

Aus den spektroskopisch bestimmten Trägheitsmomenten der vier Molekülisotope lässt sich die vollständige  $r_s$ -Struktur der Ringatome nach der Methode von KRAITCHMAN<sup>15</sup> und COSTAIN<sup>16</sup> nicht bestimmen, da die Atome 3-C und 6-C sehr nahe der *b*-Achse des normalen Pyridazins angeordnet sind. Nach den Formeln für die  $r_s$ -Struktur würde sich sogar ein imaginärer Wert für diesen Abstand ergeben.

Die verlässlich bestimmmbaren  $r_s$ -Koordinaten im Pyridazinring sind

$$\begin{aligned} 4\text{-C} & \left| \begin{array}{l} |a| = 1,2277 \text{ \AA}, \\ |b| = 0,6877 \text{ \AA}, \end{array} \right. \\ 3\text{-C} & \left| \begin{array}{l} |b| = 1,3212 \text{ \AA}, \\ 4\text{-C} \quad |b| = 1,1830 \text{ \AA}, \\ 2\text{-N} \quad |b| = 0,6650 \text{ \AA}. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Hieraus ergeben sich die Bindungslängen:

$$\begin{aligned} 4\text{-C} - 5\text{-C} & : 1,375 \text{ \AA}, \\ 1\text{-N} - 2\text{-N} & : 1,330 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Der ermittelte Abstand 4-C – 5-C des Pyridazins fällt, verglichen mit den C – C-Abständen im Benzol<sup>17</sup> (1,397 Å), berechnet aus dem RAMAN-Spektrum, oder den ebenfalls mit der Methode von KRAITCHMAN und COSTAIN ermittelten C – C-Abständen im Pyridin<sup>18</sup> (1,392 Å und 1,394 Å) klein aus.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für finanzielle Hilfe.

<sup>15</sup> J. KRAITCHMAN, Amer. J. Phys. **21**, 17 [1953].

<sup>16</sup> C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].

<sup>17</sup> B. P. STOICHEFF, J. Chem. Phys. **21**, 1410 [1953]; Canad. J. Physics **32**, 339 [1954].

<sup>18</sup> B. BAK u. G. SØRENSEN, Congress of Molecular Spectroscopy, Copenhagen 1965.

## Zum Mikrowellenspektrum des Isobutyronitrils

G. E. HERBERICH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 543–545 [1967]; eingegangen am 10. Dezember 1966)

The microwave spectrum of isobutyronitrile has been investigated in the region from 5–30 GHz. A and C type transitions have been observed. No splittings due to internal rotation of the methyl groups could be detected and a lower bound of 2.6 kcal/mole for the barrier height is established. Values for the rotational constants are

$$7.940\ 95 \pm 0.000\ 04, \quad 3.968\ 039 \pm 0.000\ 010 \quad \text{and} \quad 2.901\ 030 \pm 0.000\ 010 \text{ GHz}.$$

The nuclear quadrupole coupling constants are

$$\chi_{aa} = -3.90_5 \pm 0.01_0 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = 2.07_7 \pm 0.02 \text{ MHz} \quad \text{and} \quad \chi_{cc} = 1.82_8 \pm 0.01_7 \text{ MHz}.$$

Das Rotationsspektrum des Isobutyronitrils<sup>1</sup> wurde im Bereich von 5 bis 30 GHz mit einem 32 kHz-STARK-Effekt-Spektrographen<sup>2</sup> untersucht. In dieser Arbeit wird über Analyse und Zuordnung des Rotationsspektrums zum Schwingungsgrundzustand des Moleküls berichtet.

Das Isobutyronitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ , besitzt zwei geminale Methylgruppen. Wenn ein solches Methylgruppenpaar an ein  $\text{sp}^3$ -C-Atom gebunden ist, erwartet man ein sehr hohes Hinderungspotential für die Torsion der Methylgruppen. Das Rotationsspektrum ist dann das eines starren Kreisels oder das

eines zentrifugalverzerrten Kreisels. Bekannte Beispiele für dieses Verhalten bieten Propan<sup>3</sup>, 2-Chlorpropan<sup>4</sup> und 2-Brompropan<sup>5</sup>. Das Isobutyronitril schließt sich der allgemeinen Regel an. Man beobachtet ein Spektrum mit merklicher Zentrifugalaufweitung. Die Linien zeigen Kernquadrupolhyperfeinstruktur, die vom  $\text{N}^{14}$  der Nitrilgruppe herrührt. Mit den Strukturdaten des Propans<sup>3</sup> und des Acetonitrils<sup>6,7</sup> lassen sich die Lage des Trägheitstensors und des Dipolmoments im Molekül abschätzen. Man erwartet ein A-Spektrum und daneben ein etwa zwanzigmal schwächeres C-Spektrum. Tatsächlich wurde ein star-

<sup>1</sup> Isobutyronitril purum, Fluka AG, Buchs SG, Schweiz.

