. K. Jahn, D. A. Dewald, J.-U. Grabow, Fourier transform microwave and millimeter wave spectroscopy of quinazoline, quinoxaline, and phthalazine, *J. Chem. Phys.* 134, **2011**, 154305