



Doctoral Thesis

Mikrowellen-Spektroskopie von N-Methylpyrrol und seinen Argon Komplexen

Author(s):

Huber, Sonja Ruth

Publication Date:

1997

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001855072> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH Nr. 12406

Mikrowellen-Spektroskopie von N-Methylpyrrol und seinen Argon Komplexen

ABHANDLUNG
Zur Erlangung des Titels
Doktor der Naturwissenschaften

der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
SONJA RUTH HUBER
Dipl. Chem. ETH
geboren am 5. 3. 1969
von Horgen(ZH)

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. A. Bauder, Referent
Prof. Dr. F. Merkt, Korreferent

1997

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Van der Waals Komplexe von N-Methylpyrrol mit einem oder zwei Argonatomen und der Einfluss der Komplexbildung auf die interne Rotation der Methylgruppe von N-Methylpyrrol untersucht. Zusätzlich werden die Resultate der Strukturbestimmung des freien Azulens vorgestellt. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile:

Nach einer kurzen Einführung in die Thematik der internen Rotation und die theoretische Behandlung werden im ersten Teil (Kapitel 4) die Mikrowellenspektren von N-Methylpyrrol und dessen Isotopomeren diskutiert. Die Rotationsspektren der tieferen Torsionszustände von N-Methylpyrrol und N-Methyl- d_3 -pyrrol wurden bereits in den 60-er Jahren von Arnold *et al.* [1] analysiert und für die interne Rotation der Methylgruppe eine niedrige, sechszählige Barriere von 45.08 cm^{-1} bestimmt. In Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe in Kiel wurde die Quadrupolhyperfeinstruktur der Rotationsübergänge des $m = 0$ A Zustandes neu analysiert und die in [1] bestimmten Quadrupolkopplungskonstanten von N-Methylpyrrol korrigiert. Die Analyse der $A-E$ -Aufspaltungen des tiefsten Torsionszustandes mit dem flexiblen Modell [2] führte zu einer Barriere der internen Rotation von 66.39 cm^{-1} , welche folglich um 21.31 cm^{-1} höher ist als die von [1]. Dank der hohen Empfindlichkeit der gepulsten Molekularstrahlapparatur konnten die Rotationsspektren des ^{15}N - und der ^{13}C -Isotopomere von N-Methylpyrrol in natürlicher Häufigkeit gemessen und damit die Substitutionsstruktur des aromatischen Rings bestimmt werden. Als Vergleich wurde die Struktur von N-Methylpyrrol auch mit Hilfe einer *ab initio* Rechnung (MP2/6-311G(d,p)) ermittelt. Durch partielle Deuterierung der Methylgruppe wurde versucht, die Gleichgewichtskonformation der Methylgruppe bezüglich des aromatischen Rings zu bestimmen. Die ekliptische Konformation mit der C-D-Bindung in der Ringebene scheint leicht bevorzugt zu sein. Die experimentellen Daten erlauben es jedoch nicht, einer Konformation eindeutig den Vorzug zu geben.

Der zweite Teil (Kapitel 5) befasst sich mit den Rotationsspektren des tiefsten Torsionszustandes der Van der Waals Komplexe von N-Methylpyrrol mit einem oder zwei Argonatomen. Aus der Kombination der Rotationskonstanten des Monomers und N-Methylpyrrol-Argon bzw. N-Methylpyrrol-(Argon) $_2$ wurde die Lage des Argonatoms bzw. der Argonatom bestimmt. Die Struktur von N-Methylpyrrol-Argon ist mit derjenigen von Pyrrol-Argon vergleichbar. Argon befindet sich bei N-Methylpyrrol-Argon in einem Abstand von 3.43 \AA und einem Winkel von 5.46° zur c -Achse des Monomers oberhalb des aromatischen Rings; bei N-Methylpyrrol-(Argon) $_2$ sind die beiden Argonatom auf beiden Seiten des Rings in einem

