

# Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation, Dipolmoment und Quadrupolkopplungskonstanten des N-Methylpyrrols<sup>1</sup>

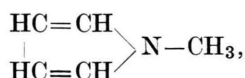
W. ARNOLD, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 301–306 [1968]; eingegangen am 18. Oktober 1967)

Das Mikrowellenspektrum des N-Methylpyrrols und des D<sub>3</sub>-N-Methylpyrrols wurde untersucht, um das niedrige Hinderungspotential der internen Rotation der Methylgruppe zu bestimmen. Mit dem Spektrum sind jeweils zwei unterschiedliche Sätze von Potentialparametern  $V_6$  und  $V_{12}$  verträglich. Ferner wurden das Dipolmoment und die Quadrupolkopplungskonstanten bestimmt.

Das N-Methylpyrrol



im folgenden NMP genannt, kann man sich modellmäßig zusammengesetzt denken aus zwei in sich starren Teilen, dem Ringsystem, dessen 5 Atome im Grundschwingungszustand in einer Ebene liegen, und dem Methylkreis mit den üblichen Valenzwinkeln am Kohlenstoff, die aus der Tetraederstruktur des Kohlenstoffs im  $\text{sp}^3$ -Zustand folgen. Die H-Atome des Ringes liegen in dessen Ebene.

Chemische Gesichtspunkte weisen darauf hin, daß das heterozyklische Pyrrol aromatischen Charakter besitzt. Die Aromatizität des Moleküls ist im Einklang mit der Hückelschen „ $4n+2$ “-Regel: 2  $\pi$ -Elektronen des Heteroatoms Stickstoff sind verfügbar, um mit den 4  $\pi$ -Elektronen der C-Atome ein delokalisiertes Elektronensextett zu bilden. Dieses Modell fordert die Planarität aller Atome des Pyrrols, was BAK et al.<sup>2</sup> durch Mikrowellenuntersuchungen bestätigen konnten. Danach ist auch für NMP ein ebenes Skelett zu erwarten, in dem die Symmetrieachse des Methylkreisels mit der  $\text{C}_{2v}$ -Achse des Ringes zusammenfällt. Diese Struktur bedingt dann ein sechszähliges, vermutlich niedriges Hinderungspotential für die interne Rotation des Methylkreisels.

Die hier durchgeführten Untersuchungen dienten in erster Linie der Bestimmung des Hinderungs-

potentials, nicht einer Strukturbestimmung. Doch die Interpretation des Spektrums bewies, daß das Skelett planar ist. Die sonstigen Strukturdaten des Ringes wurden vom Pyrrol übernommen.

## Theorie

Die Theorie der internen Rotation eines symmetrischen Kreisels in einem niedrigen sechszähligen Hinderungspotential ist bereits mehrfach beschrieben<sup>3, 4, 5, 6, 7</sup> und auf mehrere Moleküle angewandt worden<sup>4, 5, 8</sup>. Darüber hinaus gab ihr PETER<sup>9</sup> eine speziell beim NMP anwendbare Form.

Der für das NMP-Molekül mit ebenem Skelett gültige Hamilton-Operator, dessen Invarianzgruppe  $D_{6h}$  ist, lautet:

$$H = A_{\text{eff}} P_a^2 + B P_b^2 + C P_c^2 + F p^2 - 2 A_{\text{eff}} p P_a + V(x). \quad (1)$$

Es bedeuten:

- $P_g$  Komponenten des Gesamtdrehimpulses bezogen auf die Hauptträgheitsachsen  $g = a, b, c$ ;
- $p$  Gesamtdrehimpuls des  $\text{CH}_3$ -Teilkreisels bezogen auf die interne Rotationsachse;
- $I_g$   $g = a, b, c$  Hauptträgheitsmomente des Moleküls bei eingefrorener interner Rotation;
- $I_\alpha$  Trägheitsmoment des  $\text{CH}_3$ -Teilkreisels bezogen auf seine Achse (kollinear mit  $a$ -Achse);
- $I_a - I_\alpha$  „effektives“  $a$ -Trägheitsmoment, d. h.  $a$ -Trägheitsmoment des Rumpfes allein;
- $A_{\text{eff}} = h/8\pi^2(I_a - I_\alpha)$  „effektive“ Rotationskonstante;
- $B = h/8\pi^2 I_b$ ,  $C = h/8\pi^2 I_c$  Rotationskonstanten;
- $F = \frac{h I_\alpha}{8\pi^2(I_a - I_\alpha) I_\alpha}$  „reduzierte“ Rotationskonstante für die interne Rotation.

<sup>1</sup> Teil der Dissertation von W. ARNOLD, Freiburg (i. Br.) 1967.

<sup>2</sup> B. BAK, D. CHRISTENSEN, L. HANSEN u. J. RASTRUP-ANDERSEN, J. Chem. Phys. **24**, 720 [1956].