<sup>2</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

<sup>3</sup> D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **33**, 1514 [1960].

<sup>4</sup> F. L. TOBIASON u. R. H. SCHWENDEMAN, J. Chem. Phys. **40**, 1014 [1964].

<sup>5</sup> R. H. SCHWENDEMAN u. F. L. TOBIASON, J. Chem. Phys. **43**, 201 [1965].

<sup>6</sup> R. TRAMBARULO u. W. GORDY, Phys. Rev. **79**, 224 A [1950].

<sup>7</sup> C. C. COSTAIN, J. Chem. Phys. **29**, 864 [1958].



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

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

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

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

$J' K'_{-1} K'_{+1}$	Übergang		$F'$	$F''$	$v_{\text{gem.}}$ GHz	$v_{\text{korr.}}$ GHz	$v_{\text{ber.}}$ GHz
	$J'' K''_{-1} K''_{+1}$						
1	0,1	0,0,0	2	1	6,869351	6,869153	6,869348
				1	6,868170		6,868177
				0	6,871115		6,871106
2	1,2	1,1,1	3	2	12,671406	12,671181	12,671416
				2	12,670216		12,670205
				1	12,672670		12,672677
				2	12,670850		12,670828
				1	12,671123		12,671118
2	1,1	1,0,0	3	2	14,805463	14,805233	14,805474
				2	14,804258		14,804257
				1	14,806676		14,806667
				2	14,804803		14,804805
				1	14,80531 <sup>a</sup>		14,805296
3	0,3	0,2,0	4	3	19,892607 <sup>a</sup>	19,892572	19,892606
			3	2			19,892606
				2	19,892356		19,892355
				3	19,891377		19,891386
				2	19,894253		19,894253
3	2,2	2,1,1	4	3	20,607390	20,607120	20,607399
			3	3			20,607399
				3	20,606151		20,606144
				2			20,606144
				2	20,608098		20,608096
14	5,9	5,10,10	15	15	8,293708 <sup>a</sup>	8,293668	8,293715
			13	13			8,293706
			14	14	8,293588 <sup>a</sup>		8,293584

Tab. 1. Kernquadrupolhyperfeinstruktur einiger Übergänge. Gemessene Frequenzen  $v_{\text{gem.}}$ , ungestörte Frequenzen  $v_{\text{korr.}}$ , aus den Kernquadrupolkopplungskonstanten berechnete Feinstrukturkomponenten  $v_{\text{ber.}}$ . Die mit <sup>a</sup> bezeichneten Linien wurden bei der Anpassung nicht verwendet.

Nr.	Übergang				$v_{\text{korr}}$ GHz	$v_r$ GHz
	$J'$	$K'_{-1} K'_{+1}$	$J''$	$K''_{-1} K''_{+1}$		
(1)	1	0,1	0	0,0	6,86915	6,86907
(2)	1	1,0	0	0,0	11,90908	11,90899
(3)	2	1,2	1	1,1	12,67118	12,67113
(4)	2	0,2	1	0,1	13,55072	13,55061
(5)	2	1,1	1	1,0	14,80523	14,80515
(6)	2	2,1	2	1,1	11,91870	11,91874
(7)	3	2,1	2	2,0	21,32172	21,32192
(8)	3	0,3	2	0,2	19,89257	19,89249
(9)	3	2,2	2	2,1	20,60712	20,60721
(10)	3	1,2	3	1,3	6,38117	6,38107
(11)	4	1,3	4	1,4	10,52580	10,52584
(12)	4	2,2	3	2,1	28,93247	28,93322
(13)	4	0,4	3	0,3	25,87042	25,87042
(14)	4	1,3	3	1,2	29,16658	29,16667
(15)	4	1,4	3	1,3	25,02193	25,02190
(16)	5	1,4	5	1,5	15,44852	15,44894
(17)	6	2,4	6	2,5	9,03990	9,03991
(18)	8	3,5	8	3,6	6,62996	6,62971
(19)	9	3,6	9	3,7	10,97600	10,97624
(20)	9	2,7	9	2,8	25,54341	25,54544
(21)	11	4,7	11	4,8	7,62506	7,62509
(22)	14	5,9	14	5,10	8,29367	8,29412

