

Konformeranalyse von langkettigen Essigsäureestern  
mit Hilfe quantenchemischer und  
mikrowellenspektroskopischer Untersuchungen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der  
RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Chem.  
Theo Attig  
aus Karlsruhe

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. W. Stahl  
Universitätsprofessor Dr. rer. nat. A. Lüchow

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2013

*Für meine Eltern*

## Danksagung

Die praktischen Arbeiten, die der vorliegenden Dissertation zu Grunde liegen, wurden am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen University im Zeitraum vom Oktober 2011 bis zum Juni 2013 unter Leitung von Herrn Professor Dr. Wolfgang Stahl durchgeführt. Ich bedanke mich bei ihm für die hervorragende Betreuung, die interessante Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung der praktischen Arbeiten.

Weiterhin möchte ich mich bei Halima Mouhib, Ha Vinh Lam Nguyen, Yueyue Zhao, Lilian Wijaya Sutikdja, Layla Tulimat und Raphaela Kannengießer für ihre Hilfe durch Ratschläge und Anregungen während der Durchführung der Arbeiten zur Promotion bedanken. Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie der RWTH Aachen University bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft, die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die Bereitstellung optimaler Arbeitsbedingungen.

Ganz besonderen Dank möchte ich meinen Eltern und meiner Verlobten Maren aussprechen. Ohne ihre Unterstützung wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen.

Aachen, Juni 2013.

## Erklärung der selbständigen Verfassung

Hiermit erkläre ich:

1. Die Arbeit wurde selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt.
2. Alle Stellen, die wortwörtlich oder nur geringfügig verändert aus Veröffentlichungen oder anderen Quellen entnommen sind, enthalten die notwendige Kennzeichnung, d.h. sie sind einzurücken und in Anführungszeichen zu setzen. Die Belegstelle wurde in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Zitat angegeben.
3. Die vorliegende Arbeit wurde bisher keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Datum: 01.07.2013

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Methodik der quantenchemischen Berechnungen .....	4
1.2	Methodik der Mikrowellenspektroskopie.....	5
1.3	Aufbau des Mikrowellenspektrometers .....	7
1.4	Der Hamilton-Operator .....	9
1.5	Interne Rotation .....	10
1.6	Benennung der Konformere.....	12
2	<i>n</i> -Butylacetat (Essigsäure- <i>n</i> -butylester).....	13
2.1	Aufbau des Moleküls.....	13
2.2	Quantenchemische Berechnungen.....	14
2.3	Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen .....	19
3	<i>n</i> -Pentylacetat (Essigsäure- <i>n</i> -pentylester).....	27
3.1	Aufbau des Moleküls.....	27
3.2	Quantenchemische Berechnungen.....	28
3.3	Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen .....	32
4	<i>n</i> -Hexylacetat (Essigsäure- <i>n</i> -hexylester).....	38
4.1	Aufbau des Moleküls.....	38
4.2	Quantenchemische Berechnungen.....	39
4.3	Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen .....	41
5	Vergleich der Ergebnisse .....	45
6	Zusammenfassung.....	49
	Summary .....	50
7	Literaturverzeichnis.....	51
	Anhang A – Zusatzinformationen.....	54
	Anhang B – Scans.....	89



## 1 Einleitung

Das Interesse an Duftstoffen ist in den letzten Jahren immer stärker geworden. Immer mehr Lebensmittel und Waren werden mit Aromen versetzt, um ein besseres Gefühl bei den Verbrauchern zu erzeugen. Dabei entfachen die Gerüche akute Gefühle und können über das Wohlbefinden entscheiden. Dieser Effekt wird genutzt, um dem Käufer ein positives Erlebnis beim Kaufen und Konsumieren zu verschaffen. Die Industrie hat den Einfluss auf den Menschen erkannt und versucht immer stärker, das Kauf- und Konsumverhalten durch die Wahrnehmung zu beeinflussen. So können Duftstoffe in vielen Bereichen der Lebensmittel- und Parfümindustrie und in unzähligen Haushaltswaren wie Waschmitteln, Kerzen und weiteren Produkten gefunden werden [1]. Um das Phänomen des Riechens gezielter und besser einsetzen zu können, ist es von Vorteil, den Riechvorgang besser zu verstehen.

Geruchs- und Geschmackseindrücke entstehen durch direkte Wechselwirkungen von sensorisch aktiven chemischen Verbindungen mit exogenen Rezeptorsystemen. Die Geruchsstoffe werden mit der Atemluft an das im oberen Nasendach lokalisierte Riechepithel (*Regio olfactoria*) herangeführt. Riechstoffe können bereits bei extrem niedrigen Schwellenwerten eine Duftwirkung entfalten [2]. Leicht flüchtige Moleküle hinterlassen oft nur eine kurze Wahrnehmung, wohingegen schwerere Moleküle einen bleibenderen Eindruck hinterlassen.

Die menschliche Riechschleimhaut (*Regio olfactoria*) nimmt eine Fläche von etwa acht Quadratzentimetern ein, die sich, durch die Scheidewand getrennt, auf beiden Seiten der Nasenhöhle gleichmäßig verteilt. Sie enthält die für die Wahrnehmung von Duftmolekülen spezialisierten Sinnesnervenzellen. Jede dieser Zellen beherbergt eine einzige Sorte der mehr als tausend verschiedenen olfaktorischen G-Protein-gekoppelten Rezeptoren, welche die Geruchswahrnehmung eines Duftstoffes einleiten. Aus der Kombination der angesprochenen Rezeptoren in den Zellen ergeben sich die Geruchsmischungen, welche über die Aktionspotentiale an den Bulbus olfactorius (*Riechkolben*), eine Ausstülpung des Gehirns, weitergeleitet werden. Das olfaktorische Epithel beherbergt schätzungsweise zehn Millionen Riechzellen, womit der Mensch ungefähr 10.000 unterschiedliche Gerüche wahrnehmen kann [3].

In der Literatur finden sich viele Veröffentlichungen über die olfaktorische Wahrnehmung, welche bis ins Jahr 1900 zurückreichen [4]. Die beiden Wissenschaftler Richard Axel und Linda B. Buck haben sich in den letzten Jahrzehnten besonders in diesem Wissenschaftsgebiet hervorgetan [5,6] und wurden im Jahr 2004 für die Erforschung des Riechsystems mit dem Nobelpreis für Physiologie oder Medizin ausgezeichnet. Die Zusammenhänge zwischen den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Riechstoffe und den resultierenden Riechempfindungen sind jedoch noch unzureichend erforscht. Durch weitere Aufklärung der Molekülstrukturen können Rückschlüsse auf die Wahrnehmung ganzer Molekülgruppen gezogen werden. Dieses Wissen ist entscheidend, um geeignete Duftstoffe in Zukunft zu synthetisieren und die oft aufwendige und kostenintensive Herstellung von Aromen aus Naturprodukten zu umgehen.

Die Mikrowellenspektroskopie ist eine geeignete Methode, um Strukturen von Molekülen in der Gasphase untersuchen zu können. Dabei müssen die zu untersuchenden Moleküle leicht flüchtig sein und ein Dipolmoment besitzen, um von den Mikrowellenstrahlen zur Rotation angeregt werden zu können. Da beide Bedingungen von den meisten Duftstoffen erfüllt werden, eignet sich diese Methode hervorragend, um diese Substanzen zu analysieren. Einen weiteren Beitrag zur Aufklärung von Strukturen leisten „*ab initio*“ Rechnungen, welche die experimentell erhaltenen Werte theoretisch unterstützen. Aus den quantenchemischen Rechnungen werden wichtige Parameter wie die theoretischen Rotationskonstanten und Stabilisierungsenergien erhalten, die zum Einen erste Anhaltspunkte bei der Zuordnung der gemessenen Linien liefern und zum Anderen durch Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten Rückschlüsse auf die gefundenen Strukturen geben. Durch diese Kombination von experimentellen und theoretischen Methoden ist es möglich, die Strukturen von Duftstoffen in der Gasphase zu bestimmen und so einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung von Duftstoffen zu leisten.

In dem Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Stahl, ansässig am Institut für Physikalische Chemie an der RWTH Aachen University, wurden in den letzten Jahren vermehrt Duftstoffe aus der Gruppe der Carbonsäureester untersucht. So sind die Moleküle Isopropenylacetat [7], Allylacetat [8], Methylacetat [9], Ethylacetat [10], Isoamylacetat [11], Ethylpivalat [12], Ethylisovalerat [13], Ethylvalerat [14] und Methylpropionat [15] mikrowellenspektroskopisch aufgeklärt worden. Da diese Moleküle zwar alle zur gleichen Stoffgruppe gehören, aber

kaum vergleichbar sind, da sie sich doch stark in ihrer Struktur unterscheiden, lag es nahe, die Kohlenstoffkette bei einem Molekül sukzessiv zu verlängern und zu beobachten, wie die chemisch-physikalischen Parameter und die Molekülstrukturen sich verändern. Um dies untersuchen zu können, wurden die Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat ausgewählt und mikrowellenspektroskopisch analysiert.

In dem folgenden Kapitel 1.1 wird auf die unterschiedlichen quantenchemischen Methoden und Basissätze, welche in dieser Arbeit verwendet werden, eingegangen. In Kapitel 1.2 wird erläutert, wie die Messungen mit dem Mikrowellenspektrometer durchgeführt und wie die erhaltenen Linien durch Verwendung des Programms XIAM zugeordnet werden. Der Aufbau des Aachener MB-FTMW Spektrometers wird im Detail in Kapitel 1.3 beschrieben. Der von XIAM verwendete Hamiltonoperator wird in Kapitel 1.4 dargestellt. In Kapitel 1.5 wird auf die interne Rotation eingegangen. Die verwendete Nomenklatur zur eindeutigen Identifikation der Konformere wird in Kapitel 1.6 erklärt. In den Kapiteln 2, 3 und 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen von *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat dargestellt. Dabei wird zunächst auf den Aufbau des jeweiligen Moleküls eingegangen und anschließend werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen betrachtet. In den dann folgenden Kapiteln werden die experimentellen Daten diskutiert und mit den theoretischen Werten verglichen. In Kapitel 5 werden die mikrowellenspektroskopischen Parameter und die Strukturen der jeweiligen Moleküle miteinander verglichen und die Werte des Trägheitsmomentes des internen Rotors diskutiert. Die Arbeit ist in Kapitel 6 zusammengefasst und in Kapitel 7 befindet sich das Literaturverzeichnis. Im Anhang A sind die optimierten Strukturen der berechneten Konformere mit den zugehörigen Atomkoordinaten, die quantenchemischen Parameter und die Frequenzlisten dargestellt. Im Anhang B sind die aufgenommenen Breitbandscans im Gesamten abgebildet.

## 1.1 Methodik der quantenchemischen Berechnungen

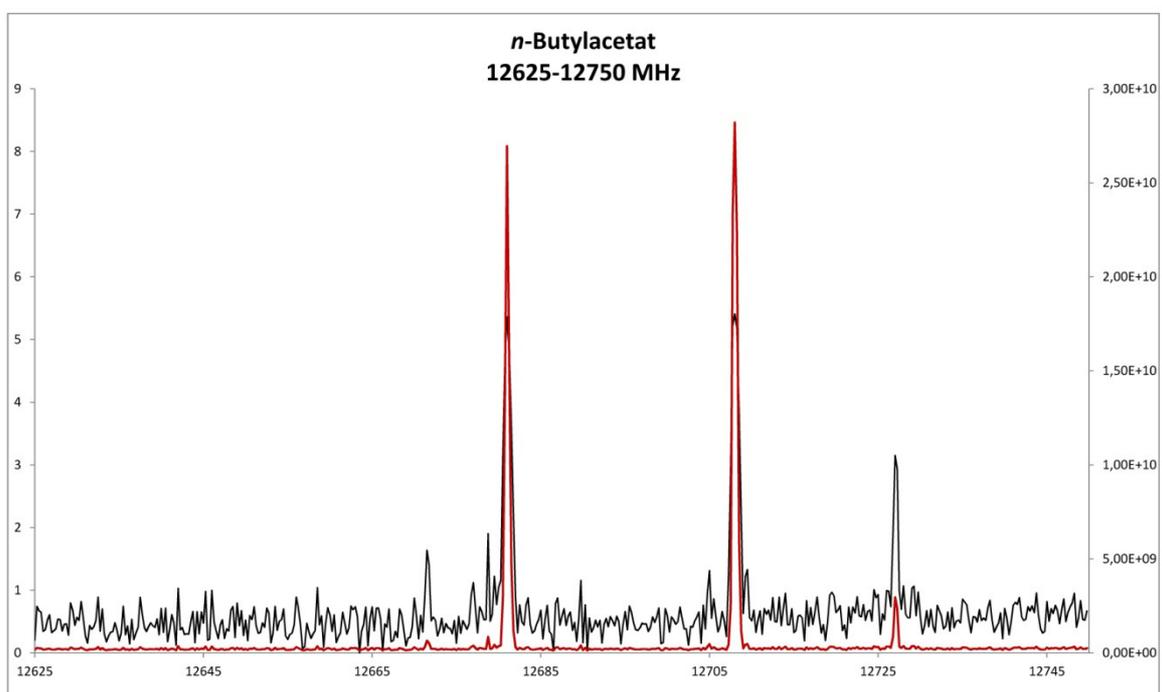
In der vorliegenden Arbeit wurden quantenchemische Berechnungen verwendet, um Rotationskonstanten, Stabilisierungsenergien und Dipolmomente der jeweiligen Konformere vorzuberechnen. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der RWTH auf einem Linux Cluster mit den Programmen GAUSSIAN03 und GAUSSIAN09 [16] durchgeführt. Die Rotationskonstanten sind für die Zuordnung eines Rotationsspektrums wertvoll, da mit ihnen das Spektrum vorhergesagt werden kann. Dies erleichtert die Zuordnung der jeweiligen Übergänge zu den gemessenen Frequenzen. Die Stabilisierungsenergien geben einen Anhaltspunkt, auf welches Konformer zuerst der Fokus bei der Zuordnung gesetzt werden sollte, da die energetisch günstigeren Konformere zu einem höheren Anteil im Molekularstrahl vorliegen. Über die berechneten Dipolmomente können die Intensitäten der einzelnen Linien im vorausberechneten Rotationsspektrum erhalten werden. Diese hängen außerdem von den Besetzungszahlen nach Boltzmann ab.

Um möglichst genaue Werte der Rotationskonstanten zu erhalten, ist die Wahl einer geeigneten Methode und eines geeigneten Basissatzes essentiell. Für die Berechnungen der Rotationskonstanten für *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat wurden die Methode Hartree-Fock mit anschließender Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) und der Basissatz 6-311++G(d,p) verwendet, da sich in vorangegangenen Veröffentlichungen gezeigt hat, dass diese Methode und dieser Basissatz sehr gut geeignet sind um Rotationskonstanten von Essigsäureestern wie Allylacetat [8], Isopropylacetat [17] und Ethylacetat [10] voraus zu berechnen.

Darüber hinaus wurden quantenchemische Untersuchungen für die energetisch niedrigsten Konformere der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt. Die verwendeten Methoden sind Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional nach Becke Lee Yang (B3LYP). Bei den verwendeten Basissätzen handelt es sich um 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311++G(d,p). Die erhaltenen Rotationskonstanten der verschiedenen Methoden und Basissätze sind mit den experimentellen Werten verglichen.

## 1.2 Methodik der Mikrowellenspektroskopie

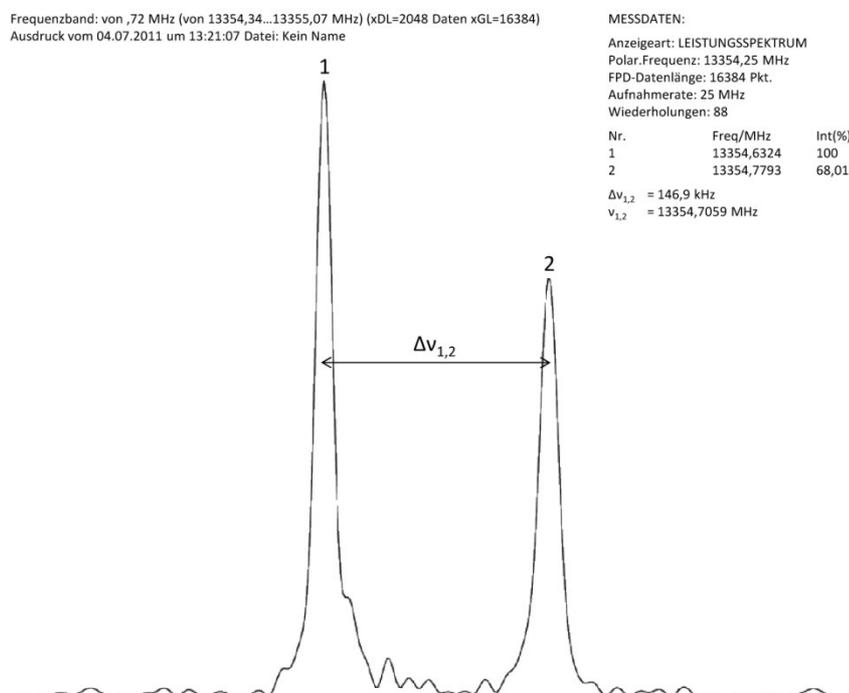
Die mikrowellenspektroskopischen Messungen wurden mit einem Molekularstrahl-Fourier-Transform-Mikrowellenspektrometer (MB-FTMW) [18] durchgeführt. Das Spektrometer hat einen Messbereich von 3,0 – 26,5 GHz. Die Auswahl eines geeigneten Frequenzausschnitts erfolgte durch Vorhersage des Spektrums anhand von Rotationskonstanten, welche aus *ab initio* Rechnungen erhalten wurden. Dabei wurde ein Bereich ausgewählt, in dem möglichst viele starke Linien aus mehreren Übergängen liegen. In diesem Frequenzbereich wurde in 0,25 MHz Schritten ein Breitbandscan aufgenommen. In Abbildung 1 ist als Beispiel ein Ausschnitt aus dem Spektrum im Frequenzbereich von 12625 MHz bis 12750 MHz des Moleküls *n*-Butylacetat abgebildet. Dabei ist die gemessene Intensität in einer frei gewählten Einheit über die Frequenz aufgetragen. Die rote Linie zeigt das Spektrum bei linearer, die schwarze Linie bei logarithmischer Skalierung.



**Abbildung 1:** Darstellung eines Scans der gemessenen Intensität von *n*-Butylacetat im Frequenzbereich von 12625 MHz bis 12750 MHz. Die rote Linie zeigt das Ergebnis bei linearer, die schwarze Linie bei logarithmischer Skalierung.

Zu allen gefundenen Signalen wurden anschließend hochauflösende Einzelmessungen durchgeführt. Jedes gemessene Signal stellt einen bestimmten Übergang zwischen zwei

Rotationsenergieniveaus eines Konformers dar. In einem Spektrum können somit mehrere Signale von unterschiedlichen Konformeren gefunden werden. In Abbildung 2 ist als Beispiel eine Einzelmessung des Moleküls *n*-Butylacetat abgebildet. Die Linie ist aufgrund des Dopplereffekts aufgespalten. Die exakte Frequenz des Übergangs liegt mittig zwischen den beiden Linien. Die Ungenauigkeit der Einzelmessungen liegt bei ungefähr 2,0 kHz. Bei der verwendeten Molekularstrahlmethode wird durch das Expandieren ins Vakuum die Rotationstemperatur des Molekularstrahls bis auf einige wenige Grad über dem absoluten Nullpunkt erniedrigt. Dadurch wird die Anzahl der besetzten Zustände herabgesetzt und nur die Zustände der energetisch niedrigsten Konformere sind besetzt.



**Abbildung 2: Beispiel einer Einzelmessung von *n*-Butylacetat. Die Linie ist aufgrund des Dopplereffekts aufgespalten. Die exakte Frequenz des Übergangs liegt in der Mitte zwischen den beiden Linien.**

Nachdem die Aufnahme eines Frequenzbereichs mit den dazugehörigen Einzelmessungen abgeschlossen ist, werden die quantenchemischen Ergebnisse verwendet, um das experimentell gefundene Spektrum zu interpretieren. Dabei werden die stärksten Signale aus dem Spektrum genutzt, um einen Fit mit dem Programm XIAM [19] durchzuführen. Unter Verwendung eines geeigneten Modells (siehe Kapitel 1.4) berechnet es die experimentell gefundenen Rotationskonstanten, die Zentrifugalverzerrungskonstanten und die Hinderungsbarriere. Durch Vergleich der experimentell bestimmten Rotationskonstanten

mit den quantenchemischen Ergebnissen kann bei einer Übereinstimmung die berechnete Geometrie des Konformers verifiziert werden.

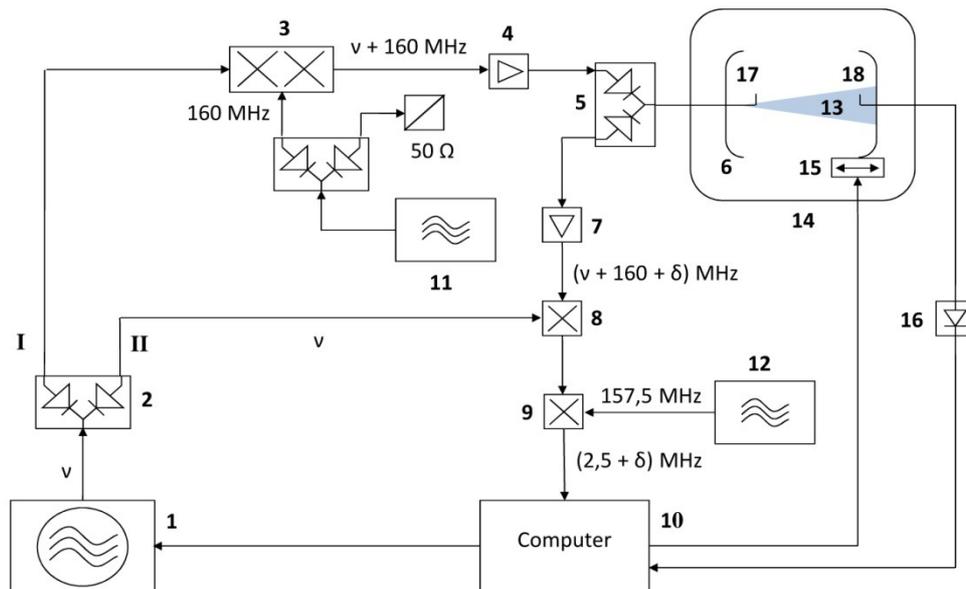
An dieser Stelle sei erwähnt, dass es neben dem Programm XIAM [19] noch die Programme SPFIT [20], BELGI [21,22,23] und ERHAM [24] zum Aufklären von Rotationspektren gibt. Diese wurden jedoch in der Arbeit nicht weiter verwendet.