<sup>3</sup> E. B. WILSON jr., C. C. LIN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **23**, 136 [1955].

<sup>4</sup> E. TANNENBAUM, R. J. MYERS u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **25**, 42 [1956].

<sup>5</sup> R. E. NAYLOR u. E. B. WILSON jr., J. Chem. Phys. **26**, 1057 [1957].

<sup>6</sup> C. C. LIN u. J. D. SWALEN, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 [1959].

<sup>7</sup> D. R. HERSCHBACH, J. Chem. Phys. **31**, 91 [1959].

<sup>8</sup> H. D. RUDOLPH u. H. SEILER, Z. Naturforsch. **20a**, 1682 [1965].

<sup>9</sup> R. PETER, noch unveröffentlicht.



$V(\alpha)$  ist periodisch in  $\alpha$ , dem Drehwinkel des Kreisels um seine Symmetrieachse, und läßt sich im Falle eines sechszähligen Potentials in die sicher konvergente Reihe

$$V(\alpha) = (V_6/2)(1 - \cos 6\alpha) + (V_{12}/2)(1 - \cos 12\alpha) + \dots \quad (2)$$

entwickeln.

Die Art des hier vorliegenden Problems legt es nahe<sup>6</sup>, von einer Darstellung des Hamilton-Operators (1) in der allerdings noch nicht bezüglich  $D_{6h}$  symmetrisierten Basis  $|JKMm\rangle = S_{JKM} e^{im\alpha}$  auszugehen. Die  $S_{JKM}$  sind die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels, die  $e^{im\alpha}$  sind die Eigenfunktionen des freien Rotators mit fester Achse,  $m$  die zugehörige Drehimpulsquantenzahl. Eine weitestmögliche Faktorisierung der Matrix des Hamilton-Operators gelingt dann durch Transformation auf die bezüglich  $D_{6h}$  symmetrisierten Funktionen (3), (4) und (5), die jeweils eine irreduzible Basis bilden<sup>9</sup>

für  $m = 0$

$$S_{J|K|\gamma M}, \quad \gamma = 0, 1 \quad (\text{die Eigenfunktion des symmetrischen Kreisels in der Wang-Basis}), \quad (3)$$

für  $m \neq 3k, k = 0, 1, 2, \dots$

$$S_{J|K|\gamma M} e^{im\alpha} \quad \text{und} \quad S_{J|K|\gamma M} e^{-im\alpha}, \quad (4)$$

Zu Gl. (3) für  $m = 0$ :

	$(J + \gamma)$ ger.	$(J + \gamma)$ ung.
$K$ ger.	$A_e$	$B_{ze}$
$K$ ung.	$B_{ye}$	$B_{xe}$

Zu Gl. (4) für  $|m| \neq 3k, k = 1, 2, \dots$ :

	$m$ ger.	$m$ ung.
$K$ ger.	$E_{1e}$	$E_{1o}$
$K$ ung.	$E_{2e}$	$E_{2o}$

Zu Gl. (5) für  $|m| = 3k, m \neq 0, k = 1, 2, \dots$ :

		$m$ ung.		$m$ ger.	
		$J$ ger.	$J$ ung.	$J$ ger.	$J$ ung.
$K$ ger.	$\delta = 0$	$A_o$	$B_{zo}$	$A_e$	$B_{ze}$
	$\delta = 1$	$B_{zo}$	$A_o$	$B_{ze}$	$A_e$
$K$ ung.	$\delta = 0$	$B_{xo}$	$B_{yo}$	$B_{xe}$	$B_{ye}$
	$\delta = 1$	$B_{yo}$	$B_{xo}$	$B_{ye}$	$B_{xe}$

Tab. 1. Zuordnung der Funktionen (3), (4) und (5) zu den Spezies von  $D_{6h}$ .

für  $m = 3k$ , aber  $m \neq 0$

$$S_{J|K|\gamma M|m|\delta} = 2^{-1/2} S_{J|K|\gamma M} \cdot (e^{im\alpha} + (-1)^{K+\gamma+\delta} e^{-im\alpha}). \quad (5)$$

Tab. 1 gibt die Zuordnung dieser Basisfunktionen zu den Spezies von  $D_{6h}$  an und läßt die Möglichkeiten der Faktorisierung erkennen.

## Spektrum

Die Spektren des NMP und des an der Methylgruppe vollständig deuterierten NMP,  $D_3$ -NMP, wurden in dem Frequenzbereich von 6 bis 37,5 GHz mit einem 32-kHz-Stark-Effekt-modulierten Mikrowellenspektrographen bei einer Temperatur von  $-60^\circ\text{C}$  untersucht. Die gemessenen Linien sind in Tab. 2 und Tab. 3 wiedergegeben.