Tab. 2. Ungestörte Frequenzen der Übergänge  $v_{\text{korr.}}$ . Die Übergänge (1) bis (11) wurden zur Anpassung der Rotationskonstanten verwendet. Aus den ermittelten Rotationskonstanten berechnete Frequenzen des starren Moleküls  $v_r$ .

$$\begin{aligned} \text{Rotationskonstanten:} \\ A &= 7,940954 \pm 0,000037 \text{ GHz}, \\ B &= 3,968039 \pm 0,000010 \text{ GHz}, \\ C &= 2,901030 \pm 0,000010 \text{ GHz}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kernquadrupolkopplungskonstanten:} \\ \chi_{aa} &= -3,905 \pm 0,010 \text{ MHz}, \\ (\chi_{bb} - \chi_{cc}) &= 0,25 \pm 0,04 \text{ MHz}, \\ \chi_{bb} &= 2,077 \pm 0,020 \text{ MHz}, \\ \chi_{cc} &= 1,828 \pm 0,017 \text{ MHz}. \end{aligned}$$

Tab. 3. Spektroskopische Konstanten des Isobutyronitrils.

kes A-Spektrum gefunden, dessen R-Zweiglinien sehr zahlreiche Schwingungssatelliten besitzen. Nach dessen Analyse wurden auch einige C-Linien identifiziert. Tab. 1 gibt die Kernquadrupolhyperfeinstruktur einiger Linien, die zur Bestimmung der Kernquadrupolkopplungskonstanten dienten. Tab. 2 enthält die ungestörten Frequenzen der wichtigsten zugeordneten Übergänge. Darüber hinaus wurden noch einige weitere R-Zweiglinien und mehr als 30 Q-Zweiglinien mit  $J$ -Werten bis 57 roh gemessen und zugeordnet. Aus den Linien (1) bis (11) der Tab. 2 wurden die Rotationskonstanten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die spektro-

skopischen Konstanten des Moleküls sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Genauigkeit der Anpassung wird durch den Einfluß der Zentrifugalaufweitung beeinträchtigt. Davon überzeugt man sich, indem man ( $B + C$ ) aus einzelnen Linien bzw. Linienpaaren berechnet; die so erhaltenen Werte fallen systematisch mit steigendem  $J$ :

$$\begin{aligned} B+C &= 6,869\,153 \text{ GHz aus Linie (1)}; \\ &= 6,869\,103 \text{ GHz aus (3) und (5)}; \\ &= 6,869\,048 \text{ GHz aus (7) und (8)}; \\ &= 6,869\,040 \text{ GHz aus (9)}. \end{aligned}$$

Eine Aufspaltung der Linien auf Grund der Torsion der Methylgruppen wurde nicht beobachtet. Die gute Auflösung der Hyperfeinstruktur von Linie (22) in Tab. 2 wurde zur Abschätzung einer groben unteren Schranke für die Höhe der Barriere  $V_3$  verwendet. Die berechnete Kernquadrupolaufspaltung von 126 kHz stimmt vorzüglich mit der gemessenen von 120 kHz überein. Ein Potential  $V_3 = 2,6$  kcal/Mol hätte, wenn man in der üblichen Störungsrechnung der Triplettähnlichkeit<sup>8</sup> nur die Störglieder zweiter Ordnung berücksichtigt, eine Aufspaltung von etwa 80 kHz zwischen den äußeren Triplettkomponenten bewirkt. Die Kernquadrupolhyperfeinstrukturkomponenten müßten sich dann so stark überlappen, daß die beobachtete Aufspaltung deutlich von der nur aus der Kernquadrupolkopplung berechneten abwiche. Man darf also annehmen, daß  $V_3 > 2,6$  kcal/Mol.