### **1.3 Aufbau des Mikrowellenspektrometers**

Die mikrowellenspektroskopischen Messungen wurden mit dem Aachener MB-FTMW Spektrometer [18] durchgeführt. Der nutzbare Frequenzbereich liegt zwischen 3,0 und 26,5 GHz. Die Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau des Mikrowellenspektrometers. Im Folgenden wird die Funktionsweise näher beschrieben.

In einem Mikrowellensynthesizer **1** wird ein Mikrowellensignal einer bestimmten Frequenz  $\nu$  erzeugt. Dieses Signal wird anschließend über einen PIN-Dioden-Schalter **2** einem Einseitenband-Mischer **3** zugeführt. Dort wird das Signal mit einem weiteren Signal von 160 MHz aus der Signalquelle **11** gemischt. Dadurch wird ein Signal von  $\nu + 160$  MHz erzeugt. Die Leistung des Signals wird mit Hilfe des Verstärkers **4** auf 1 mW bis ca. 200 mW angehoben und anschließend über einen weiteren PIN-Dioden-Schalter **5** für eine Dauer von etwa 100 ns bis zu einigen Mikrosekunden in die Cavity geleitet.

Im Innenraum der Vakuumkammer **14** wird mittels zweier Vakuumpumpen (Öldiffusionspumpe und Drehschieberpumpe) ein Vakuum von ca.  $10^{-7}$  mbar erzeugt. Zwei konkave Spiegel bilden im Innern der Vakuumkammer den Resonator **6**. Durch den Verstellmechanismus des einen Spiegels **15** kann eine stehende Welle erzeugt werden, woraufhin sich die Intensität des eingestrahnten Signals verstärkt. Bei Einzelmessungen wird der verstellbare Spiegel manuell an die gewünschte Frequenz angepasst, während bei Breitbandscans die Anpassung des Spiegels über eine Software gesteuert wird.



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau des Aachener MB-FTMW Spektrometers. 1 Mikrowellensynthesizer. 2, 5 PIN-Dioden-Schalter. 3 Einseitenband-Mischer. 4 Verstärker. 6 Resonator. 7 Vorverstärker. 8, 9 Mischer. 10 Transientenrekorder. 11, 12 Signalquelle. 13 Molekularstrahl. 14 Vakuummkammer. 15 Spiegel. 16 Diode. 17, 18 Antenne.

Nach dem Einleiten des Molekularstrahls **13** wird durch Einwirken des Mikrowellenimpulses auf die Moleküle in der Gasphase eine Polarisation erzeugt, die als makroskopisch oszillierendes Dipolmoment beschrieben werden kann. Diese Polarisation zerfällt wieder, wenn der Mikrowellenpuls abgeschaltet wird, da die Teilchen wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück fallen. Dieser Zerfall kann zeitlich verfolgt und als Mikrowellensignal mit der Frequenz  $v + 160 \text{ MHz} + \delta$  detektiert werden. Der Term  $\delta$  gibt den Abstand von der molekularen Resonanzfrequenz, die sog. *off-resonance*, wieder.

Das molekulare Signal wird über einen PIN-Dioden-Schalter **5** und einen rauscharmen Vorverstärker **7** auf den Mischer **8** weitergeleitet und mit der Frequenz  $v$  abgemischt. In einem zweiten Mischer **9** wird das Signal ein zweites Mal mit einer Frequenz von 157,5 MHz abgemischt, die in einem Signalgenerator **12** erzeugt wird. Es entsteht eine Frequenz von  $2,5 \text{ MHz} + \delta$ , die mit Hilfe eines Transientenrekorders **10** digitalisiert und abschließend mit einer Fouriertransformation in das gewünschte Frequenzspektrum umgewandelt wird.

Das für diese Arbeit benutzte MB-FTMW Spektrometer besitzt zwei unterschiedliche Möglichkeiten, die Substanz in die Cavity einzuspritzen. Bei der klassischen Methode wird

eine Gasflasche mit Substanz befüllt [13]. Dabei wird zunächst eine Gasflasche evakuiert und die zu messende Substanz in diese überführt. Anschließend wird mit Helium ein Gasgemisch von 1% Substanz bei Raumtemperatur mit einem Druck von 50 bis 150 kPa hergestellt. Bei Substanzen mit niedrigerem Dampfdruck kann die zweite Möglichkeit der Einspritzung, die „Pfeifenreiniger“ Methode [14], verwendet werden. Dabei wird Substanz mit einem Pfeifenreiniger aufgenommen und in das Metallrohr direkt vor der Düse geschoben. Helium strömt als Trägergas an der Substanz vorbei, nimmt diese auf und wird als Gasgemisch in die Cavity eingespritzt. Diese Methode bietet die Möglichkeit die Substanz bis kurz vor der Düse zu heizen.

## 1.4 Der Hamilton-Operator

Bei der quantenmechanischen Betrachtung von Molekülen wird von der klassische Mechanik ausgegangen und diese in die Quantenmechanik transformiert. Über den Drehimpuls, das Trägheitsmoment und die Winkelgeschwindigkeit erhält man folgenden klassischen Ausdruck für die Rotationsenergie:

$$E_r = \frac{1}{2} \left( \frac{P_a^2}{I_a} + \frac{P_b^2}{I_b} + \frac{P_c^2}{I_c} \right) \quad (1)$$

Die Indizes werden dabei so gewählt, dass  $I_a \leq I_b \leq I_c$  ist. Es können 5 Molekülklassen unterschieden werden:

Kugelkreisel	$I_a = I_b = I_c$
gestauchter symmetrischer Kreisel („oblate top“)	$I_a = I_b < I_c$
gestreckter symmetrischer Kreisel („prolate top“)	$I_a < I_b = I_c$
asymmetrischer Kreisel	$I_a < I_b < I_c$
linearer Kreisel	$I_a \approx 0; I_b = I_c$

Nach Transformation der Gleichung (1) in den quantenmechanischen Ausdruck erhält man für die Gesamtenergie den Hamiltonoperator  $\hat{H}$ . Dabei werden die klassischen Größen wie der Drehimpuls durch quantenmechanischen Operatoren ersetzt.

Im Folgenden ist in Gleichung (2) der Hamiltonoperator, wie er in XIAM [19] verwendet wird, aufgeführt. Dabei wird der Hamiltonoperator des starren Kreisels  $\hat{H}_{rr}$  (siehe Gleichung 3) durch einen Zentrifugalverzerrungsterm  $\hat{H}_{cd}$  (siehe Gleichung 4) erweitert.

$$\hat{H} = \hat{H}_{rr} + \hat{H}_{cd} \quad (2)$$

Der Hamiltonoperator des starren Kreisels setzt sich wie folgt zusammen:

$$\hat{H}_{rr} = B_J \hat{P}^2 + B_K \hat{P}_z^2 + B_- (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \quad (3)$$

$$\text{mit } B_J = \frac{B+C}{2}, B_K = A - \frac{B+C}{2}, B_- = \frac{B-C}{2} \text{ und } \hat{P}^2 = \hat{P}_x^2 + \hat{P}_y^2 + \hat{P}_z^2.$$

Die Rotationskonstanten A, B und C sind über das inverse Trägheitsmoment definiert.

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{\hbar^2}{2I_c}$$

Der quartische Zentrifugalverzerrungsterm  $\hat{H}_{cd}$  setzt sich nach der Watson A-Reduktion [25,26,27] wie folgt zusammen:

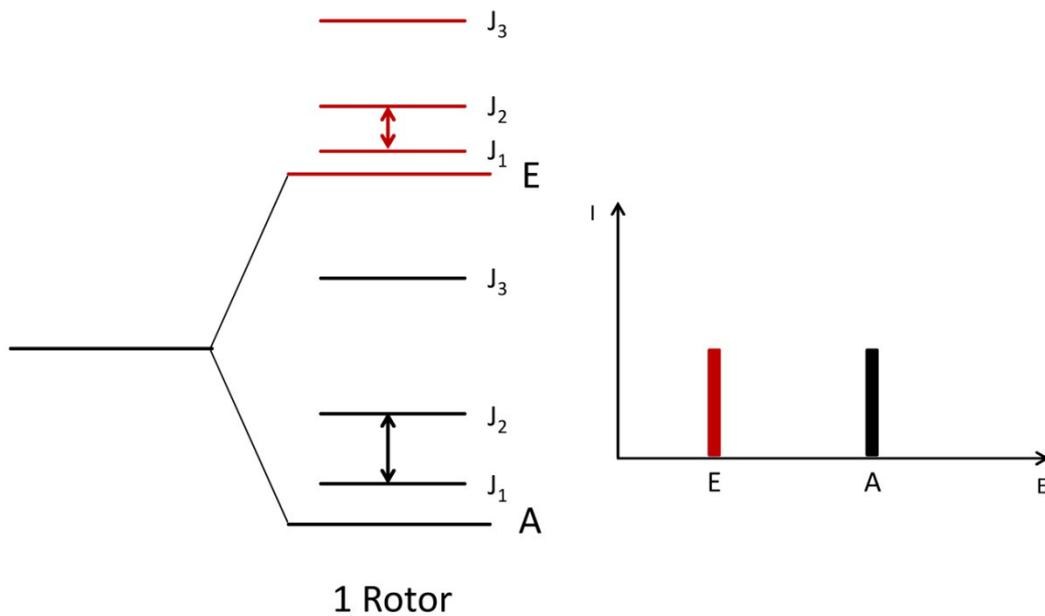
$$\begin{aligned} \hat{H}_{cd} = & -\Delta_J \hat{P}^4 - \Delta_{JK} \hat{P}_z^2 \hat{P}^2 - \Delta_K \hat{P}_z^4 - 2\delta_J \hat{P}^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \\ & - \delta_K (\hat{P}_z^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) \hat{P}_z^2) \end{aligned} \quad (4)$$

Alle Ausdrücke sind in der I<sup>r</sup>-Representation angegeben.

## 1.5 Interne Rotation

Interne Rotation beschreibt die Drehung einer Molekülgruppe (Rotor) gegen das restliche Molekül (Rumpf). Die Rotoren können symmetrisch, wie z.B. eine Methylgruppe, und asymmetrisch, wie z.B. eine NH<sub>2</sub>-Gruppe, sein. Je nach Symmetrie des Rotors ergibt sich eine unterschiedliche Potentialfunktion. Bei der Methylgruppe ist diese dreizählig und hat eine stark variierende von der Struktur des Moleküls abhängige Potentialbarriere. Bei Vorhandensein eines Rotors spalten die Linien im Rotationsspektrum in A- und E-Linien auf. Die Methylgruppe in Essigsäureestern hat eine Rotationsbarriere von ungefähr 100 cm<sup>-1</sup> [28] und erzeugt eine starke Aufspaltung. Die endständige Methylgruppe einer aliphatischen Kohlenstoffkette hat hingegen eine Barriere von ungefähr 1000 cm<sup>-1</sup> [29]. Dies erzeugt eine

sehr geringe Aufspaltung, welche im Rotationsspektrum nicht mehr zu beobachten ist. Dabei gilt: Je kleiner die Barriere, umso größer die Aufspaltung. Nähere Betrachtungen dazu können in der Literatur nachgelesen werden [30]. Die in dieser Arbeit betrachteten Moleküle sind ausschließlich „ein Rotor“- und „ein Rumpf“-Modelle. Die energetische Aufspaltung der A- und E-Rotationsniveaus und die A-E-Doppellinie sind in Abbildung 4 schematisch dargestellt.



**Abbildung 4: A-E-Aufspaltung ausgelöst durch interne Rotation bei einem Molekül mit einem Rotor. Links: Aufspaltung der Rotationsenergieniveaus. Rechts: A-E-Doppellinie im Rotationsspektrum.**

In XIAM [19] wird der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  bei Vorhandensein von interner Rotation um die Terme  $\hat{H}_i$  und  $\hat{H}_{ird}$  erweitert. Dabei beschreibt  $\hat{H}_i$  (Gleichung 5) die Drehung eines dreizähligen Rotors unabhängig vom Rumpf.

$$\hat{H}_i = F(\hat{p} - \rho\hat{P})^2 + \frac{V_3}{2}(1 - \cos 3\tau) \quad (5)$$

Der Winkel  $\tau$  beschreibt den Winkel zwischen dem Rotor und dem Rumpf. Der Operator  $\hat{p}$  ist der Drehimpulsoperator des internen Rotors. F ist definiert als  $F = \frac{F_0}{r}$ , wobei  $F_0$  die Rotationskonstante des internen Rotors und  $r$  der Reduktionsfaktor ( $r = 1 - \sum_g \frac{\lambda_g^2 I_g}{I_g}$ ) ist.

Der Term  $\hat{H}_{ird}$  (Gleichung 6) beschreibt die Wechselwirkung zwischen der Gesamttrotation und der internen Rotation. Die Konstanten  $D_{pi2J}$ ,  $D_{pi2K}$  und  $D_{pi2-}$  sind in Literatur [31] definiert.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ird} = & D_{pi2J}(\hat{p} - \rho\hat{P})^2 \hat{P}^2 + D_{pi2K} \left[ (\hat{p} - \rho\hat{P})^2 \hat{P}_z^2 + \hat{P}_z^2 (\hat{p} - \rho\hat{P})^2 \right] + \\ & + D_{pi2-} \left[ (\hat{p} - \rho\hat{P})^2 (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) + (\hat{P}_x^2 - \hat{P}_y^2) (\hat{p} - \rho\hat{P})^2 \right] \end{aligned} \quad (6)$$

## 1.6 Benennung der Konformere

Um eine eindeutige Klassifizierung der Konformere zu gewährleisten, wurde die Nomenklatur aus der Literatur [11] [32] verwendet. Dabei wird sukzessiv jede Drehachse in der Newman-Projektion betrachtet und der entsprechende Torsionswinkel wie bei einer linkshändigen Helix als **M**, bei einer rechtshändigen Helix als **P** und bei einer antiperiplanaren Konformation als **a** notiert [33]. In Abbildung 5 sind die drei möglichen Konformationen als Newman-Projektion abgebildet. Bei den Carbonsäureestern wird die Benennung der Torsionswinkel von der Säuregruppe aus begonnen. Die Nomenklatur richtet sich nach der Benennung von  $sp^3$  hybridisierten C-C Bindungen mit drei Potentialmulden wie von Cahn, Ingold und Prelog beschrieben [34].

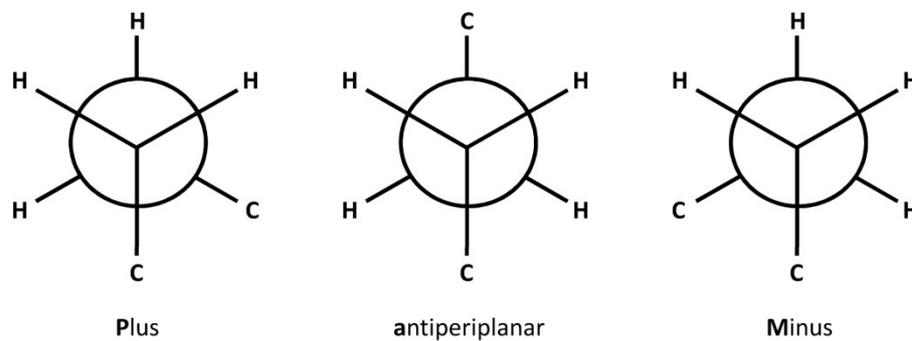


Abbildung 5: Nomenklatur zur Benennung der Konformere für einen Torsionswinkel zwischen einer  $sp^3$  hybridisierten Bindung, dargestellt in der Newman-Projektion.

## 2 n-Butylacetat (Essigsäure-n-butylester)

Das Molekül n-Butylacetat ( $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ) gehört zu der Gruppe der Carbonsäureester. Es hat einen angenehmen, fruchtartigen Geruch und ist Bestandteil der Apfelsorten Cox Orange und Royal Gala [35]. Hergestellt wird das Molekül durch Veresterung von Essigsäure und 1-Butanol mit Schwefelsäure als Katalysator. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die sich auf Grund des Dampfdruckes von 13 hPa (20 °C) [36] gut eignet, um mikrowellenspektroskopisch untersucht zu werden.

### 2.1 Aufbau des Moleküls

In Abbildung 6 ist die Struktur des Moleküls n-Butylacetat mit seinen Drehachsen a bis e abgebildet. Das Molekül besteht aus zwei funktionellen Gruppen, der „starren“ Acetat- und der n-Butyl-Gruppe, die verschiedene Konformationen zulässt. Die Acetatmethylgruppe ist der interne Rotor des Moleküls. Durch Drehung um die Achse a werden keine neuen Konformere gebildet. Die Drehachse b entscheidet, ob das Molekül eine *cis*- oder *trans*-Konformation aufweist. In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass die *trans*-Konformation bei Estern energetisch günstiger ist als die *cis*-Konformation. Die Energie der *cis*-Konformation ist dabei ca. 30 kJ/mol höher als die Energie der *trans*-Konformation [12,13,37]. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit lediglich die *trans*-Konformationen untersucht. Durch Drehung um die Achsen c bis e werden unterschiedliche Konformere generiert. Es werden dabei nur die drei Energieminima der  $\text{sp}^3$  hybridisierten Bindungen betrachtet. Es ergeben sich  $3^3 = 27$  Konformere. Das Konformer **aaa** hat  $\text{C}_5$ -Symmetrie. Die restlichen dreizehn Konformere haben  $\text{C}_1$ -Symmetrie und liegen als Enantiomerenpaaren vor. Enantiomere haben die gleiche Energie und die gleichen physikalischen Eigenschaften und können nicht mikrowellenspektroskopisch unterschieden werden. Die Anzahl der Konformere kann somit zu 14 energetisch unterschiedliche Konformere zusammengefasst werden

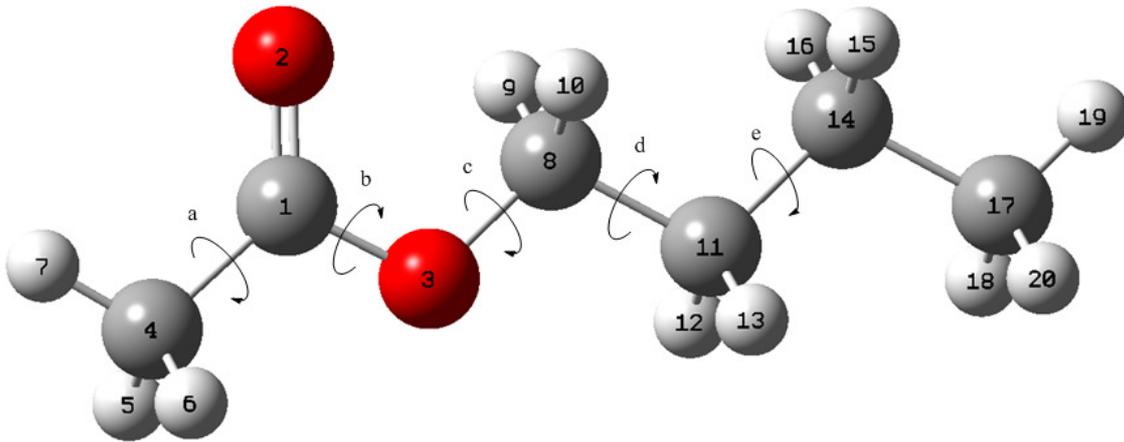


Abbildung 6: Struktur des Moleküls *n*-Butylacetat mit den eingezeichneten Drehachsen. Die Drehachse a, die Acetatmethylgruppe, ist der interne Rotor des Moleküls. Die Drehachse b entscheidet über die *cis* oder *trans* Konformation des Moleküls. Durch Drehung um die Achsen c bis e werden weitere Konformere gebildet.

## 2.2 Quantenchemische Berechnungen

Für jedes Konformer von *n*-Butylacetat wurden Geometrieoptimierungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau mit dem Programm Gaussian03 [16] durchgeführt. Alle vierzehn Konformere sind mit ihren Geometrien im Anhang in Abbildung A1 abgebildet. Die zugehörigen Atomkoordinaten sind in Tabelle A1 aufgelistet. Für jedes optimierte Konformer wurde anschließend eine Frequenzrechnung durchgeführt, um sicherzugehen, ob es sich bei dem berechneten Energiewert um ein Minimum oder Sattelpunkt handelt. Bei allen Frequenzrechnungen wurden keine imaginären Frequenzen gefunden. In Tabelle A2 im Anhang sind die quantenchemischen Parameter wie die absoluten und relativen Energien, die theoretischen Rotationskonstanten, die Dipolmomente, die Winkel des internen Rotors, die Trägheitsmomente und die Ray'schen Parameter [38] für alle vierzehn geometrieoptimierten Konformere von *n*-Butylacetat aufgeführt.

In Abbildung 7 sind die berechneten Energien der jeweiligen Konformere abgebildet. Die Energien sind relativ zu dem Konformer mit der niedrigsten Energie, aufsteigend und in kJ/mol dargestellt. Das Konformer **aPa** hat die niedrigste Energie. Die Energiedifferenz zu dem Konformer mit der höchsten Energie beträgt 5,4 kJ/mol. Die berechneten Rotationskonstanten der jeweiligen Konformere ausgehend von dem Konformer mit der niedrigsten Energie sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Rotationskonstante A hebt sich deutlich von den Rotationskonstanten B und C ab, welche als nahezu gleich betrachtet

---

werden können. Aus dem Zusammenhang  $A > B \approx C$  lässt sich folgern, dass es sich bei allen berechneten Konformeren um annähernd symmetrische Kreisel handelt. Durch den Ray'schen Parameter  $\kappa$  [38] kann das Maß der Asymmetrie festgestellt werden.

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Dabei sind A, B und C die Rotationskonstanten im Hauptachsensystem. Die Grenzwerte liegen bei  $\kappa = -1$  für einen „prolaten“ und bei  $\kappa = +1$  für einen „oblaten“ Rotator. Die größte Asymmetrie liegt bei  $\kappa = 0$  vor. Alle Konformere haben einen Wert von nahezu -1. Dies bedeutet, dass die Konformere „*near prolate tops*“ sind. In Abbildung 9 sind die Winkel des internen Rotors für jedes auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Konformer abgebildet.