Die Spektren weisen zwei Merkmale auf, die für eine interne Rotation in einem *niedrigen* sechszähligen Hinderungspotential charakteristisch sind: 1. Eine Häufung der Linien mit linearem Stark-Effekt an „Bandenköpfen“ mit der Frequenz  $(J+1)(B+C)$ . 2. Das Teilspektrum  $m=0$ , das praktisch exakt durch das Spektrum eines starren Rotators wiedergegeben werden kann, was man erkennt, wenn man den Energieausdruck (1) für  $m=0$  spezialisiert, führt auf die Rotationskonstante  $A_{\text{eff}} = 9164,64$  MHz bei NMP beziehungsweise  $9120,70$  MHz bei  $D_3$ -NMP. Die Übereinstimmung dieser beiden Werte miteinander und mit der Rotationskonstanten  $A = 9130,52$  MHz des Pyrrols (bis auf unterschiedliche Nullpunktsschwingungsbeiträge) ist ein wesentlicher Hinweis auf ein sehr niedriges Hinderungspotential. Bei *freier* interner Rotation wären die Rotationskonstanten  $A$  des Molekülumpfes und  $A_{\text{eff}}$  des Moleküls im Torsionsgrundzustand einander gleich.

Die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Rotationslinien im Torsionsgrundzustand lassen sich nur erklären, wenn man einen Einfluß der Spinstatistik auf die Intensitäten berücksichtigt. Dazu muß die Methylachse in der  $a$ -Achse des Moleküls liegen, und der zunächst ebenfalls erwogene Fall einer abgelenkten Methylachse in dem ein allgemeinerer als der Operator (1) gilt, scheidet aus. Nur im ersten Fall nämlich gibt es eine Symmetrietransformation,  $C_{2a}$ , die auf den Rotationsanteil der Eigenfunktionen wirkt und gleichzeitig die beiden Paare äquivalenter Ringwasserstoffe austauscht.

$J_{K-K+} \rightarrow J'_{K'-K'}$	$\nu_{\text{exp}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz]
0 <sub>00</sub> — 1 <sub>01</sub>	6 126,84	6 126,84
1 <sub>11</sub> — 2 <sub>12</sub>	11 260,62	11 260,72
1 <sub>01</sub> — 2 <sub>02</sub>	12 133,16	12 133,11
1 <sub>10</sub> — 2 <sub>11</sub>	13 246,66	13 246,66
2 <sub>12</sub> — 3 <sub>13</sub>	16 819,83	16 819,79
2 <sub>02</sub> — 3 <sub>03</sub>	17 909,57	17 909,56
2 <sub>21</sub> — 3 <sub>22</sub>	18 380,06	18 380,54
2 <sub>20</sub> — 3 <sub>21</sub>	18 851,52	18 851,51
2 <sub>11</sub> — 3 <sub>12</sub>	19 789,36	19 789,49
3 <sub>13</sub> — 4 <sub>14</sub>	22 305,57	22 305,55
3 <sub>03</sub> — 4 <sub>04</sub>	23 395,21	23 395,21
3 <sub>22</sub> — 4 <sub>23</sub>	24 413,24	24 413,26
3 <sub>31</sub> — 4 <sub>32</sub>	24 723,12	24 723,21
3 <sub>30</sub> — 4 <sub>31</sub>	24 778,03	24 778,08
3 <sub>21</sub> — 4 <sub>22</sub>	25 524,89	25 524,91
3 <sub>12</sub> — 4 <sub>13</sub>	26 222,56	26 222,48
4 <sub>14</sub> — 5 <sub>15</sub>	27 711,46	27 711,50
4 <sub>04</sub> — 5 <sub>05</sub>	28 621,99	28 621,99
4 <sub>23</sub> — 5 <sub>24</sub>	30 366,53	30 366,59
4 <sub>41</sub> — 5 <sub>42</sub>	30 906,10	30 906,19
4 <sub>40</sub> — 5 <sub>41</sub>	30 960,62	30 960,62
4 <sub>31</sub> — 5 <sub>32</sub>	31 148,66	31 148,88
5 <sub>15</sub> — 6 <sub>16</sub>	33 041,75	33 041,84
5 <sub>05</sub> — 6 <sub>06</sub>	33 698,73	33 698,78
5 <sub>24</sub> — 6 <sub>25</sub>	36 223,86	36 223,94
5 <sub>41</sub> — 6 <sub>42</sub>	37 184,99	37 184,94
5 <sub>33</sub> — 6 <sub>34</sub>	37 197,80	37 197,81
7 <sub>16</sub> — 7 <sub>17</sub>	26 054,02	26 055,49
8 <sub>17</sub> — 8 <sub>18</sub>	32 178,76	32 178,56
9 <sub>27</sub> — 9 <sub>28</sub>	21 766,17	21 766,23
10 <sub>28</sub> — 10 <sub>29</sub>	28 243,38	28 243,88
11 <sub>29</sub> — 11 <sub>2,10</sub>	35 053,77	35 054,97

Tab. 2. a) Vermessene Rotationsübergänge des NMP im Grundzustand der internen Rotation ( $m = 0$ ). Rotationskonstanten s. Tab. 4.

