

Prom. Nr. 3520

Mikrowellenspektrum und Dipolmoment von Nitroäthylen

Von der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
HANSDIETER HESS
dipl. Ing.-Chem. ETH
von Basel

Referent: Herr Prof. Dr. Hs. H. Günthard
Korreferent: Herr Prof. H. Primas

Juris-Verlag Zürich
1965

5. ZUSAMMENFASSUNG

Das Mikrowellenspektrum organischer Nitroverbindungen wurde bis heute nur von Nitromethan, Nitrobenzol und Methylnitrat untersucht. Diese Arbeit, die das Mikrowellenspektrum von Nitroäthylen $\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2$ behandelt, sollte mehr Aufschluss über Fragen des Dipolmomentes, der Quadrupolaufspaltung, der internen Rotation und der Planarität von Nitroverbindungen geben.

Die Absorptionsfrequenzen der Rotationsübergänge von Nitroäthylen wurden im K-Band (18 bis 26 GHz) gemessen. Die gemessenen Absorptionsfrequenzen führten zur Identifikation des Grundzustandes und zweier angeregter Zustände, die auf die Torsionsschwingung der NO_2 -Gruppe zurückzuführen sind. Auf Grund von relativen Intensitätsmessungen konnten die Frequenzen der Torsionsschwingung abgeschätzt werden. Wegen messtechnischer Schwierigkeiten konnten diese Frequenzen jedoch im fernen Infrarot nicht beobachtet werden. Die Rotationskonstanten der drei beobachteten Zustände des Nitroäthylens konnten mit Hilfe der identifizierten Absorptionsfrequenzen mit einem Programm auf der ERMETH approximiert werden.

Durch die Bestimmung der Starkaufspaltung einzelner Rotationsübergänge wurde das Dipolmoment des Nitroäthylens im Grundzustand gefunden. Aus den berechneten Werten des Dipolmomentes in den angeregten Zuständen wurde ersichtlich, dass durch die Torsionsschwingung das Dipolmoment nicht geändert wird.

Die Hyperfeinstruktur von dem Kernquadrupolmoment des Stickstoffs konnte nicht aufgelöst werden, da die Quadrupolaufspaltung kleiner ist als die gemessene Linienbreite. Für die Q-Übergänge J grösser 7 musste auch die Änderung der Absorptionsfrequenzen wegen der Zentrifugalausweitung berücksichtigt werden.

Die experimentell bestimmten Werte des Inertialdefekts ergaben eine lineare Abhängigkeit von der Torsionsschwingung der NO_2 -Gruppe. Extrapolation der Geraden für den hypothetischen Fall, in welchem die NO_2 -Gruppe in Ruhe in ihrer Gleichgewichtslage ist, führt zu der Annahme, dass die Struktur von Nitroäthylen planar ist. Aus der Struktur des Nitroäthylens lässt sich schliessen, dass Nitroäthylen kein konjugiertes System hat.

Um zu entscheiden, ob das Dipolmoment signifikant von der C-N-Bindung abweicht, bedarf es noch der Messung isotopsubstituierter Nitroäthylenverbindungen. Eine vollständige Bestimmung der Struktur dürfte dadurch erschwert werden, dass zwei Atome des Nitroäthylens nahe einer Hauptachse liegen.