Für unterschiedliche Methoden und Basissätze wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, um die Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Rotationskonstanten zu untersuchen. Die verwendeten Methoden sind Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional nach Becke Lee Yang (B3LYP). Bei den verwendeten Basissätzen handelt es sich um 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311++G(d,p). Sämtliche optimierten Strukturen sind stabil, imaginäre Frequenzen wurden bei den Frequenzrechnungen nicht gefunden. In Tabelle 1 sind die berechneten Rotationskonstanten in GHz, die Abweichungen zum experimentellen Wert in Prozent, die jeweiligen Stabilisierungsenergien, die Nullpunktsenergien und die gesamten Dipolmomente angegeben. Die Abweichungen beziehen sich auf die experimentellen Rotationskonstanten des Konformers **aPa**: A = 4,895 GHz, B = 0,849 GHz und C = 0,767 GHz. Auf die Bestimmung dieser experimentellen Werte wird im Kapitel 2.3 eingegangen. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten liegt bei der Methode und dem Basissatz MP2/6-311+G(d,p) vor. Der für die n-Butylacetat-Konformere verwendete Basissatz 6-311++G(d,p) mit der MP2 Methode hat ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

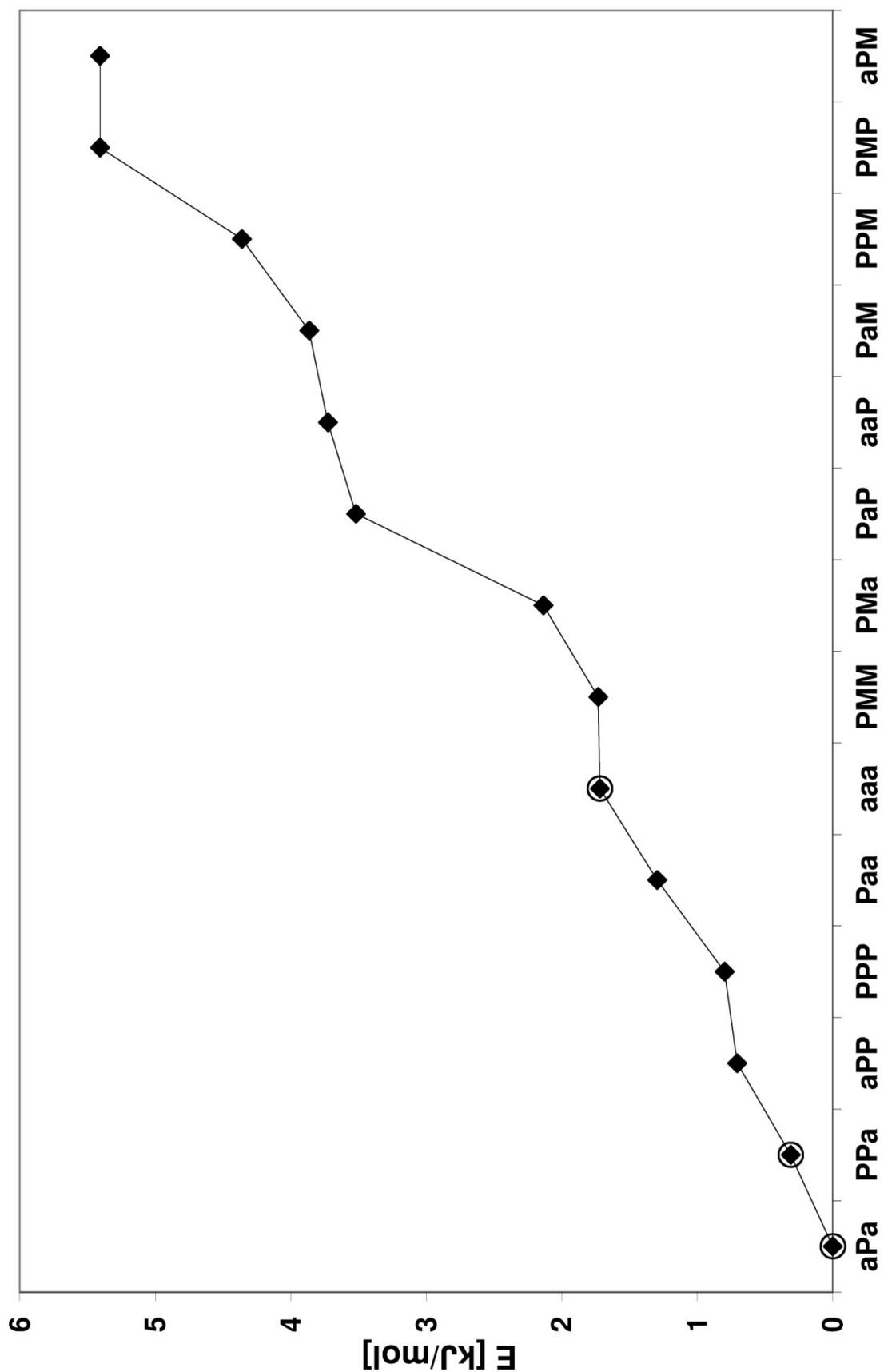


Abbildung 7: Relative Energien der quantenchemischen Rechnungen des Moleküls *n*-Butylacetat auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau im Bezug zum Konformer mit der niedrigsten Energie. Die zugeordneten Konformeren sind mit Kreisen markiert.

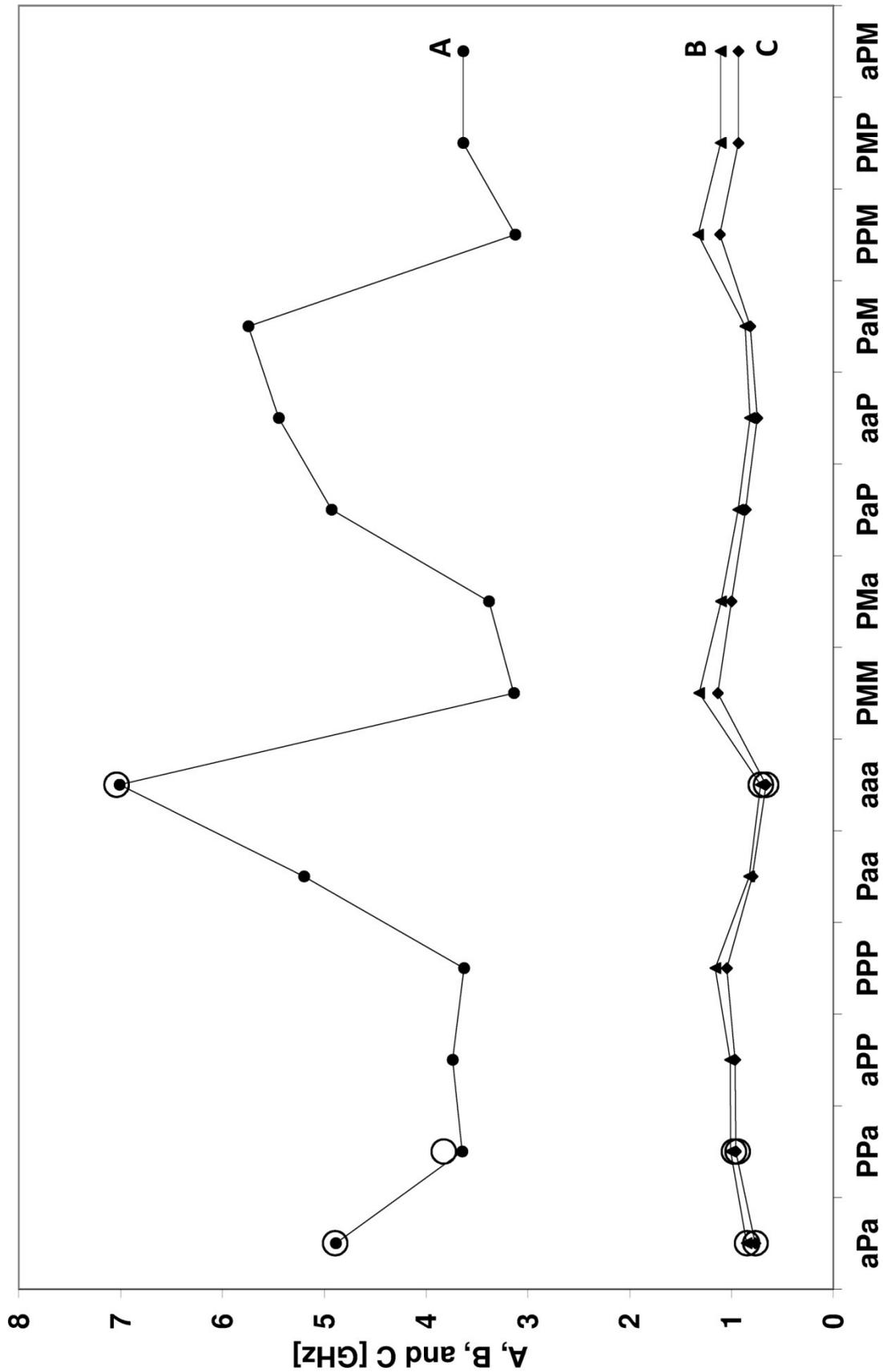


Abbildung 8: Rotationskonstanten der jeweiligen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierten Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat ausgehend vom Konformer mit der niedrigsten Energie. Die experimentell gefundenen Rotationskonstanten der zugeordneten Konformeren sind mit Kreisen markiert.

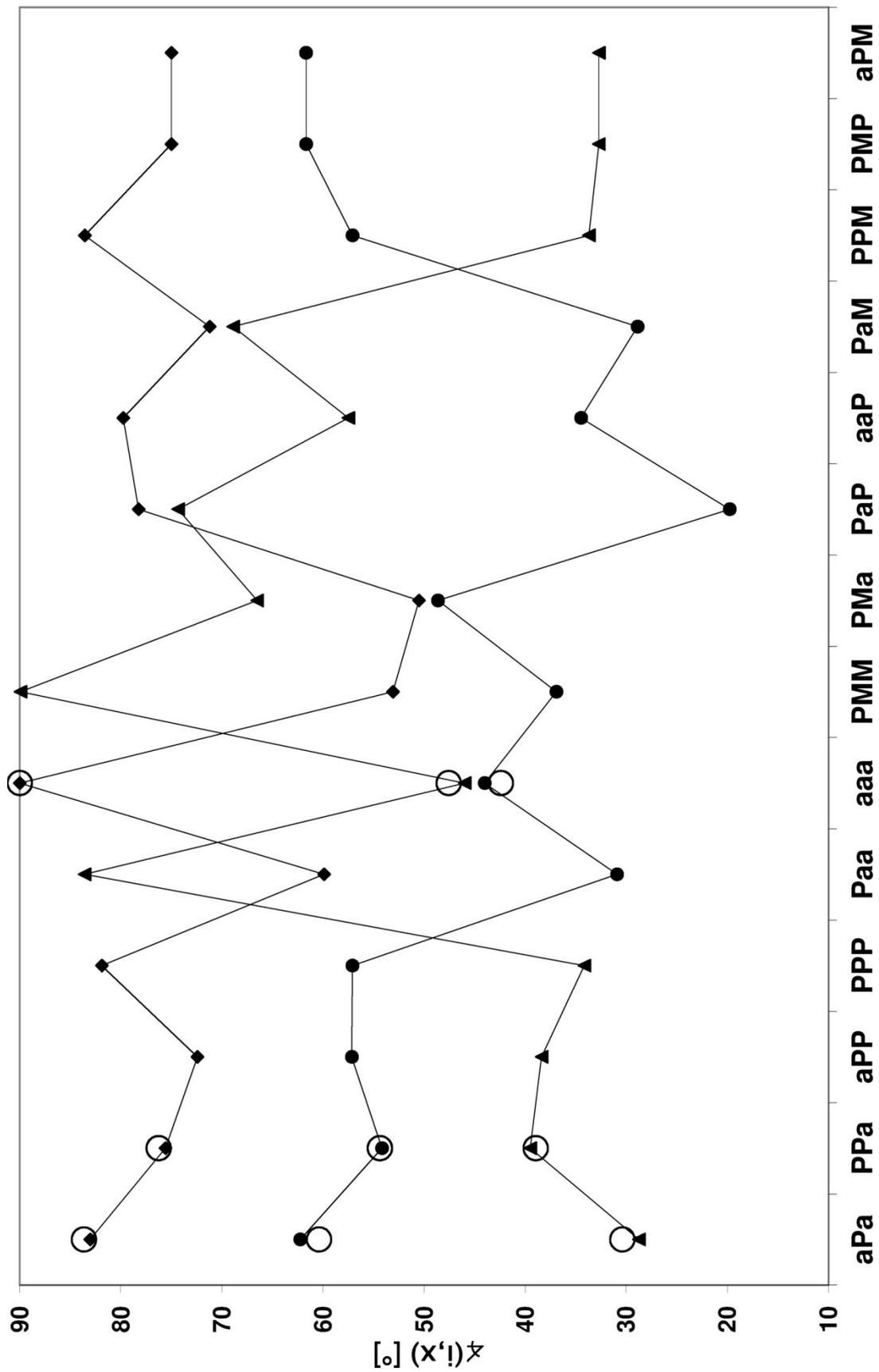


Abbildung 9: Winkel des internen Rotors der geometrieoptimierten Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat. Die Winkel des internen Rotors  $\angle(i,a)$  sind mit Punkten markiert,  $\angle(i,b)$  mit Dreiecken und  $\angle(i,c)$  mit Rauten. Die experimentell erhaltenen Winkel der zugeordneten Konformere sind mit Kreisen markiert.

**Tabelle 1: Quantenchemische Untersuchungen von Konformer aPa mit verschiedenen Basissätzen und Methoden.**

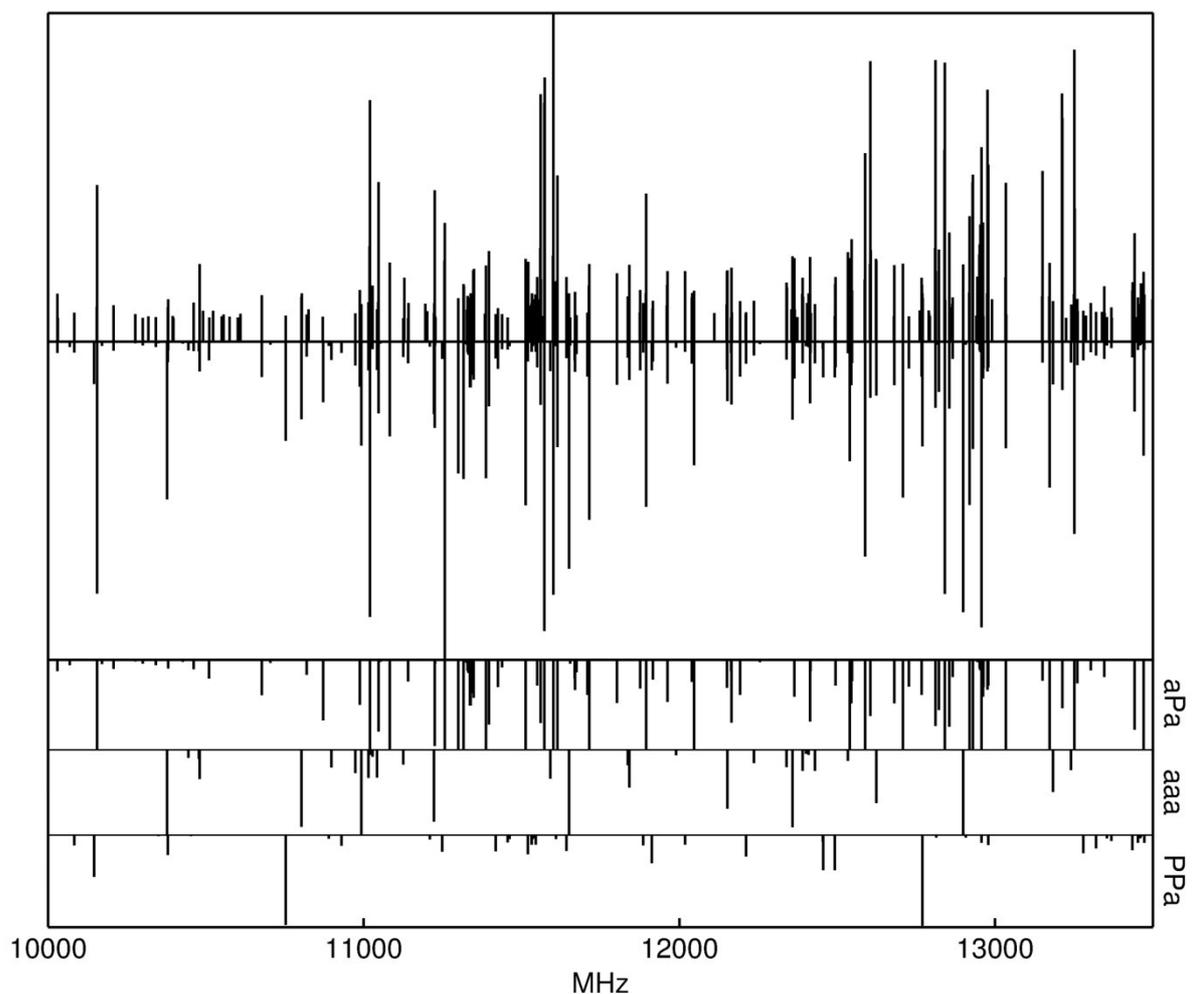
	A <sup>[a]</sup>	Abw. <sup>[b]</sup>	B	Abw.	C	Abw.	E [Hart.] <sup>[c]</sup>	ZPE [Hart.] <sup>[d]</sup>	$\mu$ <sup>[e]</sup>
HF/6-31G(d,p)	4,941	1,0	0,854	0,6	0,770	0,4	-383,965019	-383,777699	2,20
HF/6-31+G(d,p)	4,964	1,5	0,849	0,0	0,767	0,0	-383,972198	-383,785330	2,35
HF/6-31++G(d,p)	4,966	1,6	0,849	0,0	0,766	-0,2	-383,972522	-383,785657	2,35
HF/6-311G(d,p)	4,946	1,1	0,854	0,6	0,770	0,4	-384,044993	-383,858824	2,17
HF/6-311+G(d,p)	4,972	1,7	0,850	0,1	0,767	0,0	-384,050530	-383,864469	2,31
HF/6-311++G(d,p)	4,974	1,7	0,850	0,1	0,767	0,0	-384,050753	-383,864692	2,31
MP2/6-31G(d,p)	4,829	-1,2	0,860	1,3	0,773	0,7	-385,172181	-384,991748	2,16
MP2/6-31+G(d,p)	4,856	-0,7	0,852	0,3	0,768	0,1	-385,192274	-385,013039	2,32
MP2/6-31++G(d,p)	4,857	-0,7	0,852	0,3	0,768	0,1	-385,193827	-385,014674	2,32
MP2/6-311G(d,p)	4,830	-1,2	0,861	1,4	0,774	0,9	-385,323763	-385,146267	2,10
MP2/6-311+G(d,p)	4,890	0,0	0,853	0,4	0,769	0,2	-385,336491	-385,159369	2,25
MP2/6-311++G(d,p)	4,887	-0,1	0,853	0,4	0,769	0,2	-385,337315	-385,160260	2,25
B3LYP/6-31G(d,p)	4,849	-0,8	0,842	-0,9	0,759	-1,1	-386,351644	-386,176211	2,02
B3LYP/6-31+G(d,p)	4,897	0,1	0,833	-1,9	0,752	-2,0	-386,366694	-386,191890	2,25
B3LYP/6-31++G(d,p)	4,902	0,2	0,832	-2,0	0,752	-2,0	-386,366892	-386,192098	2,25
B3LYP/6-311G(d,p)	4,848	-0,9	0,843	-0,7	0,761	-0,8	-386,445382	-386,270984	1,97
B3LYP/6-311+G(d,p)	4,898	0,2	0,836	-1,6	0,755	-1,6	-386,452548	-386,278295	2,18
B3LYP/6-311++G(d,p)	4,903	0,3	0,836	-1,6	0,755	-1,6	-386,452690	-386,278445	2,18

[a] Rotationskonstanten A, B, C in GHz. [b] Relative Abweichung in Prozent in Bezug zu den experimentell erhaltenen Werten des Konformers aPa aus dem Programm XIAM. [c] Stabilisierungsenergien. [d] Summe der Stabilisierungsenergien und Nullpunktsenergien. [e] Dipolmomente in Debye.

## 2.3 Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen

Die Rotationskonstanten, erhalten aus den quantenchemischen Rechnungen, wurden verwendet, um die Spektren der unterschiedlichen Konformere mit dem Programm XIAM [19] vorauszuberechnen. Dabei wurde der Schwerpunkt auf das Konformer **aPa** gelegt, da dieses Konformer die niedrigste theoretische Stabilisierungsenergie aufweist und somit die stärksten Linien im Spektrum haben sollte. Für dieses Konformer wurden im Bereich von 10,0 bis 13,5 GHz zwei a-Typ R-Zweige und starke b-Typ Linien vorhergesagt. Mit dem Aachener MB-FTMW Spektrometer [18] wurde anschließend ein Breitbandscan in diesem Frequenzbereich durchgeführt. Der gesamte Scan ist im Anhang B abgebildet. Für die Messungen wurde die „klassische Methode“ zum Einspritzen der Substanz in die Cavity verwendet. Insgesamt konnten über 300 Linien nach den Einzelmessungen bestätigt werden. Alle starken und die meisten der schwachen Linien konnten den Konformeren **aPa**, **PPa** und **aaa** zugeordnet werden, welche sich in der energetischen Reihenfolge auf Platz eins, zwei und sechs befinden. Ungefähr 80 schwache Linien konnten nicht zugeordnet werden. Diese Linien gehören vermutlich zu Teilspektren von weiteren Konformeren. Es sind zu wenige,

bzw. zu schwache weitere Übergänge vorhanden, um diese erfolgreich zuordnen zu können. In Abbildung 10 ist im oberen Teil das gemessene Spektrum im Gesamten dargestellt. Darunter sind die zugeordneten Linien aller Konformere und die Einzelspektren der Konformere **aPa**, **aaa** und **PPa** dargestellt. Durch die Abbildung wird die exzellente Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Spektren gezeigt. Im Folgenden wird die Zuordnung der Konformere **aPa**, **aaa** und **PPa** beschrieben.

