

Mikrowellenspektrum, Struktur und Hinderungspotential des Dimethylsulfids

Von H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER und W. MAIER

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg/Br.
(Z. Naturforsch. 15 a, 742 [1960]; eingegangen am 1. Juli 1960)

Wir haben das Mikrowellenspektrum des Dimethylsulfids $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ aufgenommen und die Struktur des Moleküls sowie das Hinderungspotential der beiden partiell drehbaren CH_3 -Gruppen bestimmt.

Es wurde ein mit Carcinotrons (CSF) als Strahlungsquellen bestückter Mikrowellen-Spektrograph mit 30-kHz-Stärkeffekt-Modulation benutzt, der den Frequenzbereich von 8 bis 37 GHz lückenlos überstreicht. Zur Frequenzmessung dienten von der Mikrowellen-Frequenzdekade FD 3 (SCHOMANDL) abgeleitete Frequenzmarken (s. auch Abb. 1); die Genauigkeit der in Tab. 1 angegebenen Linienfrequenzen beträgt $\pm 0,05$ MHz.

Zuordnung $J_K - K_+ \rightarrow J'_K - K'_+$	gemessene Frequenz MHz	berechnete Frequenz MHz
$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	$12091,98 \pm 0,05$	12091,59
$2_{02} \rightarrow 2_{11}$	14237,88	14237,33
$1_{11} \rightarrow 2_{02}$	16246,26	16246,65
$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	23527,52	23527,19
$2_{11} \rightarrow 2_{20}$	30807,32	30807,74
$1_{01} \rightarrow 2_{12}$	34963,20	34962,79
$2_{12} \rightarrow 2_{21}$	36274,51	36274,78

Tab. 1. Die zur Strukturbestimmung herangezogenen Absorptionslinien von $(\text{C}^{12}\text{H}_3)_2\text{S}^{32}$ mit $J \leq 2$ im Frequenzbereich bis 37 000 MHz.

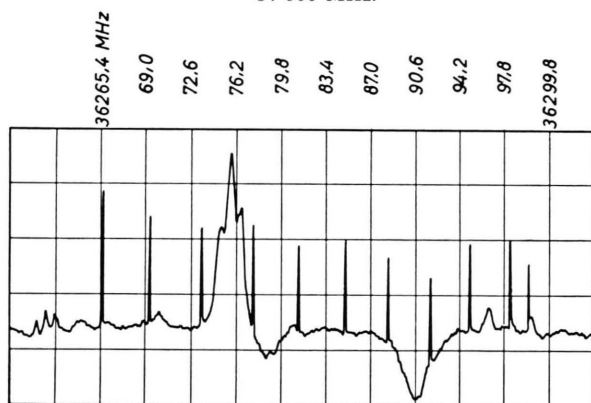


Abb. 1. Linie $2_{12} \rightarrow 2_{21}$ des $(\text{C}^{12}\text{H}_3)_2\text{S}^{32}$ bei 36 274,5 MHz. Triplettaufspaltung. Carcinotron CO 1308, Druck ca. 10^{-2} Torr, STARK-Modulationsfeldstärke 1990 V/cm, Verstärkerzeitkonstante 1 sec, Schreibgeschwindigkeit 70 kHz/sec, Detektor 1 N 53, bezifferte Frequenzmarken in MHz.

Wir haben in dem genannten Frequenzbereich eine große Anzahl von Linien gefunden und davon 29 zu geordnet. Die Modellvorstellung des Moleküls als quasi-starrer, asymmetrischer Kreisel erwies sich als hinreichend genau für diese Zuordnungsaufgabe. Der Einfluß der beiden behindert drehbaren CH_3 -Gruppen bewirkt, daß die beim starren Kreiselmolekül einfachen Rotationslinien in enge, gleichabständige Triplets auf-

spalten, von denen einige getrennt werden konnten. Die Linie bei 36 274,5 MHz zeigt mit $\pm 0,72$ MHz die größte der gefundenen Triplettaufspaltungen (Bild 1). Für die Linien mit nur durch Schultern angedeuteter Aufspaltung war nach theoretischen Überlegungen tatsächlich eine geringere Aufspaltung zu erwarten. Andere Autoren¹ haben bei Molekülen mit zwei behindert drehbaren Gruppen eine aus den genannten Triplets durch Verdopplung eines Tripletpartners hervorgehende Quartettstruktur der Rotationslinien festgestellt. Wir hingegen konnten wegen des recht hohen Hinderungspotentials und der speziellen Struktur des Moleküls nur Triplets beobachten. Deren Intensitätsverhältnisse entsprachen mit 3 : 8 : 3 für Rotationsspezies A und B_x und mit 5 : 8 : 5 für Rotationsspezies B_y und B_z den theoretischen Erwartungen^{1,2}.

Wir haben zur Strukturbestimmung nur Linien bis $J=2$ herangezogen, um die Zentrifugalaufweitung des Moleküls nicht berücksichtigen zu müssen. Die Rotationskonstanten sind: $A=17\,809,39$ MHz, $B=7621,00$ MHz, $C=5717,80$ MHz; der Asymmetrieparameter beträgt $\kappa = -0,6852$. Die Strukturdaten des Moleküls haben wir aus diesen Konstanten unter den folgenden naheliegenden Voraussetzungen bestimmt:

- Die Methylgruppen sind symmetrisch, $\angle \text{HCH}$ ist der Tetraederwinkel.
- Die Symmetrieachse der CH_3 -Gruppe verläuft koaxial mit der SC-Bindung.

Ein etwaiger Knickwinkel zwischen CH_3 -Symmetrieachse und SC-Bindung läßt sich nur durch Hinzunahme von Isotopenmolekülen bestimmen, wie wir es auch planen. Die nach diesen Annahmen noch verbleibenden Strukturdaten ergaben sich zu

$$\angle \text{CSC} = 98^\circ 58',$$

$$\text{Abstand SC} = 1,809 \text{ \AA}, \quad \text{Abstand CH} = 1,083 \text{ \AA}.$$

Die Fehler dieser Bestimmungen wären bei strenger Gültigkeit der Voraussetzungen (a) und (b) sehr klein ($0,5'$ bzw. $0,001 \text{ \AA}$), bei kritischer Würdigung ihrer Gültigkeit (Vergleich mit ähnlich gelagerten Fällen^{1,2}) lassen sie sich abschätzen zu Fehler $\angle \text{CSC}$ ca. $\pm 0,3^\circ$, Fehler Abstand SC ca. $\pm 0,005 \text{ \AA}$, Fehler Abstand CH ca. $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Die Theorie von SWALEN und COSTAIN¹ gestattet die näherungsweise Bestimmung des Hinderungspotentials für die Drehung der CH_3 -Gruppen aus der Triplettaufspaltung der Linien auf dem Wege über die für die verschiedenen Tripletpartner verschiedenen effektiven Rotationskonstanten. Dabei benutzen wir die Tabellen von HERSCHBACH³. Die genannte Theorie liefert das Hinderungspotential zu:

$$V = 730 \pm 30 \text{ cm}^{-1} = 2,09 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol}.$$

Der angegebene Fehler versucht, etwaige Ungenauigkeiten in den Annahmen (a) und (b) bereits zu berücksichtigen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für personelle und sachliche Unterstützung und Herrn Prof. Dr. R. MECKE für die freundliche Überlassung der Hilfsmittel des Instituts.

¹ J. D. SWALEN u. C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **31**, 1562 [1959].

² P. H. KASAI u. R. J. MYERS, J. Chem. Phys. **30**, 1096 [1959].

³ D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