$J_{K-K+} \rightarrow J'_{K'-K'}$	$\nu_{\text{exp}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz]
1 <sub>11</sub> — 2 <sub>12</sub>	10 135,30	10 135,07
1 <sub>01</sub> — 2 <sub>02</sub>	10 855,39	10 854,45
1 <sub>10</sub> — 2 <sub>11</sub>	11 722,40	11 720,74
2 <sub>12</sub> — 3 <sub>13</sub>	15 158,96	15 158,64
2 <sub>02</sub> — 3 <sub>03</sub>	16 102,80	16 102,12
2 <sub>20</sub> — 3 <sub>21</sub>	16 685,19	16 681,59
2 <sub>11</sub> — 3 <sub>12</sub>	17 528,30	17 532,87
3 <sub>13</sub> — 4 <sub>14</sub>	20 135,36	20 135,20
3 <sub>03</sub> — 4 <sub>04</sub>	21 155,56	21 156,31
3 <sub>12</sub> — 4 <sub>13</sub>	23 284,57	23 281,03
4 <sub>14</sub> — 5 <sub>15</sub>	25 057,59	25 057,88
4 <sub>23</sub> — 5 <sub>24</sub>	27 155,99	27 156,64
4 <sub>32</sub> — 5 <sub>33</sub>	27 531,30	27 530,42
4 <sub>22</sub> — 5 <sub>23</sub>	28 473,80	28 465,70
4 <sub>13</sub> — 5 <sub>14</sub>	28 937,13	28 933,83

Tab. 3. a) Vermessene Rotationsübergänge des D<sub>3</sub>-NMP im Grundzustand der internen Rotation ( $m = 0$ ) Rotationskonstanten s. Tab. 4.

Auf das NMP kann die für das p-Fluortoluol<sup>8</sup> gültige Spinstatistik übertragen werden, da dieses Molekül ebenfalls zwei Paare von äquivalenten Wasserstoffatomen besitzt.

$J \rightarrow J'$	$ m $ bzw. $ m , \delta$	Parität $K$	$\nu_{\text{exp}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz] Potentialparameter Satz I Satz II
1 → 2	1	u	12 195,52	12 198,15 12 198,14
	1	u	12 311,15	12 309,01 12 309,01
	1	g	12 374,89	12 359,72 12 359,73
	2	u	12 224,32	12 224,50 12 224,50
	2	g	12 273,53	12 271,09 12 271,10
	2	u	12 284,91	12 282,66 12 282,66
	3 <sup>-</sup>	u	11 278,29	11 273,10 11 273,10
	3 <sup>+</sup>	u		11 273,25 11 273,26
	3 <sup>+</sup>	g	11 877,48	11 874,63 11 874,73
	3 <sup>-</sup>	g	12 179,61	12 184,61 12 184,60
	3 <sup>-</sup>	u	13 227,47	13 234,13 13 234,13
	3 <sup>+</sup>	u		13 234,27 13 234,27
2 → 3	6 <sup>-</sup>	u	11 555,13	11 561,89 11 561,87
	6 <sup>+</sup>	u	11 559,60	11 568,60 11 568,58
	6 <sup>+</sup>	u	12 930,89	12 938,77 12 938,78
	6 <sup>-</sup>	u	12 937,49	12 945,49 12 945,52
	3 <sup>-</sup>	u	16 724,68	16 716,71 16 716,75
	3 <sup>+</sup>	u	16 863,09	16 867,59 16 867,60
	3 <sup>+</sup>	g	17 134,95	17 131,22 17 131,42
	3 <sup>-</sup>	g	18 098,76	18 106,45 18 106,44
	3 <sup>-</sup>	g	18 648,11	18 655,03 18 655,05
	3 <sup>+</sup>	u	19 577,28	19 572,11 19 572,17
	3 <sup>+</sup>	g	19 637,27	19 629,47 19 629,27
	3 <sup>-</sup>	u	19 795,73	19 805,98 19 805,97
3 → 4	6 <sup>+</sup>	u	17 329,89	17 344,75 17 345,34
	6 <sup>-</sup>	u	17 359,17	17 360,25 17 360,82
	6 <sup>-</sup>	u	19 397,94	19 410,87 19 410,33
	6 <sup>+</sup>	u	19 419,14	19 426,01 19 425,40
	3 <sup>-</sup>	u	22 034,34	22 022,44 22 022,74
	3 <sup>+</sup>	g	22 202,83	22 194,67 22 195,53
	3 <sup>+</sup>	u	22 409,29	22 414,70 22 414,66
	3 <sup>-</sup>	g	23 825,74	23 834,39 22 834,26
	3 <sup>-</sup>	g	24 257,94	24 247,55 24 247,73
	3 <sup>-</sup>	u	25 034,92	25 029,42 25 029,11
	3 <sup>-</sup>	g	25 114,44	25 124,66 25 124,77
	3 <sup>+</sup>	u	25 489,06	25 478,48 25 479,54
	3 <sup>+</sup>	u	25 497,87	25 495,84 25 494,79
	3 <sup>-</sup>	u	26 305,77	26 318,29 26 318,28
	3 <sup>+</sup>	g	26 557,67	26 546,83 26 546,18