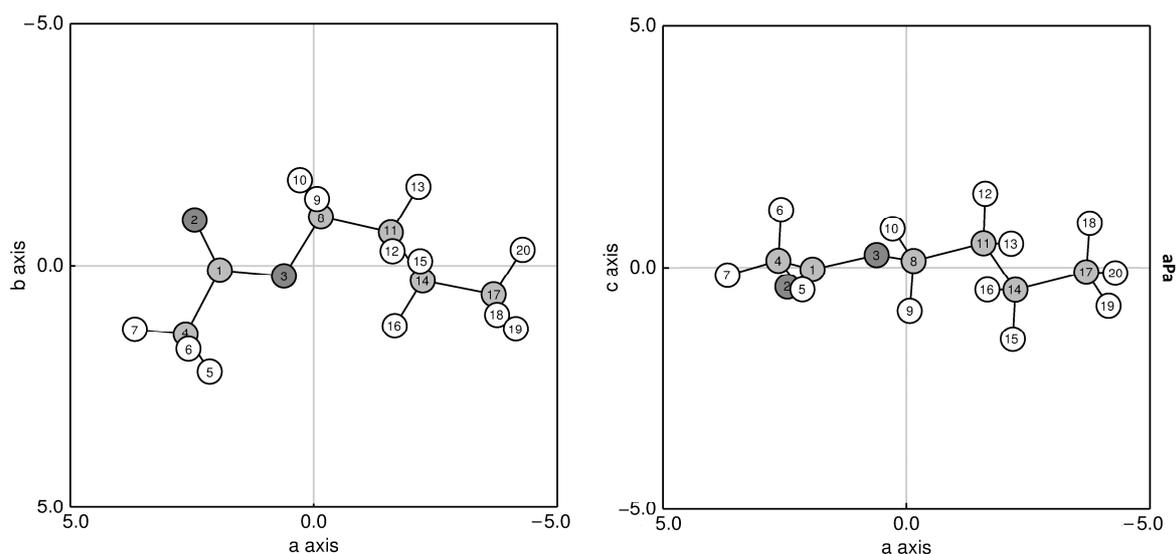


**Abbildung 10:** Im oberen Teil ist das gemessene Spektrum von *n*-Butylacetat dargestellt. Lediglich Linien oberhalb einer gewissen Intensität sind abgebildet. Darunter sind alle zugeordneten Linien im Gesamten und der jeweiligen Konformere **aPa**, **aaa** und **PPa** aufgetragen.

#### Konformer **aPa** ( $C_1$ -Symmetrie):

Zunächst wurden die Linien der A-Spezies zugeordnet, da diese näherungsweise als starrer Rotator betrachtet werden können. Die a-Typ Linien des R-Zweiges konnten anfänglich mit dem Programm XIAM [19] identifiziert werden. Durch diesen Fit wurden genauere B und C

Rotationskonstanten erhalten, welche im nächsten Schritt fixiert wurden, um durch Veränderung der A Rotationskonstanten die b-Typ Linien des Q-Zweiges zu identifizieren. Anschließend wurden die fixierten Rotationskonstanten B und C wieder freigegeben. Auf diese Weise konnten 66 Linien der A-Spezies vom Typ a, b und c zugeordnet werden. Zur Identifikation der E-Spezies-Linien werden die Winkel des internen Rotors und eine Abschätzung der Rotationsbarriere benötigt. Die Winkel des internen Rotors werden aus den quantenchemischen Rechnungen erhalten. Die Rotationsbarriere kann durch Vergleich mit ähnlichen Molekülen abgeschätzt werden. Bisherige Veröffentlichungen über Essigsäureester, wie Methylacetat [9,28] und Ethylacetat [10], haben gezeigt, dass die interne Rotationsbarriere der Methylgruppe einen Wert von ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  hat. Durch Annahme dieser Werte konnten 64 Linien der E-Spezies zugeordnet werden. Nachdem die Linien der A- und E-Spezies identifiziert wurden, konnte ein Fit der Rotationskonstanten A, B und C, der Verzerrungskonstanten  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_j$  und  $\delta_k$ , der zusätzlichen Wechselwirkungstermen  $D_{pi2j}$ ,  $D_{pi2r}$ , der Winkel des internen Rotors und der Rotationsbarriere  $F_0$  erhalten werden (siehe Tabelle 2). Insgesamt konnten 130 Linien, 66 Linien der A- und 64 Linien der E-Spezies, mit einer Standardabweichung von 12,7 kHz mit dem Programm XIAM [19] zugeordnet werden. Die zugehörige Frequenzliste befindet sich im Anhang in Tabelle A3.



**Abbildung 11:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers aPa des Moleküls n-Butylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

Bei Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Werten zeigt das Konformers **aPa** die beste Übereinstimmung. Die entsprechenden Rotationskonstanten und Winkel des internen Rotors werden in Tabelle 2 miteinander verglichen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die gefundene Struktur für diese Zuordnung die von Konformer **aPa** ist, welche in Abbildung 11 dargestellt ist. Weiterhin hat sich die Annahme, dass das Konformer mit der niedrigsten theoretischen Stabilisierungsenergie die stärksten Linien im Spektrum hat, bestätigt. Das Trägheitsmoment des internen Rotors  $I_y$  ist verglichen mit dem theoretischen Wert zu hoch. In Kapitel 5 wird dieser Aspekt näher betrachtet.

**Tabelle 2: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten von Konformer aPa des Moleküls n-Butylacetat.**

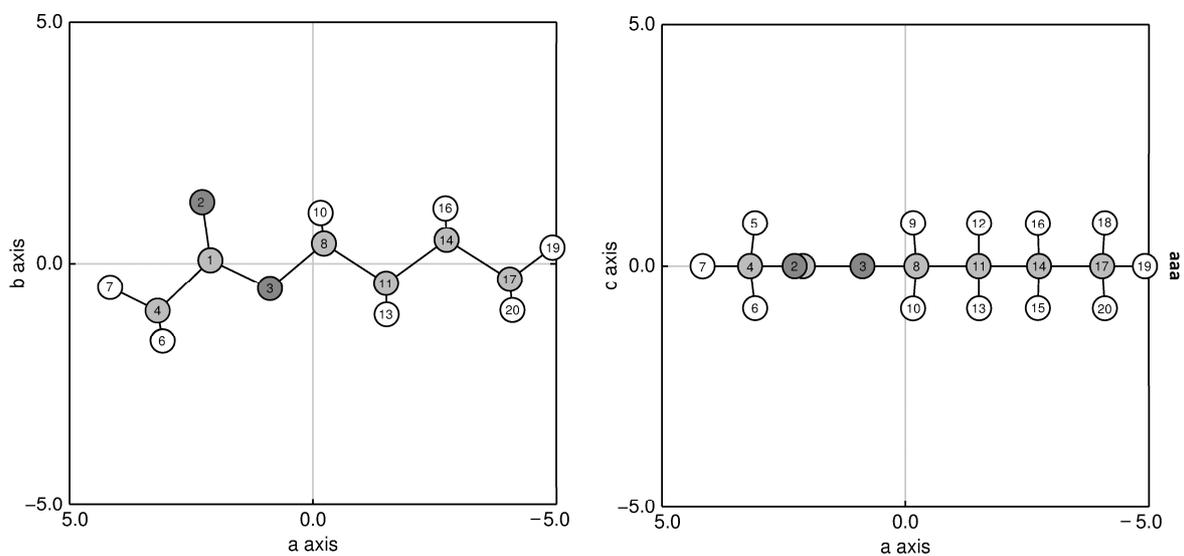
Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	aPa <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i>
$E^{[a]}$	Hartree		-385,33732	
$E + ZPE^{[b]}$	Hartree		-385,16026	
A	GHz	4,8949998(45)	4,8870819	0,00792
B	GHz	0,8492464(11)	0,8530132	-0,00377
C	GHz	0,7672614(11)	0,7688420	-0,00158
$\Delta_J$	kHz	0,1251(13)		
$\Delta_{JK}$	kHz	-1,985(12)		
$\Delta_K$	kHz	21,63(94)		
$\delta_J$	kHz	0,01409(52)		
$\delta_K$	kHz	0,672(54)		
$D_{pi2+}$	kHz	80,38(21)		
$D_{pi2-}$	kHz	42,410(86)		
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	60,4030(05)	62,256	-1,853
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	30,4041(08)	28,756	1,648
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	83,6586(15)	83,030	0,629
$F_0$	GHz	149,413(12)	158,075	
$I_y^{[d]}$	$u\text{\AA}^2$	3,38242(28)	3,197083	
$V_3^{[e]}$	GHz	2842,69(24)		
	$\text{cm}^{-1}$	94,8219(80)		
	kJ/mol	1,134323(96)		
$\mu_a$	Debye		-1,4345	
$\mu_b$	Debye		1,586	
$\mu_c$	Debye		0,6840	
$\mu$	Debye		2,2452	
N(A/E)		66/64		
$\sigma$	kHz	12,7		

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau.

Konformer aaa ( $C_5$ -Symmetrie):

Das nächste Konformer welches zugeordnet wurde, ist das Konformer **aaa**. Es befindet sich in der energetischen Reihenfolge auf Platz sechs. Vorherige Veröffentlichungen haben gezeigt, dass quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau bei  $C_5$ -Symmetrie die Rotationskonstanten sehr genau bestimmen können [14]. Dies ermöglichte trotz der schwachen Übergänge (siehe Abbildung 10) und der auf Grund der  $C_5$ -Symmetrie nicht vorhandenen c-Typ Linien eine Zuordnung. Insgesamt konnten 43 Linien, 22 Linien der A- und 21 Linien der E-Spezies, mit einer Standardabweichung von 3,2 kHz mit dem Programm XIAM zugeordnet werden. Die zugehörige Frequenzliste befindet sich im Anhang in Tabelle A4. Der Vergleich mit den theoretischen Rotationskonstanten und Winkeln des internen Rotors zeigt, dass die Zuordnung gut zu den quantenchemischen Werten des Konformers **aaa** passt. Die gefitteten Parameter und die quantenchemischen Werte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die geometrieoptimierte Struktur ist in Abbildung 12 dargestellt. Auf Grund der  $C_5$ -Symmetrie des Konformers **aaa** wurde der Winkel  $\angle(i,c)$  auf  $90,0^\circ$  fixiert.



**Abbildung 12:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers **aaa** des Moleküls *n*-Butylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

**Tabelle 3: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten von Konformer aaa des Moleküls n-Butylacetat.**

Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	aaa <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i>
$E^{[a]}$	Hartree		-385,33666	
$E + ZPE^{[b]}$	Hartree		-385,15963	
A	GHz	7,041400(61)	7,0116593	0,02974
B	GHz	0,7143262(14)	0,7153201	0,00099
C	GHz	0,6624044(29)	0,6624859	0,00008
$\Delta_J$	kHz	0,0155(10)		
$\Delta_{JK}$	kHz	0,238(10)		
$\Delta_K$	kHz	6,44(55)		
$D_{pi2J}$	kHz	34,08(39)		
$D_{pi2-}$	kHz	11,86(31)		
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	42,418(03)	44,014	-1,596
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	47,582(03)	45,986	1,596
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	90,000 <sup>[h]</sup>	89,989	0,011
$F_0$	GHz	153,27(21)	158,073	
$I_V^{[d]}$	uÅ <sup>2</sup>	3,2972(45)	3,197115	
$V_3^{[e]}$	GHz	2878,1(37)		
	cm <sup>-1</sup>	96,00(12)		
	kJ/mol	1,1484(15)		
$\mu_a$	Debye		-1,0456	
$\mu_b$	Debye		-1,9503	
$\mu_c$	Debye		0,0005	
$\mu$	Debye		2,2130	
N(A/E)		22/21		
$\sigma$	kHz	3,2		

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. [h] Auf Grund von C<sub>s</sub>-Symmetrie fixiert.

### Konformer PPa (C<sub>1</sub>-Symmetrie):

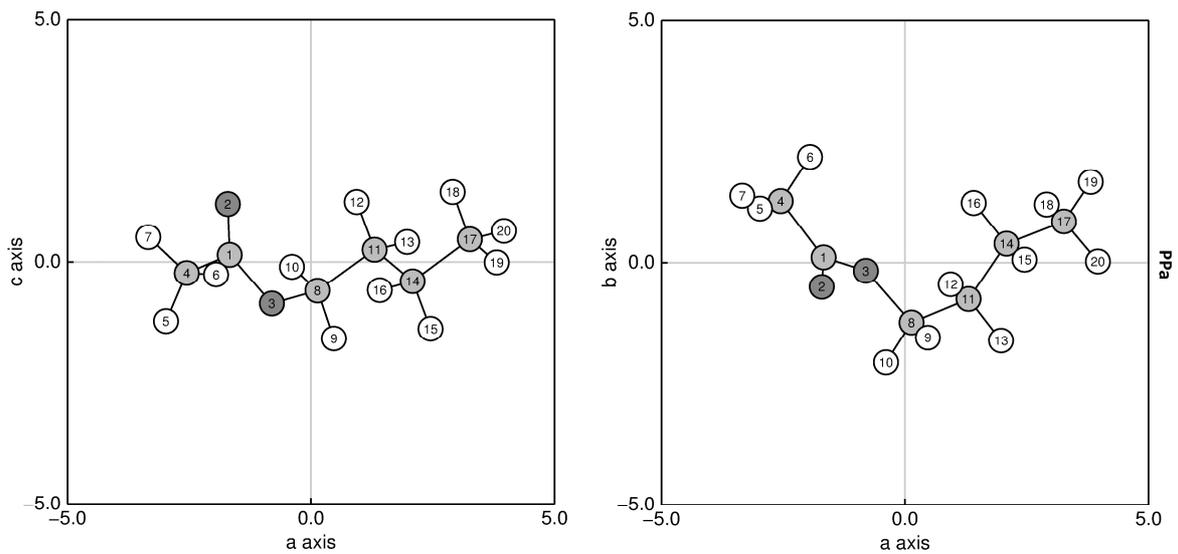
Nach erfolgreicher Zuordnung der Konformere **aPa** und **aaa** waren im Spektrum 150 Linien übrig, davon einige mittelstarke und viele schwache Linien. Bei der anschließenden Zuordnung wurde der Fokus auf die energetisch niedrigeren Konformere gelegt. So konnten die stärksten verbliebenen Linien im Spektrum zugeordnet werden. Der zugehörige XIAM Fit beinhaltet 71 Linien, davon 37 Linien der A- und 34 Linien der E-Spezies, mit einer Standardabweichung von 12,9 kHz. Die zugehörige Frequenzliste befindet sich im Anhang in Tabelle A5. In Abbildung 10 ist das Spektrum der zugeordneten Linien abgebildet. Die experimentell erhaltenen Rotationskonstanten haben eine gute Übereinstimmung mit den

quantenchemischen Werten der beiden Konformere **PPa** und **aPP**. Bei näherer Betrachtung stimmen jedoch die experimentell erhaltenen Winkel des internen Rotors besser mit den theoretischen Winkeln des Konformers **PPa** überein. Es ist daher anzunehmen, dass die Struktur des zugeordneten Konformers die des Konformers **PPa** ist. Die geometrieoptimierte Struktur von Konformer PPa ist in Abbildung 13 abgebildet. Dieses befindet sich in energetischer Reihenfolge auf Platz zwei. In Tabelle 4 sind die experimentellen und theoretischen Werte angegeben.

**Tabelle 4: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten der Konformere PPa und aPP des Moleküls n-Butylacetat.**

Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	PPa <sup>[g]</sup>	aPP <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i> <sup>[h]</sup>
$E^{[a]}$	Hartree		-385,33720	-385,33705	
$E + ZPE^{[b]}$	Hartree		-385,15986	-385,15964	
A	GHz	3,8284817(63)	3,645696	3,739913	0.18279
B	GHz	0,9783429(94)	1,008856	1,015109	-0.03051
C	GHz	0,9421425(90)	0,957124	0,965822	-0.01498
$\Delta_J$	kHz	0,681(12)			
$\Delta_{JK}$	kHz	-4,186(66)			
$\Delta_K$	kHz	17,7(12)			
$\delta_J$	kHz	-0,0132(44)			
$\delta_K$	kHz	5,3(33)			
$D_{pi2J}$	kHz	85,47(36)			
$D_{pi2-}$	kHz	26,7(12)			
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	54,3821(07)	54,168	57,149	-0.214
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	38,9702(51)	39,508	38,378	-0.538
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	76,2653(96)	75,579	72,425	-0.686
$F_0$	GHz	151,651(46)	158,0437	158,0791	
$I_V^{[d]}$	$u\text{\AA}^2$	3,3325(10)	3,197717	3,197100	
$V_3^{[e]}$	GHz	2873,11(87)			
	$\text{cm}^{-1}$	95,837(29)			
	kJ/mol	1,14646(35)			
$\mu_a$	Debye		0,609	-1,201	
$\mu_b$	Debye		0,772	1,268	
$\mu_c$	Debye		-1,763	-1,499	
$\mu$	Debye		2,019	2,301	
N(A/E)		37/34			
$\sigma$	kHz	12,9			

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet. [a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. [h] Vergleich der experimentell erhaltenen Parameter mit den theoretischen Werten des Konformers PPa.



**Abbildung 13:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers PPa des Moleküls *n*-Butylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

### Veröffentlichungsstatus

Teile dieses Kapitels sind im Journal of Molecular Spectroscopy unter T. Attig, L. W. Sutikdja, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **284-285**, 8-15 (2013) veröffentlicht.

### 3 n-Pentylacetat (Essigsäure-n-pentylester)

Das Molekül n-Pentylacetat ( $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ) gehört zu der Gruppe der Carbonsäureester. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche einen birnen- oder bananenartigen Geruch besitzt. Verwendung findet die Substanz als Lack- und Harzlösungsmittel, in der Parfümerie- und Aromaindustrie sowie in der Chromatographie [39]. Das Molekül kann leicht durch Veresterung der Essigsäure mit Pentanol mit Schwefelsäure als Katalysator hergestellt werden. Durch den Dampfdruck von 6 hPa bei 20 °C [40] ist es gut geeignet, um mikrowellenspektroskopisch untersucht zu werden.

#### 3.1 Aufbau des Moleküls

In Abbildung 14 ist das Molekül n-Pentylacetat mit seinen Drehachsen abgebildet. Wie bei n-Butylacetat werden nur die *trans*-Konformere betrachtet (siehe Kapitel 2.1). Die Acetatmethylgruppe ist der interne Rotor. Durch Drehung um die Torsionswinkel  $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$ ,  $\theta_{III}$  und  $\theta_{IV}$  werden die unterschiedlichen Konformere gebildet. Es werden dabei nur die drei Energieminima der  $\text{sp}^3$  hybridisierten Bindungen betrachtet. Insgesamt können  $3^3 = 81$  Konformere generiert werden.

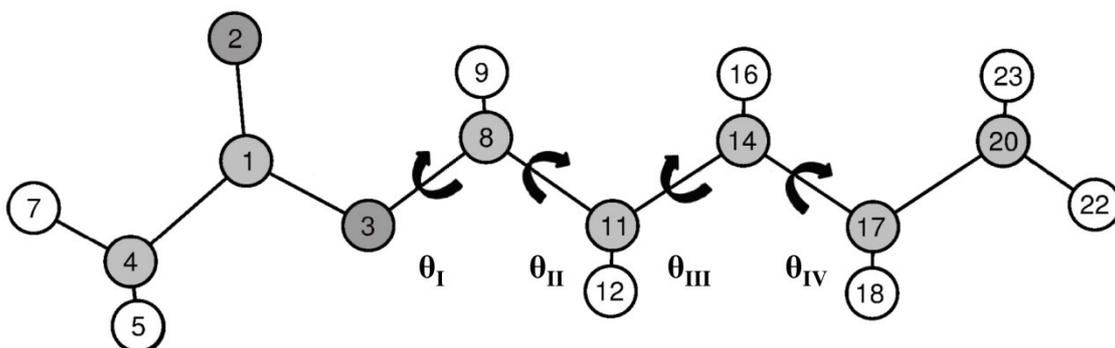


Abbildung 14: Struktur des Moleküls n-Pentylacetat mit den eingezeichneten Drehachsen. Die Acetatmethylgruppe ist der interne Rotor des Moleküls. Die Drehachsen mit den Winkeln  $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$ ,  $\theta_{III}$  und  $\theta_{IV}$  bilden die unterschiedlichen Konformere.

Ein Konformer besitzt  $C_5$ -Symmetrie, die restlichen Konformere haben  $C_1$ -Symmetrie. Enantiomere haben die gleiche Energie und gleiche physikalische Eigenschaften und können nicht mikrowellenspektroskopisch unterschieden werden. Die 81 Konformere können somit zu 41 energetisch unterschiedliche Konformere zusammengefasst werden.

### 3.2 Quantenchemische Berechnungen

Für jedes der 41 energetisch unterschiedlichen Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat wurde eine Geometrieoptimierung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau mit dem Programm Gaussian09 [16] durchgeführt. Auf Grund von sterischer Hinderung konnte das Konformer **MPMP** nicht optimiert werden. Die restlichen 40 Rechnungen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Im Anhang sind in Abbildung B1 die optimierten Geometrien aller Konformere abgebildet. Die zugehörigen Atomkoordinaten sind in Tabelle B1 aufgelistet. Sämtliche optimierten Strukturen sind stabil, imaginäre Frequenzen wurden bei Frequenzrechnungen nicht gefunden. Die quantenchemischen Parameter aller Konformere wie Stabilisierungsenergien, Rotationskonstanten, Dipolmomente, Winkel des internen Rotors, Trägheitsmomente und die Rayschen Asymmetrieparameter sind im Anhang in Tabelle B2 aufgelistet. Die Stabilisierungsenergien sind in Abbildung 15 aufsteigend dargestellt. Die niedrigste Energie hat das Konformer **aPaa**. Die theoretischen Rotationskonstanten A, B und C sind in Abbildung 16 abgebildet. Wie schon bei *n*-Butylacetat handelt es sich bei den meisten Konformeren um annähernd symmetrische Kreisel. Die Konformere sind „near prolate tops“ Moleküle.