Die Struktur des Isobutyronitrils ist durch 17 Parameter definiert, wenn man eine Symmetrieebene (die *ac*-Ebene des Hauptachsensystems) als gegeben ansieht. Nimmt man auch noch  $C_{3v}$ -Symmetrie für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen an, so bleiben elf Parameter, zu deren Bestimmung die Spektren von mindestens vier isotopen Spezies notwendig sind. Bisherige Bemühungen, die  $\text{C}^{13}$ -Spezies in natürlicher Konzentration zu finden, waren erfolglos.

<sup>8</sup> Methode und Originalliteratur: D. SUTTER, H. DREIZLER u. H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. **20a**, 1676 [1965].

<sup>9</sup> J. K. BRAGG u. S. GOLDEN, Phys. Rev. **75**, 735 [1949].

<sup>10</sup> G. W. KING, R. M. HAIDER u. P. C. CROSS, J. Chem. Phys. **11**, 27 [1943].

## Anhang

Die Kernquadrupolkopplung wird durch Störungsrechnung 1. Ordnung nach BRAGG und GOLDEN<sup>9</sup> berücksichtigt. Unter Verwendung der Darstellung  $I'$  für den starren Kreisel<sup>10</sup> läßt sich die Störerenergie auf folgende Form bringen:

$$E_Q = f(I, J, F) \left\{ \chi_{aa} \left( \frac{3 \langle P_z^2 \rangle}{J(J+1)} - 1 \right) - (\chi_{bb} - \chi_{cc}) \frac{E'}{J(J+1)} \right\}, \quad (1)$$

$$\langle P_z^2 \rangle = E(b) - b E'; \quad E' \equiv \partial E(b) / \partial b. \quad (2)$$

Darin bedeutet  $b$  den Wangschen Asymmetrieparameter, und  $E(b)$  ist der Energiedifferenzwert des reduzierten Kreisels<sup>11</sup>. Der Zusammenhang von Gl. (1) mit dem entsprechenden symmetrischen Grenzfall<sup>12</sup> ist offenkundig. Ein Rechenprogramm in Fortran IV wurde geschrieben, welches das Spektrum eines starren Kreisels einschließlich der Kernquadrupolhyperfeinstruktur berechnet. Die darin verwendete Methode der Berechnung der Größen  $\langle P_z^2 \rangle$  und  $E'$  wurde früher genau angegeben<sup>13</sup>. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß man die CASIMIR-Funktion  $f(I, J, F)$ <sup>12</sup> zweckmäßig für jedes Hyperfeinstrukturniveau als Funktion von  $J$  schreiben kann. In der Praxis sind am häufigsten Kerne mit  $I=1$  (z. B. N<sup>14</sup>) und  $I=3/2$  (z. B. Cl<sup>35</sup> und Cl<sup>37</sup>). Für diese beiden wichtigsten Fälle seien die entsprechenden Ausdrücke hier angeführt:

$$\begin{aligned} I=1 \quad F=J+1, \quad f &= J/(8J+12), \\ F=J, \quad f &= -0,25, \\ F=J-1, \quad f &= (J+1)/(8J-4); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I=3/2 \quad F=J+3/2, \quad f &= J/(8J+12), \\ F=J+1/2, \quad f &= -(J+3)/(8J+12), \\ F=J-1/2, \quad f &= -(J-2)/(8J-4), \\ F=J-3/2, \quad f &= (J+1)/(8J-4). \end{aligned}$$

Übrigens ist diese Entwicklung für  $F=J+I$  und  $F=J-I$  unabhängig von  $I$ .

Den Kollegen der Freiburger Mikrowellenspektroskopischen Gruppe, insbesondere den Dozenten, Herrn Dr. H. D. RUDOLPH und Herrn Dr. H. DREIZLER, danke ich für die Möglichkeit, mit ihnen arbeiten zu können. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Arbeit durch ein Stipendium ermöglicht.

<sup>11</sup> H. C. ALLEN JR. u. P. C. CROSS, Molecular Vibrators, John Wiley & Sons, Inc., New York 1963, S. 24, 30, 44.

<sup>12</sup> C. H. TOWNS u. A. L. SHAWLOW, Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1955, S. 154, 499.

<sup>13</sup> G. E. HERBERICH, R. H. JACKSON u. D. J. MILLER, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 336.