Tab. 2. b) Vermessene Rotationsübergänge des NMP in angeregten Zuständen der internen Rotation ( $m \neq 0$ ). Wir unterscheiden gruppentheoretisch 2 Sorten von Übergängen: 1.  $m \neq 0, \neq 3k, J \rightarrow J'$ , weitere Kennzeichnung durch  $|m|$  (sehr gut genäherte Quantenzahl), Parität  $K$  (streng gültig), 2.  $|m| = 3k, J \rightarrow J'$ , weitere Kennzeichnung durch  $|m|$  (sehr gut genäherte Quantenzahl),  $\delta$  (streng gültig), Parität  $K$  (streng gültig). —  $|m|^{+}$  heißt  $|m|$ ,  $\delta = 0$ ;  $|m|^{-}$  heißt  $|m|$ ,  $\delta = 1$ .

### Bestimmung der Potentialterme $V_6$ und $V_{12}$

Die Rotationskonstanten  $A_{\text{eff}}$ ,  $B$  und  $C$  in  $H$ , Gl. (1), lassen sich am besten aus dem Rotationspektrum des Torsionsgrundzustandes  $m = 0$  bestimmen, das bei hinreichend niedrigem Hinderungspotential praktisch exakt durch das eines „effektiven“ starren Kreisels gegeben ist. Die Spektren der angeregten Torsionszustände  $m = 3$  und  $m = 6$  bestimmen im wesentlichen die Potentialterme  $V_6$  und  $V_{12}$ .

$J \rightarrow J'$	$ m $ bzw. $ m , \delta$	Pari- tät $K$	$\nu_{\text{exp}}$ [MHz]	$\nu_{\text{ber}}$ [MHz] Potentialparameter	
				Satz I	Satz II
$1 \rightarrow 2$	1	u	10 891,33	10 890,61	10 890,61
	1	u	10 967,23	10 964,99	10 964,99
	2	u	10 908,7	10 907,10	10 907,10
	2	g	10 944,68	10 941,97	10 941,98
	2	u	10 950,9	10 948,49	10 948,50
	3 <sup>-</sup>	u	10 146,30	10 149,68	10 149,87
	3 <sup>+</sup>	u	10 146,30	10 149,84	10 149,72
	3 <sup>+</sup>	g	10 600,70	10 605,08	10 605,15
	3 <sup>-</sup>	g	10 885,06	10 888,11	10 888,11
	3 <sup>+</sup>	u	11 710,16	11 705,77	11 705,74
	3 <sup>-</sup>	u	11 710,16	11 705,92	11 705,90
	3 <sup>-</sup>	g	15 074,70	15 071,55	15 071,62
$2 \rightarrow 3$	3 <sup>+</sup>	g	15 195,36	15 200,08	15 200,14
	3 <sup>+</sup>	u	15 340,10	15 351,86	15 352,01
	3 <sup>+</sup>	u	17 341,12	17 337,87	17 337,89
	3 <sup>+</sup>	g	17 419,10	17 431,16	17 431,01
	3 <sup>+</sup>	u	17 535,97	17 532,91	17 532,86

Tab. 3. b) Vermessene Rotationsübergänge des D<sub>3</sub>-NMP in angeregten Zuständen der internen Rotation ( $m \neq 0$ ). Bezeichnung s. Tab. 2b.

Nach einer Anpassung aller Linien  $m=0$  an das Spektrum eines starren Kreisel, woraus die angegebenen Rotationskonstanten  $A_{\text{eff}}, B, C$  resultieren, berechneten wir nach PETER<sup>9</sup> die Frequenzlage der Linien  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $m=3^+$  und  $m=3^-$  ( $3^+, 3^-$  bedeutet:  $|m|=3$ ,  $\delta=0$  oder 1) in Abhängigkeit von  $V_6$  zwischen 0 und 150 cal/mol (vgl. Abb. 1). Die beiden symmetrisch zum Bandenkopf  $2(B+C)$  gelegenen Linienpaare  $m=3^+$ ,  $m=3^-$ ,  $|K|=1$  (Spezies  $B_{x_0} \rightarrow B_{y_0}$  und  $B_{y_0} \rightarrow B_{x_0}$ ) behalten im