Für das Konformer **aPaa** wurden quantenchemische Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen durchgeführt. Die verwendeten Methoden sind Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional nach Becke Lee Yang (B3LYP). Bei den verwendeten Basissätzen handelt es sich um 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311++G(d,p). Sämtliche optimierten Strukturen sind stabil, imaginäre Frequenzen wurden bei den Frequenzrechnungen nicht gefunden. Anschließend wurden die so erhaltenen Rotationskonstanten mit den experimentellen Werten verglichen. Die Rotationskonstanten mit den zugehörigen Abweichungen in Prozent, die Stabilisierungsenergien und die totalen Dipolmomente sind in Tabelle 5 aufgelistet. Die

Abweichungen beziehen sich auf die experimentellen Rotationskonstanten des Konformers **aPaa** ( $A = 3.627$  GHz;  $B = 0.584$  GHz;  $C = 0.534$  GHz). Die Bestimmung dieser Werte wird im nächsten Kapitel beschrieben. Die beste Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Rotationskonstanten liegt bei der MP2-Methode mit dem Basissatz 6-311+G(d,p) vor. Der für die Optimierung der *n*-Pentylacetat-Konformere verwendete Basissatz 6-311++G(d,p) mit der MP2-Methode hat ebenfalls wie beim Molekül *n*-Butylacetat eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

**Tabelle 5: Quantenchemische Untersuchungen von Konformer aPaa mit verschiedenen Basissätzen und Methoden.**

	$A^{[a]}$	Abw. <sup>[b]</sup>	$B$	Abw.	$C$	Abw.	$E$ [Hart.] <sup>[c]</sup>	ZPE [Hart.] <sup>[d]</sup>	$\mu^{[e]}$
HF/6-31G(d,p)	3,6682	1,1	0,5854	0,2	0,5343	0,0	-423,002767	-422,785122	2,23
HF/6-31+G(d,p)	3,6919	1,8	0,5820	-0,4	0,5320	-0,4	-423,010169	-422,793051	2,39
HF/6-31++G(d,p)	3,6949	1,9	0,5817	-0,5	0,5318	-0,4	-423,010552	-422,793440	2,39
HF/6-311G(d,p)	3,6698	1,2	0,5855	0,2	0,5347	0,1	-423,088997	-422,872688	2,20
HF/6-311+G(d,p)	3,6977	1,9	0,5825	-0,3	0,5324	-0,3	-423,094668	-422,878482	2,35
HF/6-311++G(d,p)	3,6983	2,0	0,5825	-0,3	0,5323	-0,4	-423,094920	-422,878738	2,35
MP2/6-31G(d,p)	3,5615	-1,8	0,5933	1,5	0,5395	1,0	-422,998890	-424,144568	2,18
MP2/6-31+G(d,p)	3,5954	-0,9	0,5869	0,4	0,5356	0,3	-423,005935	-424,167403	2,36
MP2/6-31++G(d,p)	3,5936	-0,9	0,5872	0,5	0,5356	0,3	-423,006312	-424,169408	2,36
MP2/6-311G(d,p)	3,5493	-2,1	0,5944	1,7	0,5403	1,1	-423,085216	-424,312702	2,13
MP2/6-311+G(d,p)	3,6190	-0,2	0,5871	0,4	0,5357	0,3	-423,090724	-424,326316	2,28
MP2/6-311++G(d,p)	3,6087	-0,5	0,5879	0,6	0,5362	0,4	-423,090972	-424,327404	2,28
B3LYP/6-31G(d,p)	3,6004	-0,7	0,5786	-1,0	0,5280	-1,2	-425,668168	-425,464249	2,05
B3LYP/6-31+G(d,p)	3,6540	0,7	0,5708	-2,3	0,5227	-2,2	-425,684056	-425,480897	2,29
B3LYP/6-31++G(d,p)	3,6622	1,0	0,5704	-2,4	0,5222	-2,2	-425,684279	-425,481145	2,29
B3LYP/6-311G(d,p)	3,5929	-0,9	0,5799	-0,8	0,5291	-1,0	-425,769634	-425,566947	2,01
B3LYP/6-311+G(d,p)	3,6475	0,6	0,5738	-1,8	0,5251	-1,7	-425,776891	-425,574365	2,23
B3LYP/6-311++G(d,p)	3,6515	0,7	0,5735	-1,9	0,5249	-1,7	-425,777049	-425,574539	2,23

[a] Rotationskonstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  in GHz. [b] Relative Abweichung in Prozent in Bezug zu den experimentell erhaltenen Werten des Konformers aPaa aus dem Programm XIAM. [c] Stabilisierungsenergien. [d] Summe der Stabilisierungsenergien und Nullpunktsenergien. [e] Dipolmomente in Debye.

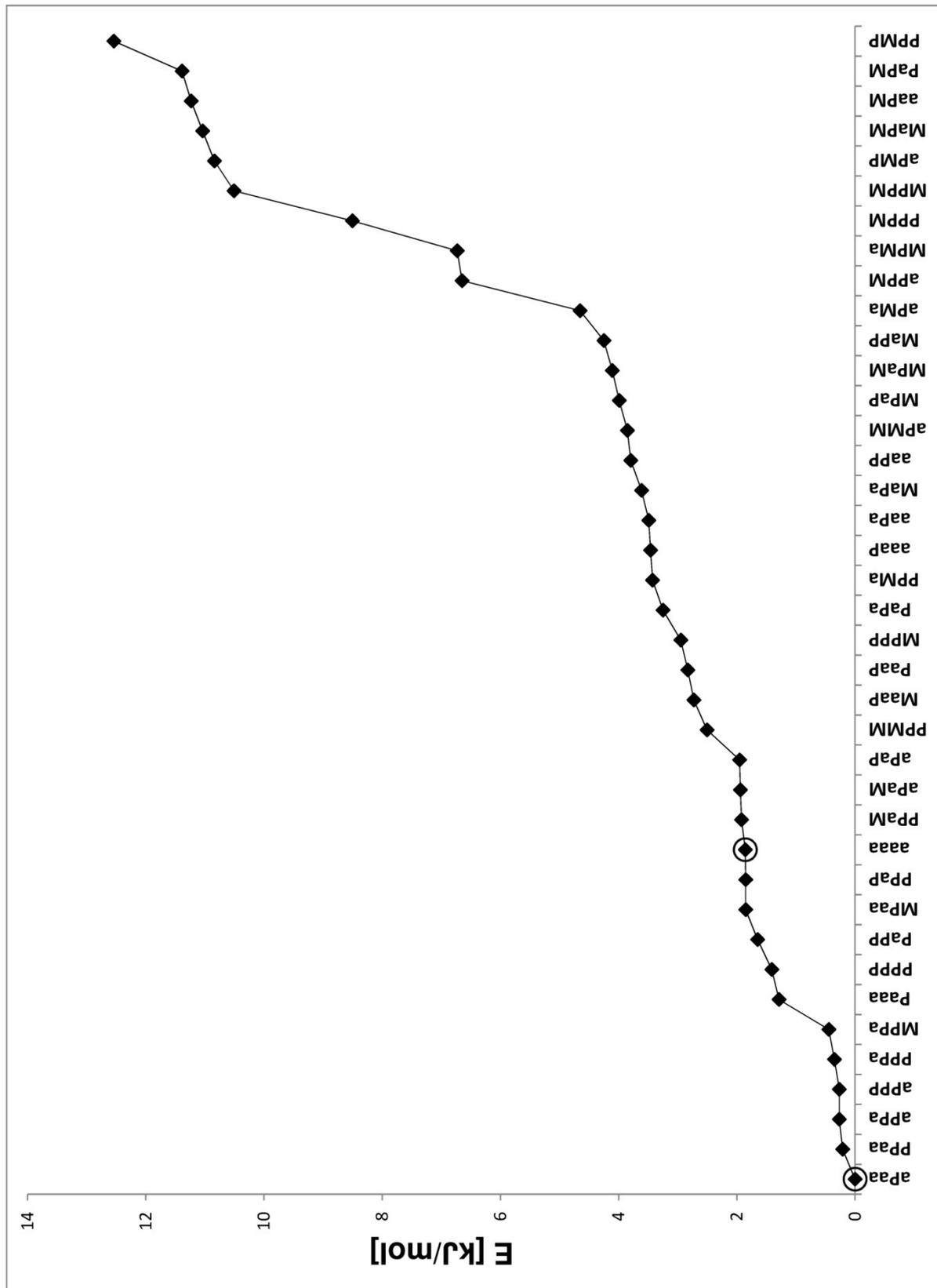


Abbildung 15: Relative Energien der quantenchemischen Rechnungen des Moleküls *n*-Pentylacetat auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau im Bezug zum Konformer mit der niedrigsten Energie. Die zugeordneten Konformerer sind mit Kreisen markiert.



### 3.3 Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen

Die theoretischen Rotationskonstanten des energetisch niedrigsten Konformers **aPaa** wurden verwendet, um ein Mikrowellenspektrum mit dem Programm XIAM [19] vorzuberechnen. In diesem theoretischen Spektrum wurden im Bereich von 10,0 bis 12,0 GHz starke a- und b- Typ Übergänge beobachtet. Ausgehend von dieser Information wurde ein Breitband-Scan im Bereich von 9,75 bis 12,75 GHz mit dem Aachener MB-FTMW Spektrometer [18] durchgeführt. Der gesamte Scan ist im Anhang B abgebildet. Für die Messungen wurde die „Pfeifenreiniger“ Methode [14] zum Einspritzen der Substanz in die Cavity verwendet. Durch die anschließenden Einzelmessungen konnten 340 Linien bestätigt werden. Alle starken und die meisten mittelstarken Linien konnten den beiden Konformere **aPaa** und **aaaa** zugeordnet werden. In Abbildung 17 ist das gemessene Spektrum im Gesamten, alle zugeordneten Linien und die Einzelspektren der beiden Konformere abgebildet. Dies zeigt die Zuordnung der beiden Konformere und die exzellente Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Spektren.

Nach erfolgreicher Zuordnung der beiden Konformere **aPaa** und **aaaa** blieben ungefähr 150 Linien übrig. Diese gehören vermutlich zu unvollständigen Spektren von weiteren Konformeren, die nicht zugeordnet werden konnten. Im Folgenden wird die Zuordnungen der beiden Konformere **aPaa** und **aaaa** beschrieben.

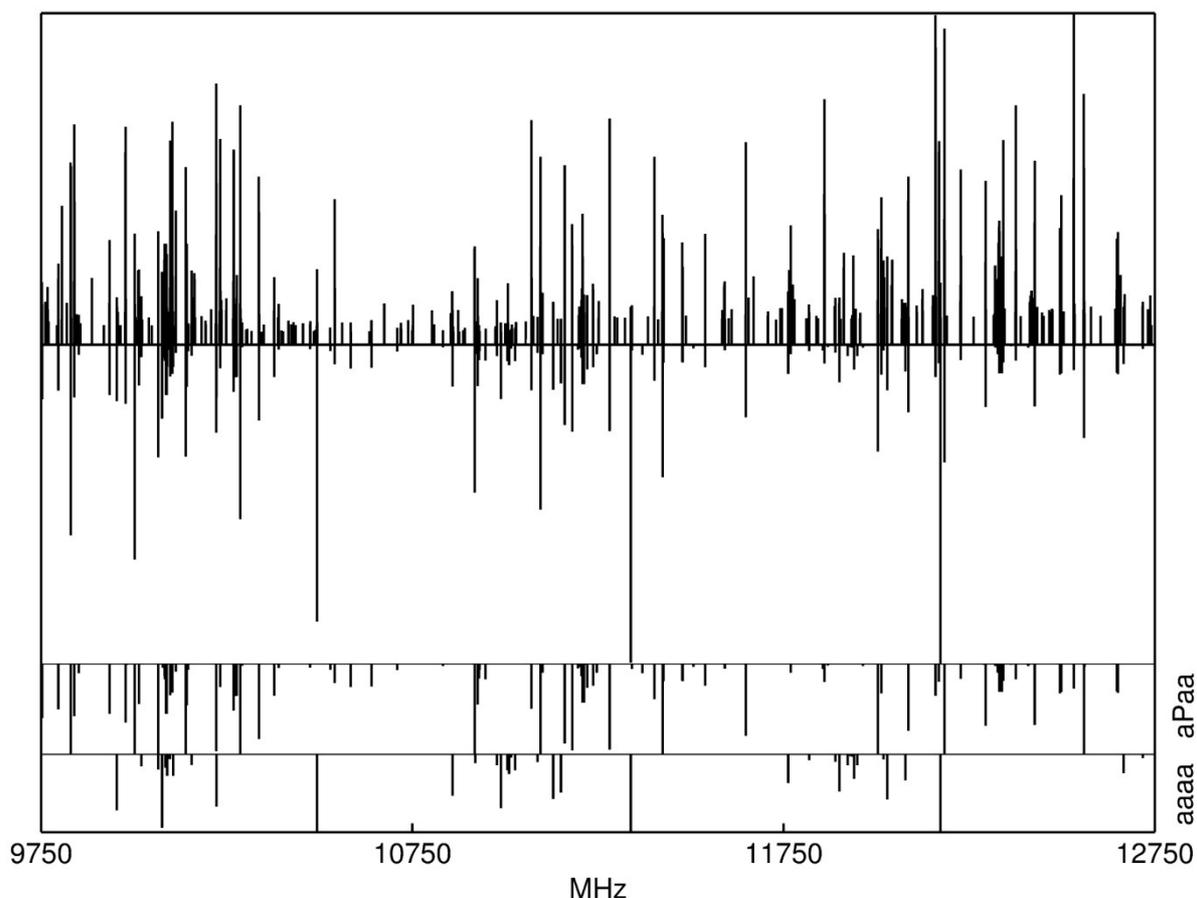


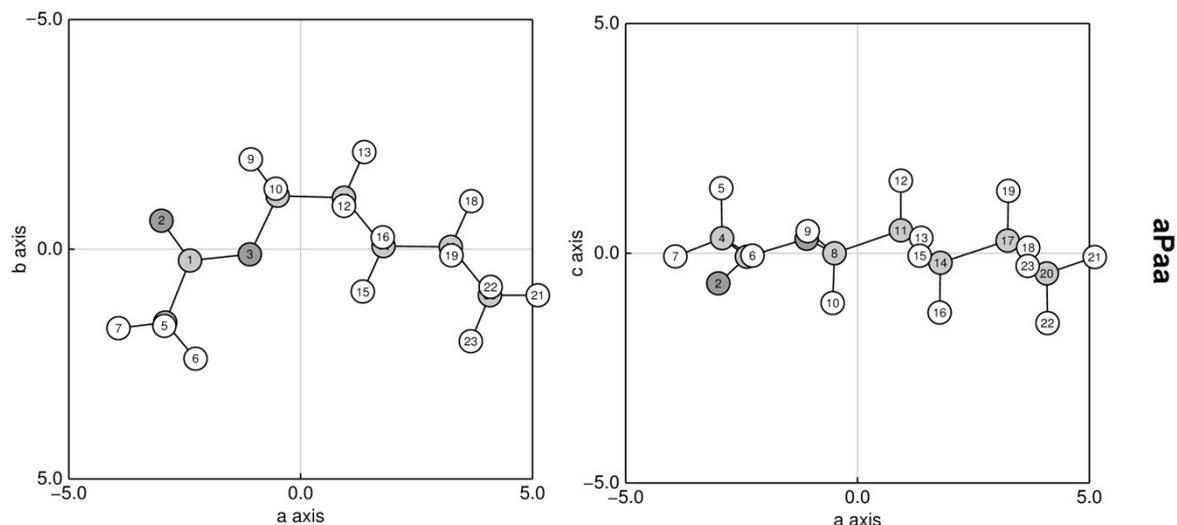
Abbildung 17: Im oberen Teil ist das gemessene Spektrum von *n*-Pentylacetat dargestellt. Lediglich Linien oberhalb einer gewissen Intensität sind abgebildet. Darunter sind alle zugeordneten Linien im Gesamten und der beiden Konformere aPaa und aaaa aufgetragen.

#### Konformer aPaa ( $C_1$ -Symmetrie):

Mit dem Konformer **aPaa** wurde die Zuordnung begonnen, da dieses die niedrigste theoretische Stabilisierungsenergie hat und dadurch die stärksten Linien im Spektrum aufweisen sollte. Die a-Typ Linien der A-Spezies konnten schnell mit Hilfe des Programms XIAM [19] und den theoretischen Rotationskonstanten zugeordnet werden. Im nächsten Schritt wurden die Rotationskonstanten B und C fixiert. Durch Variation der Rotationskonstante A konnten die b- und c-Typ Linien der A-Spezies zugeordnet werden. Dies führte nach erneuter Freigabe aller Rotationskonstanten zu einem A-Spezies-Fit mit 70 Linien und einer Standardabweichung von 1,5 kHz. Wie schon weiter oben beschrieben, hat die interne Rotationsbarriere bei Essigsäureestern einen Wert von ungefähr  $100 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Literatur [9,10,28,32]). Die Winkel des internen Rotors wurden aus der geometrieoptimierten Struktur berechnet. Ausgehend von diesen Werten wurden die

E-Spezies-Linien vorhergesagt und im nächsten Schritt zugeordnet. Schlussendlich konnte ein Fit mit 70 A- und 60 E-Spezies-Linien und einer Standardabweichungen von 14,0 kHz mit dem Programm XIAM [19] erhalten werden.

Das gesamte Spektrum des Konformers **aPaa** ist in Abbildung 17 abgebildet. Die zugehörige Frequenzliste ist in Tabelle B3 im Anhang aufgelistet. In Tabelle 6 sind die Werte der Rotationskonstanten, der Zentrifugalverzerrungskonstanten, der Winkel des internen Rotors, des Trägheitsmomentes des internen Rotors und der Rotationsbarriere aufgelistet. Die Rotationskonstanten und die Winkel des internen Rotors haben die beste Übereinstimmung mit den theoretischen Werten des Konformers **aPaa**, welche ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführt sind. Dies bestätigt, dass die Struktur des zugeordneten Konformers die des Konformers **aPaa** ist. Die geometrioptimierte Struktur ist in Abbildung 18 abgebildet. Das Trägheitsmoment des internen Rotors  $I_V$  ist verglichen mit dem theoretischen Wert zu hoch. In Kapitel 5 wird dieser Aspekt näher betrachtet.



**Abbildung 18:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers aPaa des Moleküls n-Pentylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

Tabelle 6: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten von Konformer aPaa des Moleküls n-Pentylacetat.

Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	aPaa <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i>
E <sup>[a]</sup>	Hartree		-424,533196	
E + ZPE <sup>[b]</sup>	Hartree		-424.327404	
A	GHz	3,6269779(51)	3,6086995	0,01828
B	GHz	0,5844717(21)	0,5878636	-0,00339
C	GHz	0,53417937(85)	0,5361746	-0,00200
$\Delta_J$	kHz	0,0883(20)		
$\Delta_{JK}$	kHz	-2,0384(62)		
$\Delta_K$	kHz	21,4(10)		
$\delta_J$	kHz	0,01391(56)		
$\delta_K$	kHz	0,43(13)		
D <sub>pi2J</sub>	kHz	58,17(21)		
D <sub>pi2-</sub>	kHz	32,15(24)		
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	67,3389(04)	68,746	-1,407
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	27,4097(11)	27,036	0,374
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	75,4067(12)	74,083	1,324
F <sub>0</sub>	GHz	144,542(63)	158,0690	
I <sub>v</sub> <sup>[d]</sup>	uÅ <sup>2</sup>	3,4964(15)	3,197206	
V <sub>3</sub> <sup>[e]</sup>	GHz	2741,9(12)		
	cm <sup>-1</sup>	91,459(40)		
	kJ/mol	1,09410(48)		
$\mu_a$	Debye		1,619	
$\mu_b$	Debye		1,150	
$\mu_c$	Debye		1,121	
$\mu$	Debye		2,280	
N(A/E)		70/60		
$\sigma$	kHz	14,0		

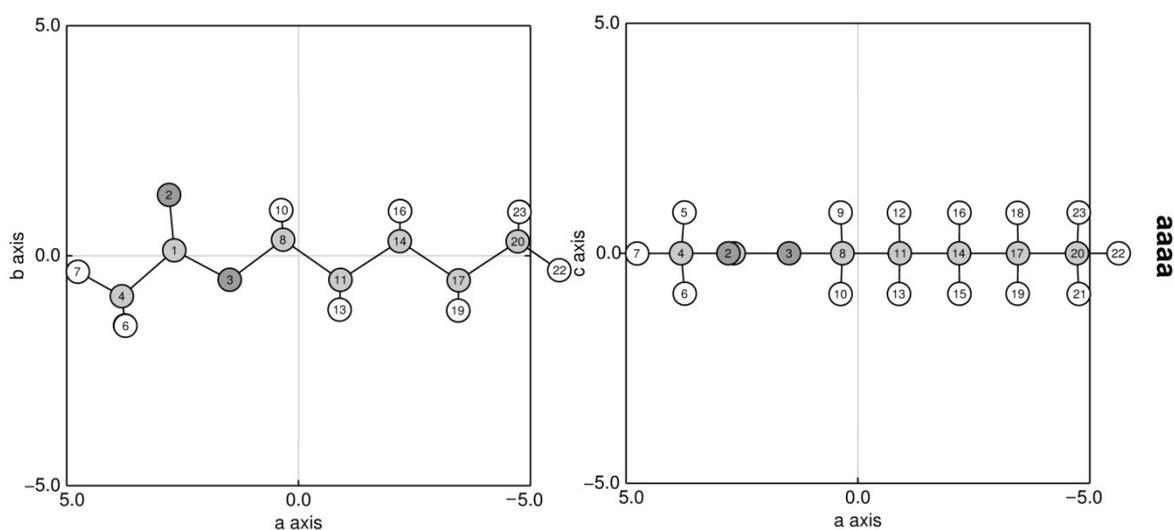
Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau.

### Konformer aaaa (C<sub>s</sub>-Symmetrie):

Da die Rotationskonstanten von Konformeren mit einer Spiegelebene durch quantenchemische Rechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau sehr genau bestimmt werden können [14], wurde als nächstes versucht, das Konformer **aaaa** zuzuordnen. Zunächst wurde das Spektrum anhand der theoretischen Rotationskonstanten vorausberechnet. Im nächsten Schritt konnten die a-Typ Linien der A-Spezies durch systematisches Vorgehen zugeordnet werden. Die b-Typ Linien konnten anschließend durch Variierung der Rotationskonstanten B und C zugeordnet werden. Durch das Festsetzen der

Rotationsbarriere auf  $100\text{ cm}^{-1}$  [32] und durch die Verwendung der geometrieoptimierten Winkel des internen Rotors konnte die E-Spezies zugeordnet werden. Der dadurch erhaltene XIAM Fit [19] mit 25 A- und 25 E-Spezies-Linien hat eine Standardabweichung von 5,9 kHz. Das gesamte Spektrum des Konformers **aaaa** ist in Abbildung 17 abgebildet. Die zugehörige Frequenzliste ist in Tabelle B4 im Anhang aufgelistet. Alle spektroskopischen Parameter und die zugehörigen theoretischen Werte sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die experimentellen Werte haben eine sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. Die geometrieoptimierte Struktur des Konformers **aaaa** ist in Abbildung 19 abgebildet.