Abstand von 3.45 Å und einem Winkel von 4.86° zur *c*-Achse des Monomers angeordnet. Die Messung der Rotationsspektren des ¹⁵N- und der ¹³C-Isotopomere von N-Methylpyrrol-Argon erlaubte die Strukturbestimmung des aromatischen Rings im Komplex. Die Resultate zeigen, dass die Struktur von N-Methylpyrrol bei der Komplexierung nicht wesentlich ändert. Für N-Methylpyrrol-Argon, für dessen ¹⁵N- und ¹³C(methyl)-Isotopomere und für N-Methylpyrrol-(Argon)₂ wurden aus den Zentrifugalverzerrungskonstanten des *m* = 0 *A* Zustandes die Frequenzen der Van der Waals Schwingungen abgeschätzt. Die Aufspaltungen der Rotationsübergänge des *m* = 0 *A* und des *m* = ±1 *E* Zustandes wurden mit dem flexiblen Modell analysiert und die Potentialfunktion der internen Rotation von N-Methylpyrrol-Argon und N-Methylpyrrol-(Argon)₂ ermittelt. Bei N-Methylpyrrol-Argon wird die Symmetrie der Barriere im Vergleich zum Monomeren reduziert, und in der Potentialfunktion der internen Rotation tritt auch ein dreizähliger Term auf. Da aus den gemessenen Aufspaltungen nur ein Parameter der internen Rotation bestimmt werden konnte, wurde der *V*₃-Term als Funktion des *V*₆-Terms an die gemessenen Frequenzen angepasst. Bei N-Methylpyrrol-(Argon)₂ bleibt die sechszählige Symmetrie der Barriere erhalten, und im Vergleich zum Monomeren sinkt die Barriere leicht. Es wurde versucht, aus den Rotationsspektren der beiden tiefsten Torsionssubniveaus von N-Methyl-*d*₁-pyrrol-Argon die Gleichgewichtskonformation der Methylgruppe relativ zum aromatischen Ring im Komplex zu ermitteln. Im Komplex scheint die gestaffelte Anordnung der Methylgruppe leicht bevorzugt zu sein. Wie bereits beim Monomeren kann aber keine Konformation gegenüber den anderen eindeutig bevorzugt werden. Der Einfluss der Argonatome auf die interne Rotation wurde auch mit Modellrechnungen basierend auf einem Lennard-Jones-Potential abgeschätzt.

Im dritten Teil (Kapitel 6) werden die Rotationsspektren von Azulen, dessen ¹³C-Isotopomeren, 1,3-*d*₂-Azulen und 1-*d*₁-Azulen besprochen. Aus der Analyse der Spektren wurden jeweils die drei Rotationskonstanten und für Azulen, 1,3-*d*₂-Azulen und 1-*d*₁-Azulen vier Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt. Aus den Rotationskonstanten von Azulen und den ¹³C-Isotopomeren lässt sich die Substitutionsstruktur des Kohlenstoffgerüsts des freien Azulens ermitteln. Die Analyse der Rotationsspektren von 1,3-*d*₂-Azulen und 1-*d*₁-Azulen liefert zusätzliche Informationen über die C-H-Bindungslänge in Azulen. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse ist es gesichert, dass die Struktur des freien Azulens *C*_{2v}-symmetrisch ist.

Abstract

In this work, Van der Waals complexes of N-methylpyrrole with one or two argon atoms have been investigated in order to study the influence of complexation on the barrier to internal rotation of the methyl group. In addition, the substitution structure of azulene has been determined. This thesis is divided into three main parts.