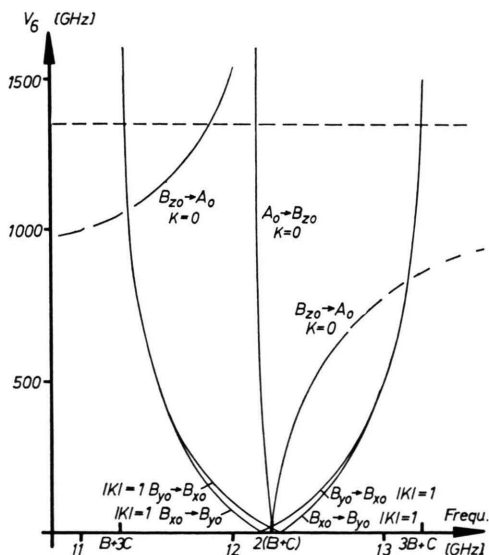


Abb. 1. Abhängigkeit der Linien  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $|m|=3$  vom Potential  $V_6$ .

ganzen betrachteten Bereich  $V_6$  eine praktisch konstante Übergangswahrscheinlichkeit, ebenso die Linie  $m=3^-, K=0$  ( $A_0 \rightarrow B_{z0}$ ). Dagegen wechselt für die Linie  $m=3^+, K=0$  ( $B_{z0} \rightarrow A_0$ ) die Intensität von dem ursprünglichen Zweig, der zu höheren Frequenzen läuft, auf den von tieferen Frequenzen kommenden Zweig über. Die Linienpaare  $B_{x_0} \rightarrow B_{y_0}$ ,  $B_{y_0} \rightarrow B_{x_0}$  haben bei niedrigen Werten von  $V_6$  eine Aufspaltung von etwa 30 MHz, die sich bei höheren Werten von  $V_6$  verringert: so beträgt sie bei  $V_6=115$  cal/mol nur noch 200 kHz. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß für Übergänge mit höherem  $J$  die beiden Linienpaare  $|K|=1$  nicht mehr wie in Abb. 1 asymptotisch mit  $V_6 \rightarrow \infty$  zusammenlaufen, sondern sich überschneiden.

Für den Potentialwert  $V_6=128,9$  cal/mol läßt sich für jeden Zweig der Abb. 1 eine nach Intensität und Stark-Muster passende Linie im Spektrum des NMP finden. Dabei ist für die Berechnung der relativen Intensitäten die Spinstatistik und der Boltzmann-Faktor berücksichtigt worden. Für diesen Potentialwert haben die Linienpaare  $B_{x_0} \rightarrow B_{y_0}$  und  $B_{y_0} \rightarrow B_{x_0}$  eine Aufspaltung von je 140 kHz, die sich bei einer Quadrupol-Aufspaltung der Linien von etwa 1 MHz nicht mehr auflösen läßt.

Die Symmetrie der beiden Linienpaare  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $|K|=1$ ,  $|m|=3$  ( $B_{x_0} \rightarrow B_{y_0}$ ,  $B_{y_0} \rightarrow B_{x_0}$ ) in bezug auf die Frequenz  $2(B+C)$  des Bandenkopfes (vgl. Abb. 1) wird im Spektrum tatsächlich beobachtet. Sie ist ein weiterer Beweis dafür, daß im NMP die Methylachse mit der  $C_{2a}$ -Achse des Fünfrings zusammenfällt. Bereits eine leichte permanente Abknickung der Methylachse aus der Ringebene stört diese Symmetrie: die bei  $V_6=128,9$  cal/mol auf 140 kHz zusammengelaufenen Dubletts müßten bei einem Knickwinkel von nur  $5^\circ$  um 25 MHz im unteren und um 6 MHz im oberen Dublett aufspalten.

Die Abhängigkeit der Linien  $J=1 \rightarrow 2$ ,  $|m|=6$ , von  $V_{12}$  zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die der  $|m|=3$ -Linien in Abb. 1. Die beiden Dubletts  $|K|=1$ ,  $6^+, 6^-$ , (Spezies  $B_{x_e} \rightarrow B_{y_e}$  und  $B_{y_e} \rightarrow B_{x_e}$ ) liegen im beobachteten Spektrum annähernd symmetrisch zum Bandenkopf. Diese Linien führen zu dem Potentialwert  $V_{12}=47,7$  cal/mol. Die beiden Übergänge mit  $K=0$  liegen zu dicht am linienreichen Bandenkopf und konnten nicht eindeutig zugeordnet werden.

Mit den so erhaltenen Potentialwerten ließen sich die Übergänge  $J=3 \rightarrow 4$  mit  $|m|=3$  berechnen.