**Abbildung 19:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers **aaaa** des Moleküls *n*-Pentylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

Die experimentell erhaltenen Winkel des internen Rotors  $\angle(i,a)$ ,  $\angle(i,b)$  und  $\angle(i,c)$  zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretisch erhaltenen Werten. Auf Grund der  $C_5$ -Symmetrie des Konformers **aaaa** wurde der Winkel  $\angle(i,c)$  auf  $90,0^\circ$  fixiert. Das Trägheitsmoment des internen Rotors  $I_\gamma$  lässt sich aus der geometrieoptimierten Struktur berechnen ( $I_\gamma = 3,197\text{ u}\text{\AA}^2$ ) und hängt über  $F_0 = \frac{\hbar^2}{2I_\gamma}$  mit  $F_0$  zusammen. Der Wert von  $F_0$  wurde daher auf 158,0791 GHz festgesetzt. Die Rotationsbarriere des internen Rotors  $V_3$  zeigt eine gute Übereinstimmung verglichen mit anderen Essigsäureestern [9,10,28].

**Tabelle 7: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten von Konformer aaaa des Moleküls n-Pentylacetat.**

Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	aaaa <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i>
$E^{[a]}$	Hartree		-424,532488	
$E + ZPE^{[b]}$	Hartree		-424,326761	
A	GHz	6,5027420(50)	6,4768271	0,02591
B	GHz	0,47067669(99)	0,4710480	-0,00037
C	GHz	0,44652323(91)	0,4464291	0,00009
$\Delta_J$	kHz	0,00634(67)		
$\Delta_{JK}$	kHz	0,200(24)		
$D_{pi2J}$	kHz	12,908(67)		
$D_{pi2-}$	kHz	6,70(18)		
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	39,8763(28)	40,674	-0,798
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	50,1237(28)	49,326	0,798
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	90,000 <sup>[h]</sup>	89,965	0,035
$F_0$	GHz	158,0791 <sup>[h]</sup>	158,0701	
$I_y^{[d]}$	uÅ <sup>2</sup>	3,197 <sup>[h]</sup>	3,197183	
$V_3^{[e]}$	GHz	2958,256(76)		
	cm <sup>-1</sup>	98,6768(25)		
	kJ/mol	1,1804(30)		
$\mu_a$	Debye		-0,9863	
$\mu_b$	Debye		-2,0718	
$\mu_c$	Debye		0,0015	
$\mu$	Debye		2,2946	
N(A/E)		25/25		
$\sigma$	kHz	5,9		

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. [h] Auf Grund von C<sub>s</sub>-Symmetrie fixiert.

## Veröffentlichungsstatus

Teile dieses Kapitels sind im Journal of Molecular Spectroscopy unter T. Attig, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, J. Mol. Spectrosc. **290**, 24-30 (2013) veröffentlicht.

## 4 n-Hexylacetat (Essigsäure-n-hexylester)

Das Molekül n-Hexylacetat ( $\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ ) gehört zu der Gruppe der Carbonsäureester. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit aromatischem Geruch und kommt natürlich in Äpfeln sowie in alkoholischen Getränken vor [41]. Durch seine Lipophilie eignet es sich gut zum Lösen von Fetten, Ölen und Harzen und findet dadurch Verwendung in der Lösungsmittelindustrie. Durch seinen süß-fruchtigen, birnenartigen Geruch wird es als synthetisches Aroma [42] verwendet. Hergestellt wird es durch Veresterung von 1-Hexanol mit Essigsäure. Durch den Dampfdruck von 5 hPa bei 20 °C [43] eignet sich das Molekül gut, um mikrowellenspektroskopisch untersucht zu werden.

### 4.1 Aufbau des Moleküls

In Abbildung 20 ist die Struktur des Moleküls n-Hexylacetat abgebildet. Durch Drehung um die Torsionswinkel  $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$ ,  $\theta_{III}$ ,  $\theta_{IV}$  und  $\theta_V$  werden unterschiedliche Konformere gebildet. Dabei wurden nur die drei Energieminima der  $\text{sp}^3$  hybridisierten Bindungen betrachtet. Weiterhin wurden ausschließlich die *trans* Konfigurationen betrachtet, da diese die niedrigeren Stabilisierungsenergien aufweisen [13]. Auf diese Weise können  $3^5 = 243$  unterschiedliche Konformere generiert werden. Diese können auf Grund der nicht mikrowellenspektroskopisch unterscheidbaren Enantiomerenpaare zu 122 energetisch unterschiedlichen Konformeren zusammengefasst werden. Die Acetatmethylgruppe ist der interne Rotor des Moleküls.

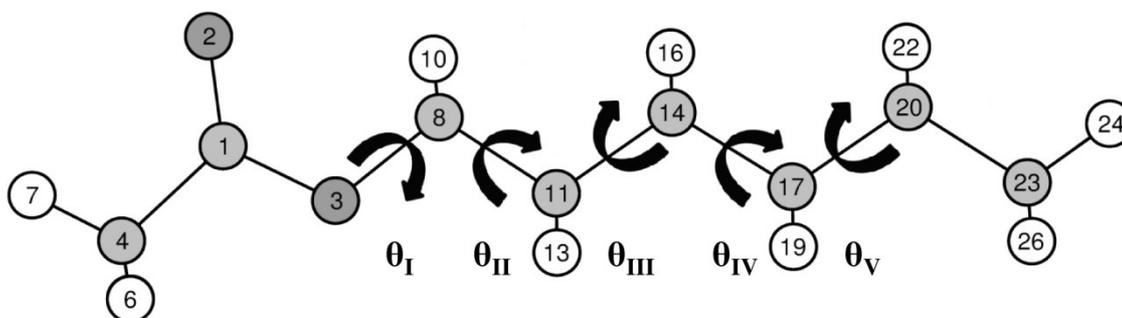
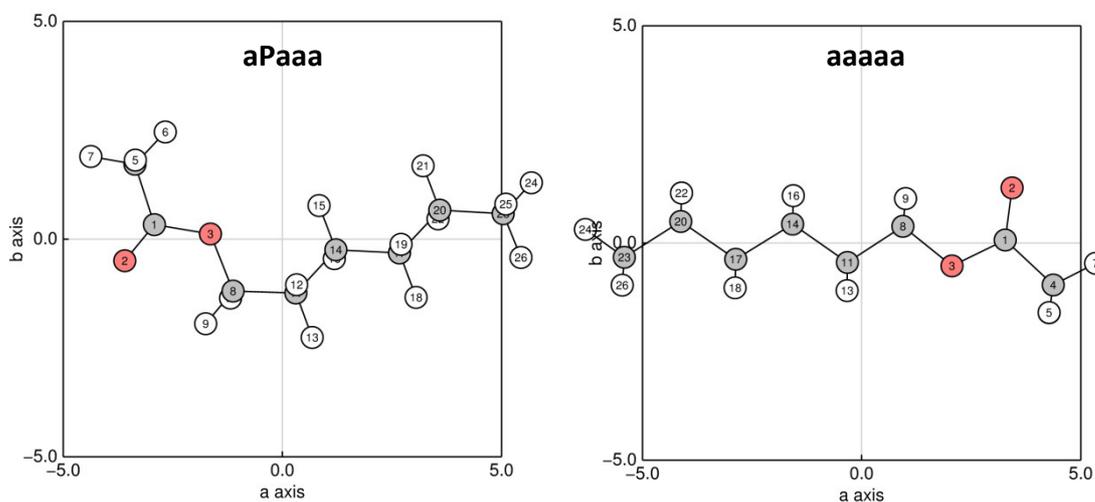


Abbildung 20: Struktur des Moleküls n-Hexylacetat mit den eingezeichneten Drehachsen. Die Acetatmethylgruppe ist der interne Rotor des Moleküls. Die Drehachsen mit den Winkeln  $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$ ,  $\theta_{III}$ ,  $\theta_{IV}$  und  $\theta_V$  bilden die unterschiedlichen Konformere.

## 4.2 Quantenchemische Berechnungen

Auf Grund der hohen Anzahl von theoretisch möglichen Konformeren wurde eine Auswahl getroffen, welche anschließend geometrieoptimiert wurden. Das Molekül *n*-Hexylacetat hat eine starke strukturelle Ähnlichkeit zu den Molekülen *n*-Butylacetat und *n*-Pentylacetat. Da bei diesen beiden Molekülen die Konformere mit der Struktur **aPa**, bzw. **aPaa** die niedrigsten Stabilisierungsenergien aufweisen, wurde das Konformer **aPaaa** ausgewählt. Weiterhin wurde das Konformer **aaaaa** auf Grund seiner  $C_5$ -Symmetrie ausgewählt. Diese beiden Konformere wurden mit dem Programm GUASSIAN09 [16] mit der Methode Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und dem Basissatz 6-311++G(d,p) erfolgreich geometrieoptimiert. Diese Kombination hat sich schon bei den Molekülen *n*-Butylacetat [32] und *n*-Pentylacetat, sowie bei weiteren Estern [8,10,17] bewährt. Sämtliche optimierten Strukturen sind stabil, imaginäre Frequenzen wurden bei den Frequenzrechnungen nicht gefunden. In Tabelle C1 im Anhang sind die quantenchemische Parameter der beiden Konformere aufgelistet. Die geometrieoptimierten Strukturen sind in Abbildung 21 abgebildet. Die zugehörigen Atomkoordinaten sind in Tabelle C2 im Anhang aufgeführt.



**Abbildung 21:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Strukturen der Konformere aPaaa und aaaaa des Moleküls *n*-Hexylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in rot dargestellt.

Zusätzlich wurden *ab initio* Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden und Basissätzen für das Konformer **aPaaa** durchgeführt. Dabei sollte untersucht werden, ob die verwendete

Methode MP2 mit dem Basissatz 6-311++G(d,p) die niedrigsten Abweichungen zwischen den experimentellen und theoretischen Rotationskonstanten liefert. Die untersuchten Methoden sind Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional nach Becke Lee Yang (B3LYP). Bei den untersuchten Basissätzen handelt es sich um 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311++G(d,p). Sämtliche optimierten Strukturen sind stabil, imaginäre Frequenzen wurden bei den Frequenzrechnungen nicht gefunden. In Tabelle 8 sind die berechneten Rotationskonstanten in GHz, die Abweichungen zu den experimentellen Werten in Prozent, die jeweilige Stabilisierungsenergien, die Nullpunktsenergien und die totalen Dipolmomente angegeben. Die beste Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten wurde auf MP2/6-311+G(d,p)-Niveau erreicht. Der für die Konformere des Moleküls n-Hexylacetat verwendete Basissatz 6-311++G(d,p) mit der Methode MP2 hat ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

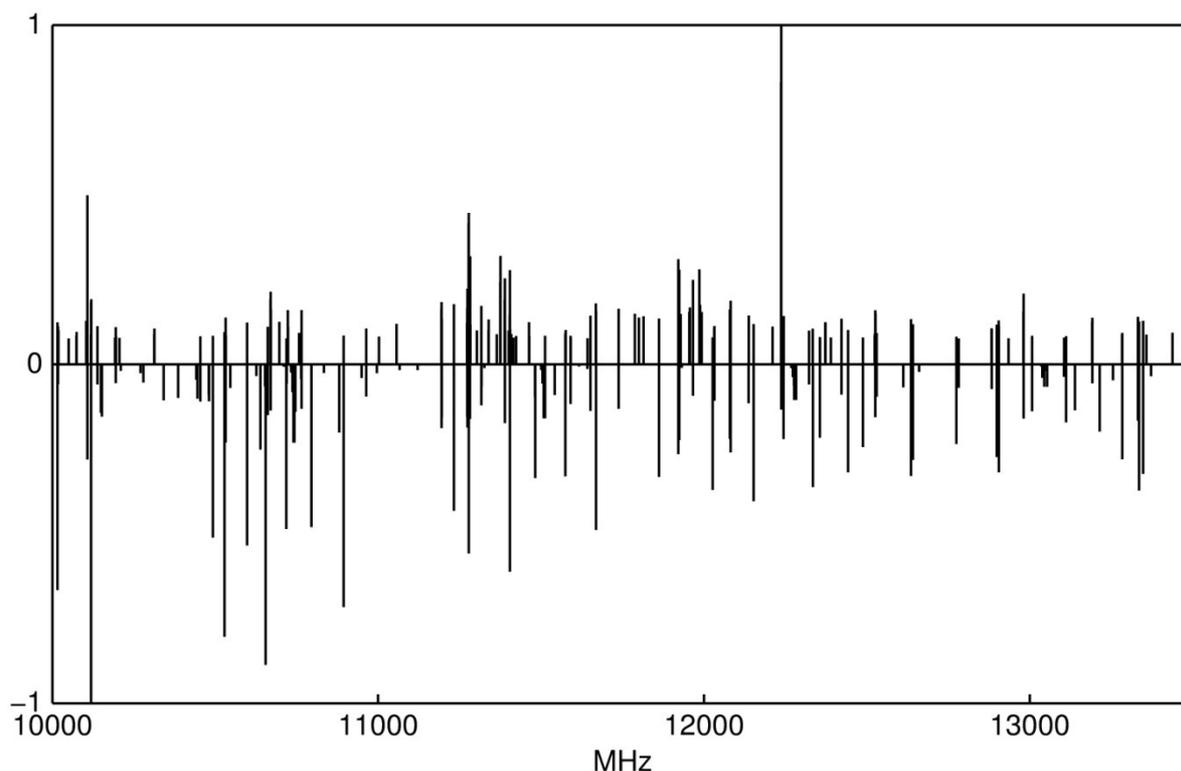
**Tabelle 8: Quantenchemische Untersuchungen des Konformers aPaaa mit verschiedenen Basissätzen und Methoden.**

	A <sup>[a]</sup>	Abw. <sup>[b]</sup>	B	Abw.	C	Abw.	E [Hart.] <sup>[c]</sup>	ZPE [Hart.] <sup>[d]</sup>	μ <sup>[e]</sup>
HF/6-31G(d,p)	3,3932	1,0	0,3961	0,0	0,3698	-0,1	-462,040504	-461,792553	2,23
HF/6-31+G(d,p)	3,4179	1,8	0,3941	-0,5	0,3684	-0,4	-462,048138	-461,800788	2,38
HF/6-31++G(d,p)	3,4215	1,9	0,3939	-0,5	0,3682	-0,5	-462,048562	-461,801222	2,38
HF/6-311G(d,p)	3,3903	0,9	0,3964	0,1	0,3701	0,0	-462,132960	-461,886532	2,19
HF/6-311+G(d,p)	3,4214	1,9	0,3944	-0,4	0,3686	-0,4	-462,138767	-461,892480	2,34
HF/6-311++G(d,p)	3,4220	1,9	0,3944	-0,4	0,3686	-0,4	-462,139051	-461,892766	2,33
MP2/6-31G(d,p)	3,2985	-1,8	0,4012	1,3	0,3735	0,9	-463,536422	-463,297374	2,18
MP2/6-31+G(d,p)	3,3316	-0,8	0,3975	0,4	0,3710	0,3	-463,559276	-463,321783	2,35
MP2/6-31++G(d,p)	3,3317	-0,8	0,3975	0,4	0,3710	0,3	-463,561491	-463,324118	2,35
MP2/6-311G(d,p)	3,2847	-2,2	0,4016	1,4	0,3738	1,0	-463,714081	-463,479079	2,12
MP2/6-311+G(d,p)	3,3558	-0,1	0,3972	0,3	0,3708	0,2	-463,727779	-463,493237	2,27
MP2/6-311++G(d,p)	3,3457	-0,4	0,3977	0,4	0,3711	0,3	-463,728980	-463,494504	2,27
B3LYP/6-31G(d,p)	3,3288	-0,9	0,3917	-1,1	0,3658	-1,1	-464,984680	-464,752339	2,05
B3LYP/6-31+G(d,p)	3,3903	0,9	0,3868	-2,3	0,3622	-2,1	-465,001421	-464,769886	2,28
B3LYP/6-31++G(d,p)	3,3994	1,2	0,3865	-2,4	0,3618	-2,2	-465,001668	-464,770163	2,28
B3LYP/6-311G(d,p)	3,3174	-1,2	0,3927	-0,8	0,3665	-0,9	-465,093846	-464,862900	2,00
B3LYP/6-311+G(d,p)	3,3804	0,6	0,3888	-1,8	0,3638	-1,7	-465,101225	-464,870418	2,22
B3LYP/6-311++G(d,p)	3,3837	0,7	0,3886	-1,9	0,3636	-1,7	-465,101401	-464,870609	2,21

[a] Rotationskonstanten A, B, C in GHz. [b] Relative Abweichung in Prozent in Bezug zu den experimentell erhaltenen Werten des Konformers aPaaa aus dem Programm XIAM. [c] Stabilisierungsenergien. [d] Summe der Stabilisierungsenergien und Nullpunktsenergien. [e] Totale Dipolmomente in Debye.

### 4.3 Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen

Ausgehend von den theoretischen Rotationskonstanten des Konformers **aPaaa** wurde ein Mikrowellenspektrum mit dem Programm XIAM [19] vorausberechnet. Anschließend wurde ein Breitbandscan im Bereich von 10,0 bis 13,5 GHz mit dem Aachener MB-FTMW Spektrometer [18] gemessen, da in dieser Region ausreichend Übergänge von a- und b-Typ Linien vorhergesagt wurden. Der gesamte Scan ist im Anhang B abgebildet. Für die Messungen wurde die „Pfeifenreiniger“ Methode [14] verwendet. Dabei wurde die Substanz durch einen Heizdraht geheizt. Im Gesamten wurden durch die anschließenden Einzelmessungen 131 Linien bestätigt. Die stärksten Linien des Spektrums konnten dem Konformer **aPaaa** zugeordnet werden.



**Abbildung 22:** Im oberen Teil ist das gemessene Spektrum von *n*-Hexylacetat dargestellt. Lediglich Linien oberhalb einer gewissen Intensität sind abgebildet. Im unteren Teil sind alle zugeordneten Linien des Konformers **aPaaa** aufgetragen.

In Abbildung 22 ist im oberen Teil das gemessene Spektrum und im unteren Teil die zugeordneten Linien des Konformers **aPaaa** abgebildet. Es zeigt die exzellente

---

Übereinstimmung der zugeordneten Linien zum Spektrum. Nach dieser erfolgreichen Zuordnung blieben 49 Linien unzugeordnet im Spektrum übrig, die möglicherweise zu Teilspektren von anderen Konformeren gehören. Im Folgenden wird die Zuordnung des Konformers **aPaaa** in Detail beschrieben.

#### Konformer **aPaaa** ( $C_1$ -Symmetrie):

Die Zuordnung wurde mit dem Konformer **aPaaa** begonnen, da bei diesem die stärksten Übergänge erwartet wurden. Dabei wurde zunächst mit den theoretischen Rotationskonstanten ein Spektrum vorausberechnet und die a-Typ Linien der A-Spezies mit dem Programm XIAM [19] erfolgreich zugeordnet. Im nächsten Schritt wurden die Rotationskonstanten B und C festgesetzt und durch Variation der Rotationskonstante A die b- und c-Typ Linien der A-Spezies zugeordnet. Nach erneuter Freigabe aller Rotationskonstanten konnten 41 Linien der A-Spezies mit einer Standardabweichung von 3,8 kHz mit dem Programm XIAM [19] zugeordnet werden. Um die E-Spezies zuzuordnen, wurde zunächst für die Rotationsbarriere ein Wert von  $100 \text{ cm}^{-1}$  [9,10] verwendet. Weiterhin wurden die Winkel des internen Rotors aus der geometrieoptimierten Struktur berechnet. Der erhaltene XIAM Fit mit 46 A- und 36 E-Spezies Linien hat eine Standardabweichung von 4,4 kHz. Das Spektrum der zugeordneten Linien ist in Abbildung 22 im unteren Teil abgebildet. Die zugehörigen Frequenzen sind im Anhang in Tabelle C3 aufgelistet. Die spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 9 mit den theoretischen Werten des Konformers **aPaaa** verglichen. Die Rotationskonstanten haben sehr gute Übereinstimmungen zu den theoretisch erhaltenen Werten. Auf Grund der guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten kann davon ausgegangen werden, dass das experimentell beobachtete Konformer die Struktur **aPaaa** hat. Diese ist in Abbildung 23 abgebildet.