After a short introduction to the subject of internal rotation and its theoretical treatment, the microwave spectra of N-methylpyrrole and its isotopically substituted species are discussed (Chapter 4). The rotational spectra of the lower torsional states of N-methylpyrrole and N-methyl- d_3 -pyrrole have previously been analysed by Arnold *et al.* [1]; they determined a low sixfold barrier of 45.08 cm^{-1} for the internal rotation of the methyl group. Here, in collaboration with the research group in Kiel, the nuclear quadrupole hyperfine splittings of the $m = 0$ A state of N-methylpyrrole were reanalysed and the previously determined nuclear quadrupole coupling constants [1] were corrected. Analysing the $A-E$ -splittings of the lowest torsional state of N-methylpyrrole using the flexible model described in [2], a value of 66.39 cm^{-1} was obtained for the barrier height, which differs by 21.31 cm^{-1} from the previously determined value. Due to the high sensitivity of the molecular beam microwave Fourier transform spectrometer, the rotational spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopically substituted species could also be measured in natural abundance and the substitution structure of the aromatic system has been determined. As a comparison the structure of N-methylpyrrole was calculated by *ab initio* methods (MP2/6-311G(d,p)). An attempt was made to determine the conformation of the methyl group relative to the aromatic ring plane by partial deuteration of the methyl group. The eclipsed conformation with the C-D-bond in the ring plane seems to be slightly preferred. However, the experimental results do not exclude the staggered conformation completely.

In the second part (Chapter 5), the rotational spectra of the lowest torsional state of the Van der Waals complexes of N-methylpyrrole with one or two argon atoms are discussed. From the rotational constants of the monomer and the complexes with one or two argon atoms, respectively, the position of the argon atom(s) was calculated. The structure of N-methylpyrrole-argon is similar to that of pyrrole-argon; argon is situated above the aromatic ring plane at a distance of 3.43 \AA and an angle of 5.46° to the c -axis of the monomer. For N-methylpyrrole-(argon) $_2$, the two argon atoms are situated on opposite sides of the aromatic ring plane at a distance of 3.45 \AA and an angle of 4.86° to the c -axis of the monomer. The rotational spectra of the ^{13}C and ^{15}N isotopically substituted species of the N-methylpyrrole-argon com-

plex were measured and the substitution structure of the ring system in the complex was determined. The structure of N-methylpyrrole does not change noticeably on complexation with one argon atom. For N-methylpyrrole-argon, its ^{13}C (methyl) and ^{15}N isotopically substituted species and N-methylpyrrole-(argon) $_2$, the frequencies of the Van der Waals vibrations were estimated from the centrifugal distortion constants. The $A-E$ -splittings of the rotational transitions of N-methylpyrrole-argon and N-methylpyrrole-(argon) $_2$ were analysed with the flexible model and a potential function for internal rotation was obtained. For N-methylpyrrole-argon, the symmetry of the barrier is reduced and a threefold term has to be introduced into the potential function. Because the V_3 - and the V_6 -terms could not be determined independently from the measured $A-E$ -splittings the V_3 -term had to be defined as a function of V_6 . For N-methylpyrrole-(argon) $_2$, the sixfold symmetry is retained but the barrier is lower than that of the monomer. An attempt was made to determine the conformation of the methyl group in the complex with one argon atom from the rotational spectra of the two lowest torsional sublevels of N-methyl- d_1 -pyrrole-argon. In the complex, the staggered conformation seems to be slightly preferred; however, as was the case for the monomer, other conformations could not be rigorously excluded. The influence of the argon atoms on the barrier of the internal rotation was estimated by model calculations based on a Lennard-Jones potential. In the last part of this thesis (Chapter 6) the rotational spectra of azulene and six ^{13}C isotopically substituted species, 1,3- d_2 -azulene and 1- d_1 -azulene are discussed. The rotational constants of all nine molecules, and for azulene, 1,3- d_2 -azulene and 1- d_1 -azulene, four centrifugal distortion constants were determined. From the rotational constants, the substitution structure of the ring system of the free gas phase molecule was calculated. In addition, the analysis of the rotational spectra of the deuterated species allowed an estimation of the C-H-bond length in azulene. The experimental results are direct evidence for the C_{2v} covering symmetry of azulene.