Die entsprechenden Linien liegen weniger als 10 MHz von den berechneten Frequenzen entfernt. Die in Tab. 4 mitgeteilten und zur Berechnung der Tab. 2 und 3 benutzten Potentialwerte resultieren aus einer Anpassung nur an die Linien  $J=1 \rightarrow 2$  und  $2 \rightarrow 3$ ,  $|m|=3$  und  $|m|=6$ . In Tab. 4 sind zwei

NMP	D <sub>3</sub> -NMP
$A_{\text{eff}} = 9164,64 \text{ MHz}^a$	$A_{\text{eff}} = 9120,70 \text{ MHz}^a$
$B = 3559,92 \text{ MHz}$	$B = 3127,96 \text{ MHz}$
$C = 2566,87 \text{ MHz}$	$C = 2335,94 \text{ MHz}$
$\alpha = -0,67529$	$\alpha = -0,72757$
$I_\alpha = 3,14 \text{ AME } \text{\AA}^2^b$	$I_\alpha = 6,28 \text{ AME } \text{\AA}^2^b$
$V_6 = 128,9 \text{ cal/Mol}$	$V_6 = 105,9 \text{ cal/Mol}$
$V_{12} = 47,7 \text{ cal/Mol}$ Satz I	$V_{12} = \text{von NMP}$ } Satz I übernommen
$V_6 = 133,5 \text{ cal/Mol}$	$V_6 = 113,0 \text{ cal/Mol}$
$V_{12} = -32,9 \text{ cal/Mol}$ Satz II	$V_{12} = \text{von NMP}$ } Satz I übernommen
$\mu_a = 2,12 \pm 0,02 \text{ Debye}$	
$\chi_{aa} = 1,97 \text{ MHz}$	
$\chi_{bb} = -2,16 \text{ MHz}$	
$\chi_{cc} = 0,19 \text{ MHz}$	

Tab. 4. Zusammenfassung der Molekülkonstanten.

<sup>a</sup> Aus dem Spektrum für  $m=0$  entnommen, <sup>b</sup> angenommene Werte.

Sätze Potentialamplituden  $V_6$  und  $V_{12}$  angegeben, Satz I mit positivem  $V_{12}$ , Satz II mit negativem  $V_{12}$ . Die Anpassungsrechnung konvergiert je nach Vorgabe des Vorzeichens von  $V_{12}$  nach Satz I oder II mit praktisch gleichwertiger Güte. Die Standardabweichung (Wurzel aus dem mittleren Abweichungsquadrat) bei Satz I beträgt 6,49 MHz für die  $|m|=3$ -Linien und 9,28 MHz für die  $|m|=6$ -Linien. Die entsprechenden Werte bei Satz II sind 6,41 und 9,28 MHz. Wir sind also gegenwärtig nicht in der Lage, einen dieser beiden Sätze zu bevorzugen. Deshalb sind in Tab. 2 und 3 bei den zur Potentialanpassung benutzten Linien ( $J=1 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $|m|=3$ ,  $|m|=6$ ) die für beide Sätze berechneten Frequenzen angegeben.\*

Für D<sub>3</sub>-NMP ergab sich mit  $V_6 = 105,9 \text{ cal/Mol}$  ein um 20% kleinerer Potentialwert. Infolge Verunreinigung der Substanz konnten bei D<sub>3</sub>-NMP die relativ schwachen Übergänge mit  $|m|=6$  nicht sicher zugeordnet werden. Es wurde deshalb bei der Anpassung von  $V_6$  der Wert  $V_{12} = 47,7 \text{ cal/Mol}$  von NMP übernommen. Natürlich gibt es dann auch hier einen zweiten Satz Potentialamplituden. Auch hier sind die Standardabweichungen gleich groß.

Die an ihrem linearen Stark-Effekt erkennbaren Linien der Torsionszustände  $m=1$  und  $m=2$  konnten für  $J=1 \rightarrow 2$  sicher identifiziert werden. Da ihre

Frequenzen nur wenig von den Potentialamplituden  $V_6$  und  $V_{12}$  abhängen, wurden sie nicht in die Anpassungsrechnung einbezogen, sondern mit den aus den Übergängen  $|m|=3$  und  $|m|=6$  gewonnenen Potentialwerten berechnet.

Die Abweichungen in der Wiedergabe der gemessenen Linien durch die Rechnung sind größer als üblich und zeigen, daß das angenommene Modell, in dem die interne Rotation als einzige innermolekulare Bewegung betrachtet wird, für die Beschreibung des gesamten Mikrowellenspektrums nicht völlig ausreicht. Eine Anzahl nicht zugeordneter relativ starker Schwingungssatelliten deutet auf eine niedrig liegende Schwingung hin, die offenbar eine Störung darstellt, von der die Niveaus der Torsionszustände empfindlich abhängen. Als niedrigste Schwingung außer der Torsion kommt die Knickschwingung der Methylgruppe aus der Ringebene in Frage. Ihr entspricht vermutlich die Absorption bei  $211 \text{ cm}^{-1}$  in dem von 36 bis  $680 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommenen IR-Spektrum des NMP.