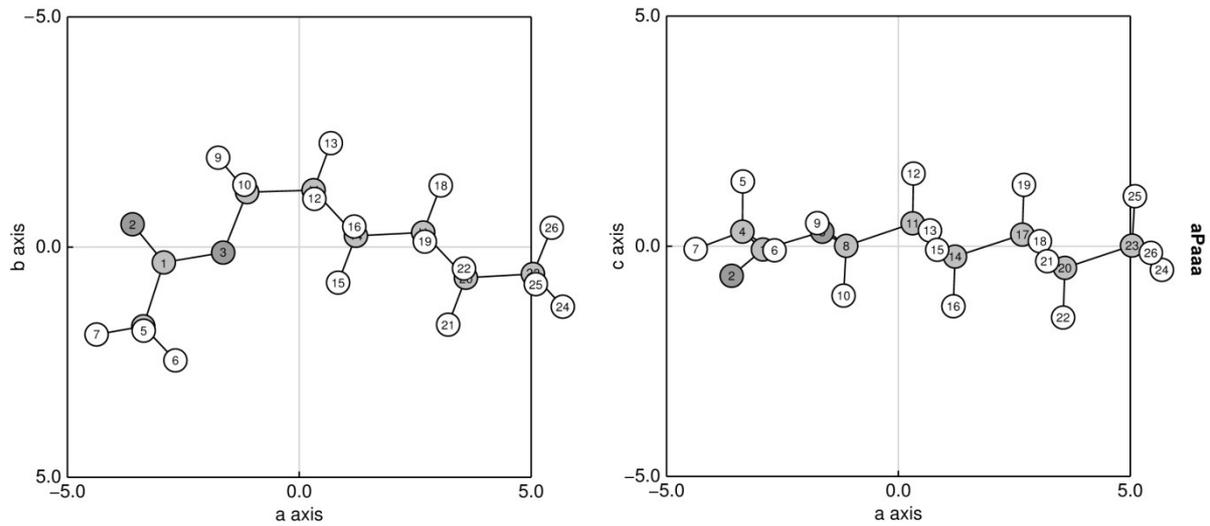
**Tabelle 9: Vergleich der experimentell erhaltenen mit den quantenchemischen Werten von Konformer aPaaa des Moleküls n-Hexylacetat.**

Parameter	Einheit	Exp. <sup>[f]</sup>	aPaaa <sup>[g]</sup>	Exp. – <i>ab initio</i>
$E^{[a]}$	Hartree		-463,728980	
$E + ZPE^{[b]}$	Hartree		-463,494504	
A	GHz	3,3591100(32)	3,3461158	0,01299
B	GHz	0,39596553(53)	0,3977122	-0,00175
C	GHz	0,36999804(31)	0,3711321	-0,00113
$\Delta_J$	kHz	0,03678(27)		
$\Delta_{JK}$	kHz	-1,325(14)		
$\Delta_K$	kHz	21,41(58)		
$\delta_J$	kHz	0,005155(92)		
$D_{pi2J}$	kHz	34,636(61)		
$D_{pi2-}$	kHz	19,646(66)		
$\angle(i,a)^{[c]}$	Grad	70,9761(03)	72,887	-1,911
$\angle(i,b)^{[c]}$	Grad	23,9729(11)	23,022	0,951
$\angle(i,c)^{[c]}$	Grad	75,9627(14)	75,072	0,891
$F_0$	GHz	141,128(35)	158,0656	
$I_V^{[d]}$	$u\text{\AA}^2$	3,58101(88)	3,197273	
$V_3^{[e]}$	GHz	2670,41(65)		
	$\text{cm}^{-1}$	89,075(21)		
	kJ/mol	1,06558(26)		
$\mu_a$	Debye		1,689	
$\mu_b$	Debye		1,117	
$\mu_c$	Debye		1,023	
$\mu$	Debye		2,269	
N(A/E)		46/36		
$\sigma$	kHz	4,4		

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Stabilisierungsenergie. [b] Nullpunktsenergie. [c] Winkel des internen Rotors. [d] Trägheitsmoment des internen Rotors. [e] Rotationsbarriere. [f] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [g] Quantenchemische Rechnung auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau.

Das Trägheitsmoment des internen Rotors ist mit einem Wert von  $I_\gamma = 3,58101(88) u\text{\AA}^2$  zu hoch verglichen mit dem theoretischen Wert von  $3,197 u\text{\AA}^2$ . Dieser Aspekt wird in Kapitel 5 näher betrachtet. Weiterhin ist die Rotationsbarriere des internen Rotors (der Acetatmethylgruppe) mit einem Wert von  $V_3 = 89,075(21) \text{cm}^{-1}$  zu niedrig verglichen mit anderen Essigsäureestern [9,10,28], welche einen Wert von ungefähr  $V_3 = 100 \text{cm}^{-1}$  haben.



**Abbildung 23:** Auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierte Struktur des experimentell gefundenen Konformers aPaaa des Moleküls *n*-Hexylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

### Veröffentlichungsstatus

Teile dieses Kapitels sind im Journal of Molecular Spectroscopy zur Veröffentlichung eingereicht worden.

## 5 Vergleich der Ergebnisse

Bei dem Vergleich der mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat fällt auf, dass die Konformere mit den niedrigsten Stabilisierungsenergien allesamt zugeordnet werden konnten und dass die zugehörigen Übergänge die stärksten Linien in den jeweiligen Spektren haben. In Tabelle 10 sind die experimentell erhaltenen Werte der Konformere mit den niedrigsten Stabilisierungsenergien aller drei untersuchten Moleküle aufgelistet.

**Tabelle 10: Vergleich der experimentell erhaltenen Werte der Konformere aPa, aPaa und aPaaa der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat.**

Parameter	Einheit	aPa <sup>[d]</sup>	aPaa <sup>[d]</sup>	aPaaa <sup>[d]</sup>
		<i>n</i> -Butylacetat	<i>n</i> -Pentylacetat	<i>n</i> -Hexylacetat
A	GHz	4,8949998(45)	3,6269779(51)	3,3591100(32)
B	GHz	0,8492464(11)	0,5844717(21)	0,39596553(53)
C	GHz	0,7672614(11)	0,53417937(85)	0,36999804(31)
$\Delta_J$	kHz	0,1251(13)	0,0883(20)	0,03678(27)
$\Delta_{JK}$	kHz	-1,985(12)	-2,0384(62)	-1,325(14)
$\Delta_K$	kHz	21,63(94)	21,4(10)	21,41(58)
$\delta_J$	kHz	0,01409(52)	0,01391(56)	0,005155(92)
$\delta_K$	kHz	0,672(54)	0,43(13)	
$D_{pi2j}$	kHz	80,38(21)	58,17(21)	34,636(61)
$D_{pi2-}$	kHz	42,410(86)	32,15(24)	19,646(66)
$\angle(i,a)^{[a]}$	Grad	60,4030(05)	67,3389(04)	70,9761(03)
$\angle(i,b)^{[a]}$	Grad	30,4041(08)	27,4097(11)	23,9729(11)
$\angle(i,c)^{[a]}$	Grad	83,6586(15)	75,4067(12)	75,9627(14)
$F_0$	GHz	149,413(12)	144,542(63)	141,128(35)
$I_y^{[b]}$	uÅ <sup>2</sup>	3,38242(28)	3,4964(15)	3,58101(88)
$V_3^{[c]}$	GHz	2842,69(24)	2741,9(12)	2670,41(65)
	cm <sup>-1</sup>	94,8219(80)	91,459(40)	89,075(21)

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

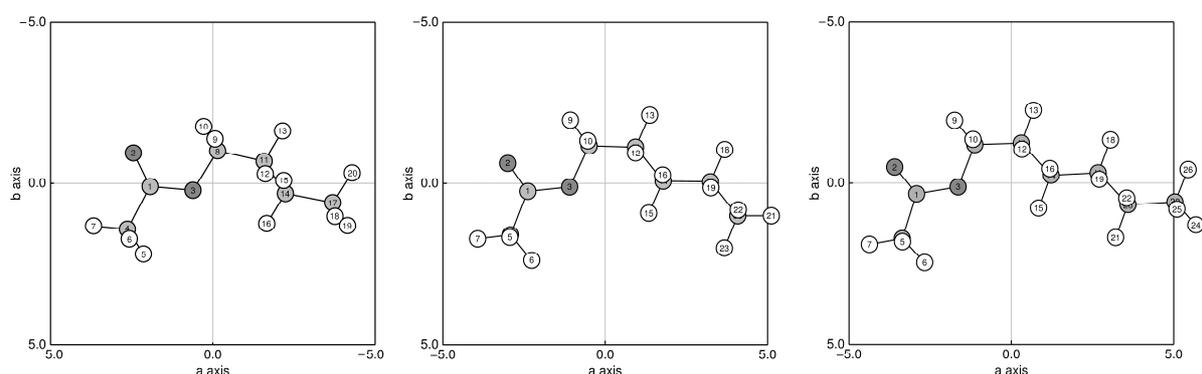
[a] Winkel des internen Rotors. [b] Trägheitsmoment des internen Rotors. [c] Rotationsbarriere. [d] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte.

Durch die sukzessive Verlängerung der Kohlenstoffkette ausgehend von *n*-Butylacetat können gewisse Trends beobachtet werden. So verringert sich die Rotationskonstante A von 4,8949998(45) GHz auf 3,3591100(32) GHz, die Rotationskonstante B verringert sich von 0,8492464(11) GHz auf 0,39596553(53) GHz und die Rotationskonstante C verringert sich von 0,7672614(11) GHz auf 0,36999804(31) GHz. Die Zentrifugalverzerrungskonstante  $\Delta_J$

nimmt von 0,1251(13) kHz zu 0,03678(27) kHz ab. Dieser Effekt war zu erwarten, da bei kleineren Molekülen die Verzerrung stärker ausfällt. Durch die Verlängerung der Kohlenstoffkette verlagern sich der Schwerpunkt und damit der Ursprung des Hauptachsensystems. Dies führt zu einer Veränderung der Winkel des internen Rotors. Das Trägheitsmoment des internen Rotors  $I_\gamma$  erhöht sich von 3,38242(28) uÅ<sup>2</sup> auf 3,58101(88) uÅ<sup>2</sup>. Ausgehend von der Theorie sind die erhaltenen Werte des Trägheitsmoments des internen Rotors zu hoch. Dieser Aspekt wird weiter unten behandelt.

Das mit  $I_\gamma$  zusammenhängende  $F_0 = \frac{\hbar^2}{2I_\gamma}$  wird entsprechend kleiner. Die Rotationsbarriere  $V_3$  verkleinert sich von 94,8 cm<sup>-1</sup> auf 89,1 cm<sup>-1</sup> und hat zu niedrige Werte verglichen mit der Literatur [9,10,17], wo ein Wert von ungefähr 100 cm<sup>-1</sup> gefunden wird.

Die energetisch niedrigsten Konformere der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat haben die Strukturen **aPa**, **aPaa** und **aPaaa**. Die Strukturen sind in Abbildung 24 abgebildet und die zugehörigen Werte der Torsionswinkel sind in Tabelle 11 aufgelistet. Bei dem Vergleich der Strukturen zeigt sich, dass bei sukzessiver Verlängerung der Kohlenstoffkette die ersten beiden Torsionswinkel  $\theta_1$  und  $\theta_{II}$  gleich bleiben und die folgenden Kohlenstoffatome antiperiplanar mit einem Torsionswinkel von ungefähr 180° angebaut werden. Für genaue Informationen zur Bestimmung der Strukturen siehe in den Kapiteln „Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen“ der entsprechenden Moleküle. Die genauen Positionen der Torsionswinkel sind in den Abbildungen 6, 14 und 20 abgebildet.



**Abbildung 24:** Vergleich der auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau optimierten Strukturen **aPa**, **aPaa** und **aPaaa** der zugehörigen Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat. Die Atome sind im Hauptträgheitsachsensystem angeordnet. Die Achseneinheit ist Ångström. Die Wasserstoffatome sind in Weiß, die Kohlenstoffatome in Grau und die Sauerstoffatome in Dunkelgrau dargestellt.

**Tabelle 11: Vergleich der Torsionswinkel  $\theta_I$ ,  $\theta_{II}$ ,  $\theta_{III}$ ,  $\theta_{IV}$  und  $\theta_V$  der Konformere **aPa**, **aPaa** und **aPaaa** der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat.**

Parameter	Einheit	<b>aPa</b> <sup>[2]</sup>	<b>aPaa</b> <sup>[2]</sup>	<b>aPaaa</b> <sup>[2]</sup>
		<i>n</i> -Butylacetat	<i>n</i> -Pentylacetat	<i>n</i> -Hexylacetat
$\theta_I$ (C1-O3-C8-C11) <sup>[1]</sup>	Grad	179,66	179,68	179,44
$\theta_{II}$ (O3-C8-C11-C14) <sup>[1]</sup>	Grad	-63,54	-63,39	-63,43
$\theta_{III}$ (C8-C11-C14-C17) <sup>[1]</sup>	Grad	-178,59	-178,67	-178,73
$\theta_{IV}$ (C11-C14-C17-C20) <sup>[1]</sup>	Grad		179,82	179,71
$\theta_V$ (C14-C17-C20-C23) <sup>[1]</sup>	Grad			179,99

[1] Torsionswinkel mit zugehörigen Atomnummern. [2] Geometrieoptimiert auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau.

Die Bindungslängen und Bindungswinkel von Wasserstoffatomen in endständigen  $sp^3$  hybridisierten Methylgruppen sind sehr genau bestimmt und können verwendet werden, um das Trägheitsmoment des internen Rotors theoretisch zu berechnen. Um den strukturellen Einfluss des restlichen Moleküls auf die Methylgruppe mit einzubeziehen, wurden aus den quantenchemischen Rechnungen über die geometrieoptimierten Strukturen die Position und Masse der Wasserstoffatome der Acetatmethylgruppe verwendet, um einen realistischeren Wert für  $I_\gamma$  zu erhalten. So ergibt sich für das Trägheitsmoment des internen Rotors ein theoretischer Wert von  $I_\gamma = 3,197 \text{ u}\text{\AA}^2$ . Verglichen mit den experimentell erhaltenen Werten der Trägheitsmomente des internen Rotors sind diese experimentellen Werte zu hoch. In dem Programm XIAM [19] kann der Wert des Trägheitsmoments des internen Rotors über die Beziehung  $F_0 = \frac{\hbar^2}{2I_\gamma}$  fixiert werden. Durch einsetzen von  $I_\gamma = 3,197 \text{ u}\text{\AA}^2$  erhält man einen

Wert von  $F_0 = 158,0791 \text{ GHz}$ . Für die Konformere **aPa** des Moleküls *n*-Butylacetat, **aPaa** des Moleküls *n*-Pentylacetat und **aPaaa** des Moleküls *n*-Hexylacetat wurden die Werte von  $F_0$  auf diesen theoretischen Wert fixiert. Die dadurch erhaltenen experimentellen Daten sind in Tabelle 12 miteinander verglichen. Bei den so erhaltenen Fits wurden keine weiteren Linien hinzugefügt oder entfernt. Die Frequenzlisten sind dementsprechend gleich zu den Fits, welche in den jeweiligen Kapiteln „Mikrowellenspektroskopische Untersuchung“ aufgeführt werden und können im Anhang in den Tabellen A3, B3 und C3 nachgeschlagen werden. Bei den Fits mit fixierten  $F_0$  konnten folgende Veränderungen zu den Fits mit freien  $F_0$  beobachtet werden: Die Rotationskonstanten A, B und C und die Winkel des internen Rotors  $\angle(i,a)$ ,  $\angle(i,b)$  und  $\angle(i,c)$  haben sich nur geringfügig verändert. Die Zentrifugalverzerrungskonstanten haben einen deutlich größeren Fehler erhalten. Die Rotationsbarrieren des internen Rotors haben nun einen Wert von ungefähr  $V_3 = 100 \text{ cm}^{-1}$

und sind dadurch deutlich näher an den Werten, welche in der Literatur für Rotationsbarrieren von anderen Essigsäureestern gefunden werden können [9,10,17]. Auf der anderen Seite ist die Standardabweichung für alle drei Fits stark angestiegen. So ist die Standardabweichung bei dem Konformer **aPa** des Moleküls *n*-Butylacetat von 12,7 kHz auf 781,3 kHz, bei dem Konformer **aPaa** des Moleküls *n*-Pentylacetat von 14,0 kHz auf 253,7 kHz und bei dem Konformer **aPaaa** des Moleküls *n*-Hexylacetat von 4,4 kHz auf 230,1 kHz angestiegen. Da die Zuordnungen der Linien in den vorangegangenen Kapiteln bestätigt wurden und die Trägheitsmomente des internen Rotors auf den theoretischen Wert von  $3,197 \text{ u}\text{\AA}^2$  fixiert wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die in Tabelle 12 aufgeführten Werte der Rotationskonstanten und der Rotationsbarriere physikalisch korrekt sind.

**Tabelle 12: Vergleich der experimentell erhaltenen Werte der Konformere aPa, aPaa und aPaaa der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat mit fixiertem Trägheitsmoment des internen Rotors.**

Parameter	Einheit	aPa <sup>[d]</sup>	aPaa <sup>[d]</sup>	aPaaa <sup>[d]</sup>
		<i>n</i> -Butylacetat	<i>n</i> -Pentylacetat	<i>n</i> -Hexylacetat
A	GHz	4,89613(27)	3,627479(91)	3,35940(17)
B	GHz	0,819556(64)	0,584827(18)	0,396155(16)
C	GHz	0,767366(69)	0,534164(15)	0,370022(16)
$\Delta_j$	kHz	0,069(78)	0,117(36)	0,037(14)
$\Delta_{JK}$	kHz	-1,42(72)	-2,056(11)	-1,45(71)
$\Delta_K$	kHz	0,000169(56)	61,78(33)	33,91(12)
$\delta_j$	kHz	0,092(31)	0,018(10)	0,0056(48)
$\delta_K$	kHz	-7,3(32)	0,4(23)	
$D_{pi2j}$	kHz	38(12)	26,1(25)	13,7(20)
$D_{pi2-}$	kHz	23,9(50)	-9,2(19)	1,6(27)
$\angle(i,a)^{[a]}$	Grad	60,277(25)	67,2943(76)	70,935(13)
$\angle(i,b)^{[a]}$	Grad	30,559(47)	27,395(18)	23,056(69)
$\angle(i,c)^{[a]}$	Grad	83,538(88)	75,497(20)	76,023(73)
$F_0$	GHz	158,0791 <sup>[e]</sup>	158,0791 <sup>[e]</sup>	158,0791 <sup>[e]</sup>
$I_y^{[b]}$	$\text{u}\text{\AA}^2$	3,197	3,197	3,197
$V_3^{[c]}$	GHz	3010,4(11)	2999,46(44)	2990,71(84)
	$\text{cm}^{-1}$	100,416(38)	100,051(15)	99,759(28)
	kJ/mol	1,20125(45)	1,19688(17)	1,19339(33)
N(A/E)		66/64	70/60	46/36
$\sigma$	kHz	781,3	253,7	230,1

Bemerkung: Alle Konstanten beziehen sich auf das Hauptträgheitsachsensystem. Die Watson A-Reduktion wurde für die Zentrifugalverzerrungskonstanten verwendet.

[a] Winkel des internen Rotors. [b] Trägheitsmoment des internen Rotors. [c] Rotationsbarriere. [d] Mit dem Programm XIAM erhaltene experimentelle Werte. [e] Fixierter Wert.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Moleküle *n*-Butylacetat ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_4\text{H}_9$ ), *n*-Pentylacetat ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_5\text{H}_{11}$ ) und *n*-Hexylacetat ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_{13}$ ) mikrowellenspektroskopisch untersucht. Es wurden zunächst für jedes Konformer *ab initio* Rechnungen auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt. Aus den erhaltenen theoretischen Rotationskonstanten wurden Spektren vorhergesagt, um einen Überblick über den zu messenden Bereich zu erhalten. Anschließend wurde für jedes Molekül ein Breitbandscan mit dem Aachener MB-FTMW Spektrometer durchgeführt und die gemessenen Linien durch Einzelmessungen mit höherer Auflösung nachgemessen. Bei dem Molekül *n*-Butylacetat konnten drei Konformere, bei *n*-Pentylacetat zwei Konformere und bei *n*-Hexylacetat konnte ein Konformer zugeordnet werden. Durch Vergleich der experimentell erhaltenen Rotationskonstanten mit den theoretischen Werten aus den quantenchemischen Rechnungen wurden die zugehörigen Strukturen bestimmt. Die stärksten Linien in den jeweiligen Scans wurden den Konformeren mit den niedrigsten Stabilisierungsenergien zugeordnet. Diese haben bei allen drei Molekülen  $\text{C}_1$ -Symmetrie. Bei den Molekülen *n*-Butylacetat und *n*-Pentylacetat konnte jeweils ein Konformer mit Spiegelebene zugeordnet werden. Bei Vergleich der energetisch niedrigsten Konformere konnte beobachtet werden, dass bei sukzessiver Verlängerung der Kohlenstoffkette die vorangegangene Struktur erhalten bleibt. Die neuen Kohlenstoffatome werden antiperiplanar angebaut.

Für die energetisch niedrigsten Konformere der Moleküle *n*-Butylacetat, *n*-Pentylacetat und *n*-Hexylacetat wurden quantenchemische Untersuchungen mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt. Die verwendeten Methoden sind Hartree-Fock (HF), Møller-Plesset-Störungsrechnung zweiter Ordnung (MP2) und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit dem Funktional nach Becke Lee Yang (B3LYP). Bei den verwendeten Basissätzen handelt es sich um 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p) und 6-311++G(d,p). Die niedrigsten Abweichungen zu den experimentellen Rotationskonstanten wurden für jedes der drei Moleküle auf MP2/6-311+G(d,p)-Niveau erzielt. Das in dieser Arbeit verwendete Niveau MP2/6-311++G(d,p) hat die zweitkleinste Abweichung und ist daher ebenfalls gut geeignet, um Rotationskonstanten von Essigsäureestern quantenchemisch zu berechnen.

## Summary

The rotational spectra of *n*-butyl acetate ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_4\text{H}_9$ ), *n*-pentyl acetate ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_5\text{H}_{11}$ ), and *n*-hexyl acetate ( $\text{CH}_3\text{-COO-C}_6\text{H}_{13}$ ) were recorded using molecular beam Fourier transform microwave spectroscopy. First of all, *ab initio* calculations were carried out for every conformer at MP2/6-311++G(d,p) level. The theoretical rotational constants were used to predict the spectra. In the next step, broadband scans were recorded in selected ranges and the measured lines were re-measured in the high resolution mode. Three conformers were assigned for the molecule *n*-butyl acetate, two for the molecule *n*-pentyl acetate, and one for the molecule *n*-hexyl acetate. Comparing the experimental with the theoretical values, the structures of these assigned conformers were obtained. The strongest lines of each spectrum belong to the conformer with the lowest energy, which has  $C_1$  symmetry. A conformer with  $C_s$  symmetry was assigned for each of the molecules *n*-butyl acetate and *n*-pentyl acetate. Comparing the structures of the conformers with lowest energy, the results show, that by extending the carbon chain successively, the previous structure is conserved. The new carbon atoms are added antiperiplanar.

For the energetically lowest conformers of *n*-butyl acetate, *n*-pentyl acetate, and *n*-hexyl acetate quantum chemical calculations with different methods and basis sets were carried out. The used methods are Hartree-Fock (HF), second order Møller-Plesset perturbation theory (MP2), Density Functional Theory (DFT) with the Becke Lee Yang functional (B3LYP). The used basis sets are 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-31++G(d,p), 6-311G(d,p), 6-311+G(d,p), and 6-311++G(d,p). The investigations have shown, that the best agreement between the experimental and theoretical values are observed at the MP2/6-311+G(d,p) level. The MP2/6-311++G(d,p) level, which has been used in this work has also a good agreement and is suitable for predicting rotational constants of acetic acetate esters.