Während sich das  $m=0$ -Spektrum des NMP noch exakt durch das Spektrum eines starren Rotators wiedergeben läßt, zeigt sich bei D<sub>3</sub>-NMP die vermutlich durch die Schwingung verursachte Störung bereits im  $m=0$ -Spektrum (Tab. 3). Der große Unterschied in den Potentialwerten  $V_6$  von NMP und D<sub>3</sub>-NMP ist offenbar ebenfalls dem Einfluß der Schwingung zuzuschreiben. Mit der Deuterierung ändern sich die effektive Masse, die die Energie dieser Schwingung bestimmt, und die Schwingungseigenfunktionen. Dadurch ändern sich auch die Potentialwerte für die Torsion, die in dem hier benutzten Modell Mittelwerte über den Schwingungszustand des Moleküls sind.

NMP und D<sub>3</sub>-NMP gehören zwar noch zu den Molekülen mit „niedrigem“ Hinderungspotential der internen Rotation, so daß man den Fall „freie interne“ Rotation als nullte Näherung benutzen kann, doch übersteigt die Größe der Terme  $V_6$  und  $V_{12}$  die entsprechenden Werte von Molekülen vergleichbarer Symmetrie wie Toluol<sup>10</sup> oder  $\gamma$ -Picolin<sup>11</sup> um etwa das Zehnfache. Das mag zunächst überraschen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß

\* Wegen der Vorzeichendiskussion vgl. H. D. RUDOLPH u. A. TRINKAUS, Z. Naturforsch. **23a**, 68 [1968].

<sup>10</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER, A. JÄSCHKE u. P. WENDLING, Z. Naturforsch. **22a**, 940 [1967].

<sup>11</sup> H. D. RUDOLPH, H. DREIZLER u. H. SEILER, Z. Naturforsch., **22a**, 1738 1967.

im Falle des NMP eine interne Rotation um eine C-N-Bindung, nicht um eine C-C-Bindung, vorliegt und daß die besonderen Bindungseigenschaften des Stickstoffs sicher eine große, wenn auch noch nicht geklärte Rolle spielen.

### Quadrupolkopplungskonstanten und Dipolmoment

Einige Linien des NMP mit niedrigem  $J$  zeigen eine ausgeprägte Hyperfeinstruktur, die vom Kernquadrupolmoment des Stickstoffs  $^{14}\text{N}$  (Kernspin 1) herrührt. In erster Näherung ist die Frequenzablage des HSF-Satelliten von der hypothetischen durch Quadrupol-HFS „ungestörten“ Frequenz  $\Delta\nu = a_+\chi_+ + a_-\chi_-$ , wobei  $a_+$  und  $a_-$  Konstanten sind, die vom Asymmetrieparameter  $\eta$  des Moleküls und dem jeweiligen Rotationsübergang  $F, J, K \rightarrow F', J', K'$  abhängen<sup>12</sup>.

Die  $\chi_{\pm}$  sind nach BRAGG definiert durch:

$$\chi_{aa} = e Q (\partial^2 V / \partial a^2) \quad \text{usw.}, \quad \chi_{\pm} = \chi_{bb} \pm \chi_{cc}.$$

Die  $\partial^2 V / \partial a^2$  usw. sind die Diagonalelemente des Feldgradiententensors im Trägheitsachsensystem  $a, b, c$ . Bei der Berechnung der Quadrupolaufspaltung der Linien  $m=0$  wird die interne Rotation dadurch berücksichtigt, daß neben  $B$  und  $C$  statt der Rotationskonstanten  $A$  des Gesamtmoleküls die Rotationskonstante  $A_{\text{eff}}$  (also praktisch die des Rumpfes allein) benutzt wird. Aus der Aufspaltung der Linien  $1_{01} \rightarrow 2_{02}$ ,  $1_{11} \rightarrow 2_{12}$ ,  $1_{10} \rightarrow 2_{11}$ , jeweils  $m=0$ , ergaben sich folgende Quadrupolkopplungskonstanten:

$$\chi_{aa} = 1,97 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = -2,16 \text{ MHz}, \quad \chi_{cc} = 0,19 \text{ MHz}.$$

Das Dipolmoment, das nur eine  $a$ -Komponente hat, wurde aus der Stark-Effekt-Aufspaltung der Linien  $2_{12} \rightarrow 3_{13}$  und  $2_{11} \rightarrow 3_{12}$ ,  $m=0$ , bestimmt, wobei die Feldstärkeneichung mit der von MARSHALL<sup>13</sup> genau vermessenen  $J=1 \rightarrow 2$ -Linie des OCS erfolgte. Das Dipolmoment des NMP beträgt:  $\mu_a = 2,12 \pm 0,02 \text{ D}$ .

<sup>12</sup> J. K. BRAGG, Phys. Rev. **74**, 553 [1948].

<sup>13</sup> S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].