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] K.J. Rossiter, *Chem. Rev.* **96**, 3201-3240 (1996).
- [2] G. Ohloff, *Düfte – Signale der Gefühlswelt*, Wiley-VCH, Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich (2004).
- [3] G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn – Die molekulare Welt der Düfte*, Springer Verlag (1990).
- [4] H. Rupe, K. v. Majewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 3401-3410 (1900).
- [5] L. Buck, R. Axel, *Cell* **65**,175 (1991).
- [6] L. B. Buck, *Annu. Rev. Neurosci.* **19**, 517-544 (1996).
- [7] H.V.L. Nguyen, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **264**, 120-124 (2010).
- [8] H.V.L. Nguyen, H. Mouhib, W. Stahl, I. Kleiner, *Mol. Phys.* **108**, 763-770 (2010).
- [9] M. Tudorie, I. Kleiner, J.T. Hougen, S. Melandri, L.W. Sutikdja, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **269**, 211-225 (2011).
- [10] D. Jelisavac, D.C. Cortés-Gómez, H.V.L. Nguyen, L.W. Sutikdja, W. Stahl, I. Kleiner, *J. Mol. Spectrosc.* **257**, 111-115 (2009).
- [11] L. W. Sutikdja, D. Jelisavac, W. Stahl, I. Kleiner, *Mol. Phys.* **110**, 2883-2893 (2012).
- [12] H. Mouhib, Y. Zhao, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **261**, 59-62 (2010).
- [13] H. Mouhib, D. Jelisavac, L.W. Sutikdja, E. Isaak, W. Stahl, *J. Phys. Chem. A* **115**, 118-122 (2011).
- [14] H. Mouhib, W. Stahl, *ChemPhysChem* **13**, 1297-1301 (2012).
- [15] H.V.L. Nguyen, W. Stahl, I. Kleiner, *Mol. Phys.* **110**, 2035-2042 (2012).
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B.

- 
- Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004).
- [17] H. Mouhib, D. Jelisivac, W. Stahl, R. Wang, I. Kalf, U. Englert, *ChemPhysChem* **12**, 761–764 (2011).
- [18] J.-U. Grabow, W. Stahl, H. Dreizler, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4072-4084 (1996).
- [19] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 923 (1996).
- [20] H.M. Pickett, *J. Mol. Spectrosc.*, 1991, 148, 371-377.
- [21] H. Hartwig, H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **51a**, 923 (1996).
- [22] J.T. Hougen, I. Kleiner, M. Godefroid, *J. Mol. Spectrosc.* **163**, 559 (1994).
- [23] I. Kleiner, J.T. Hougen, *J. Chem. Phys.* **119**, 5505 (2003).
- [24] P.J. Groner, *Chem. Phys.* **107**, 4483 (1997).
- [25] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **45**, 1360–1361 (1966).
- [26] J. K. G. Watson, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935–1949 (1967).
- [27] H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **21a**, 1719–1720 (1966).
- [28] J. Sheridan, W. Bossert, A. Bauder, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 1 (1980).
- [29] W. Stahl, H. Dreizler, M. Hayashi, *Z. Naturforsch.* **38a**, 1010 (1983).
- [30] W. Gordy und R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley & Sons, New York, 3. Auflage (1984).
- [31] N. Hansen, H. Mader, T. Bruhn, *Molec. Phys.* **97**, 587-595 (1999).
- [32] T. Attig, L. W. Sutikdja, R. Kannengießer, I. Kleiner, W. Stahl, *J. Mol. Spectrosc.* **284-285**, 8-15 (2013).
- [33] IUPAC, Pure and Applied Chemistry **68**, 2193-2222 (1996).
- [34] R.S. Cahn, Sir C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 385 (1966).
- [35] E. Fuhrmann, W. Grosch, *Nahrung.* **46**, 187-193 (2002).
- [36] Datenblatt *n*-Butylacetat bei Merck, abgerufen 20. Juni 2013.
- [37] M. Oki, H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **43**, 2558–2566 (1970).
- [38] B.S. Ray, *Zeits. F. Physik A.* **78**, 74-91 (1932).
- [39] *Essigsäurepentylester*: Artikel in: Römpp – Basislexikon Chemie, Band 1, Stuttgart 1998, S. 698.
- [40] Datenblatt *n*-Amyl acetate bei Merck, abgerufen 20. Juni 2013.
-

- [41] C. Bauer-Christoph, N. Christoph, M. Rupp, N. Schäfer: *Spirituosenanalytik*. Behr 2009, S. 44.
- [42] K. Fahlbusch, F. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg: *Flavors and Fragrances*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2000.
- [43] Datenblatt Hexyl acetate bei Merck, abgerufen 20. Juni 2013.

## Anhang A – Zusatzinformationen

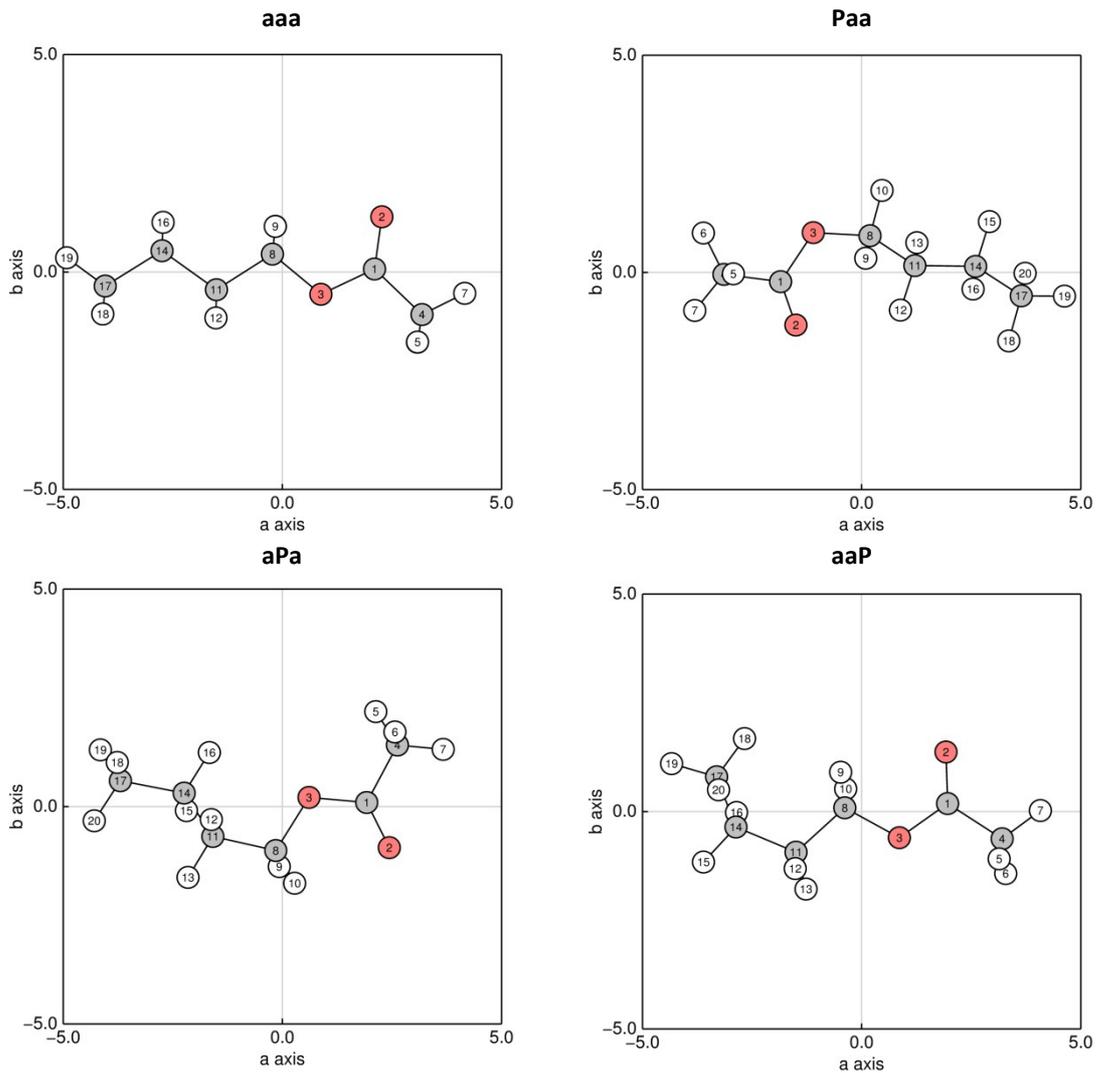
*n*-Butylacetat (Essigsäure-*n*-butylester)Abbildung A1: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

Abbildung A1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

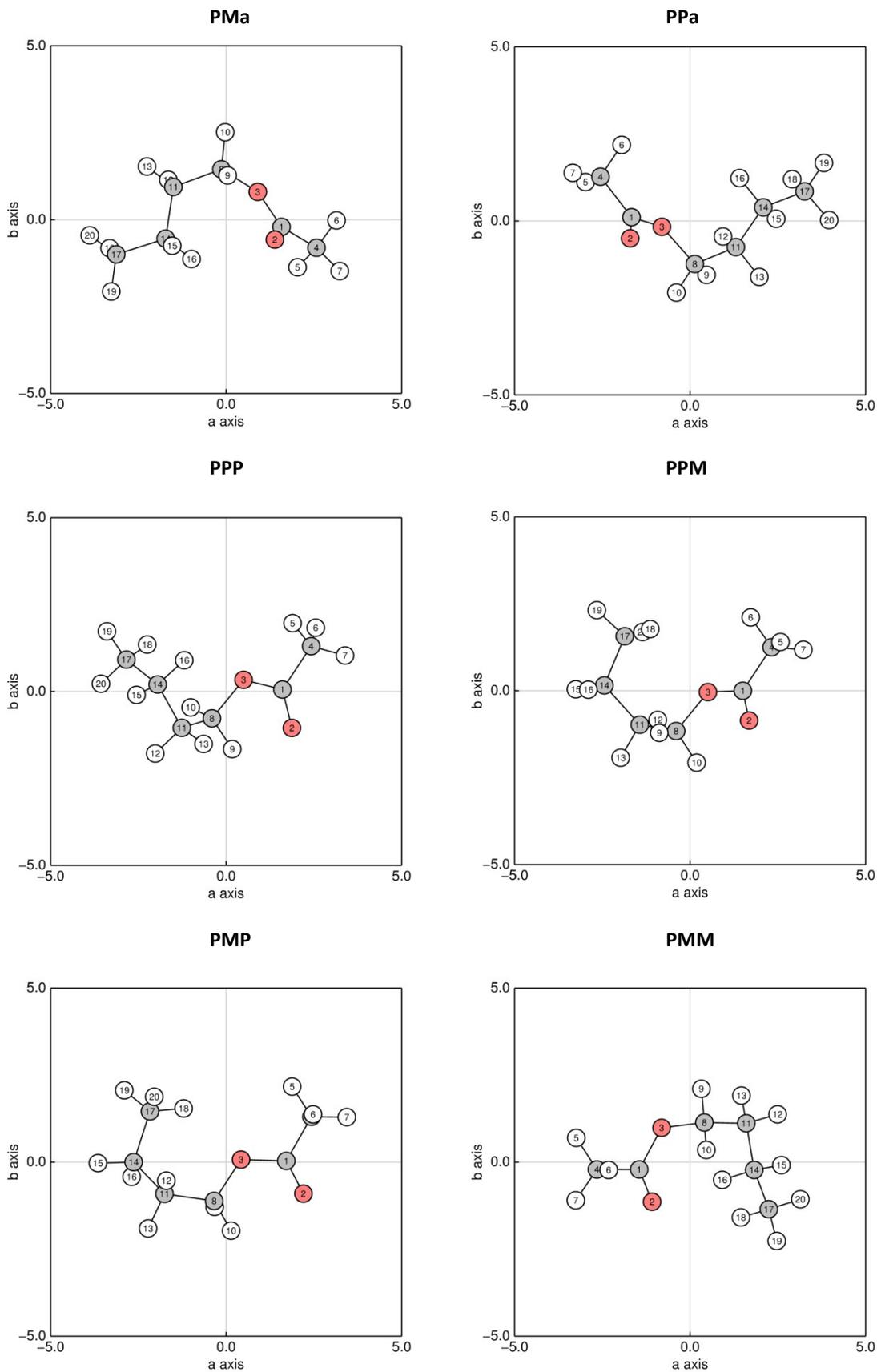
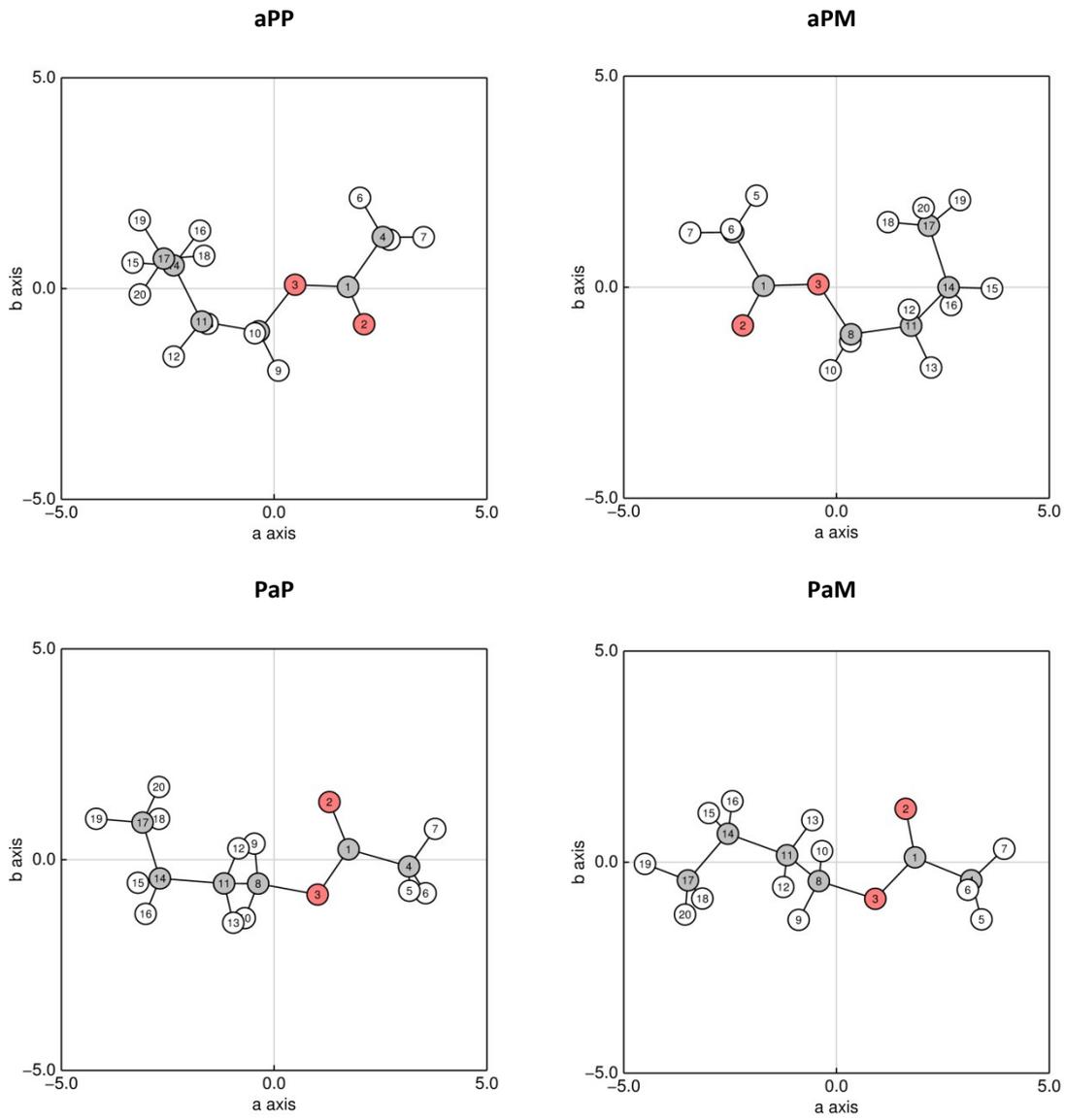


Abbildung A1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).



**Tabelle A1: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 6 nummeriert.**

	aPa			aaa			PPa		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	2.012709	0.038910	-0.057029	2.191368	0.119169	-0.000095	-1.739317	0.071496	0.172762
O2	2.512281	-1.000637	-0.430817	2.345100	1.321832	-0.000013	-1.756394	-0.504838	1.239642
O3	0.700400	0.169491	0.248455	0.976159	-0.477956	-0.000209	-0.884716	-0.229462	-0.833471
C4	2.733969	1.347047	0.142435	3.288283	-0.914222	0.000179	-2.638018	1.213849	-0.225803
H5	2.247577	2.131929	-0.440979	3.194997	-1.549070	0.884376	-3.074959	1.024468	-1.208081
H6	2.684564	1.633241	1.195899	3.192659	-1.552381	-0.881336	-2.044584	2.129782	-0.293230
H7	3.773170	1.237835	-0.164503	4.255985	-0.414624	-0.001880	-3.419055	1.338237	0.523086
C8	-0.077664	-1.038483	0.112229	-0.143637	0.431160	-0.000017	0.067648	-1.278047	-0.547495
H9	-0.007068	-1.391560	-0.921810	-0.083765	1.071020	0.886111	0.391768	-1.619397	-1.533468
H10	0.344526	-1.807043	0.766185	-0.083689	1.071520	-0.558772	-0.442781	-2.091213	-0.025839
C11	-1.506932	-0.698412	0.484851	-1.409664	-0.401380	-0.000279	1.244302	-0.757618	0.262946
H12	-1.530857	-0.326562	1.516536	-1.412646	-1.051080	0.882769	0.887029	-0.426130	1.243947
H13	-2.085969	-1.631346	0.465862	-1.412764	-1.050398	-0.883833	1.923251	-1.602742	0.440544
C14	-2.150422	0.320819	-0.455019	-2.662409	0.476484	0.000154	2.005384	0.371079	-0.432451
H15	-2.107641	-0.066929	-1.481117	-2.646596	1.131483	-0.879739	2.362929	0.017086	-1.408061
H16	-1.562593	1.244367	-0.439938	-2.646318	1.130950	0.880444	1.318891	1.200875	-0.632925
C17	-3.601399	0.620133	-0.077888	-3.948001	-0.351255	0.000113	3.186883	0.867260	0.401617
H18	-3.661494	1.027982	0.936446	-3.994362	-0.994033	0.884991	2.844412	1.245784	1.370191
H19	-4.048954	1.347968	-0.760861	-4.834554	0.289375	0.000443	3.823618	1.673909	-0.106244
H20	-4.208280	-0.290811	-0.110299	-3.994662	-0.993511	-0.885134	3.897073	0.055630	0.591255

**Tabelle A1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 6 nummeriert.**

	aaP			Paa			PMA		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	-1.919467	-0.221221	-0.101026	2.035167	0.235861	-0.017127	1.640854	-0.184103	0.166687
O2	-1.559768	-1.130515	-0.818337	1.975564	1.416509	-0.286873	1.434650	-0.463568	1.327705
O3	-1.182598	0.890909	0.132634	0.947906	-0.566368	0.068604	0.973887	0.776322	-0.519963
C4	-3.218087	-0.162171	0.661033	3.292467	-0.545633	0.265102	2.649101	-0.854458	-0.731073
H5	-3.011213	-0.291041	1.726990	3.234714	-0.988641	1.261998	2.119240	-1.470809	-1.462840
H6	-3.692274	0.811590	0.526074	3.389092	-1.359284	-0.457543	3.226321	-0.106477	-1.277509
H7	-3.875416	-0.960197	0.318340	4.153425	0.117995	0.198746	3.305454	-1.484277	-0.131918
C8	0.116654	0.914643	-0.496577	-0.310004	0.093461	-0.184266	-0.071096	1.480334	0.186776
H9	0.029561	0.526015	-1.514771	-0.417389	0.922658	0.519400	0.093007	1.381654	1.262230
H10	0.382311	1.973477	-0.531115	-0.299076	0.506638	-1.198833	0.040809	2.526411	-0.107049
C11	1.138552	0.121587	0.301231	-1.403369	-0.945340	-0.025441	-1.434778	0.941628	-0.214426
H12	0.816548	-0.923605	0.356418	-1.413495	-1.302042	1.011553	-1.564004	1.066926	-1.296799
H13	1.173599	0.517096	1.323790	-1.159889	-1.802558	-0.662825	-2.193187	1.568032	0.274986
C14	2.529138	0.197070	-0.331161	-2.785250	-0.399232	-0.400477	-1.658577	-0.521338	0.168480
H15	2.837981	1.247510	-0.406393	-3.510882	-1.216780	-0.325565	-1.486785	-0.643833	1.243955
H16	2.480509	-0.193315	-1.355154	-2.777934	-0.085967	-1.452228	-0.915466	-1.146956	-0.338785
C17	3.569796	-0.587353	0.468861	-3.244120	0.764640	0.481983	-3.062783	-1.000611	-0.200044
H18	3.291077	-1.643928	0.532451	-2.624393	1.653951	0.336713	-3.238043	-0.900112	-1.276353
H19	4.558944	-0.524848	0.006052	-4.277398	1.043149	0.255550	-3.207848	-2.050849	0.069077
H20	3.647801	-0.197236	1.488773	-3.193887	0.487209	1.540541	-3.824119	-0.410455	0.320661

**Tabelle A1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 6 nummeriert.**

	PPP			PPM			PMP		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	1.670138	-0.002590	-0.008600	1.559226	-0.072906	-0.080041	1.781350	-0.032420	-0.072332
O2	1.918017	-1.093635	-0.476364	1.708866	-0.910843	-0.944012	2.242740	-0.971885	-0.684758
O3	0.569693	0.267011	0.732373	0.572435	-0.111937	0.845602	0.498397	0.023878	0.355120
C4	2.512295	1.236975	-0.169061	2.409406	1.156049	0.112424	2.525474	1.215170	0.329226
H5	1.994528	1.937194	-0.830529	2.675279	1.273115	1.164559	1.987532	2.099021	-0.020773
H6	2.651139	1.727272	0.796233	1.833046	2.035433	-0.189294	2.582910	1.268383	1.419348
H7	3.473767	0.967622	-0.604346	3.304342	1.078367	-0.503727	3.528880	1.190462	-0.093601
C8	-0.352986	-0.831999	0.899981	-0.361005	-1.206984	0.713033	-0.294722	-1.142522	0.045457
H9	0.208110	-1.739093	1.138113	-0.832930	-1.274522	1.696485	-0.295721	-1.297195	-1.038878
H10	-0.953939	-0.542371	1.763162	0.199841	-2.123436	0.512751	0.176087	-2.013260	0.511368
C11	-1.214397	-1.038258	-0.339088	-1.403607	-0.970350	-0.370779	-1.699204	-0.919892	0.577682
H12	-1.986177	-1.775068	-0.078026	-0.898481	-0.822783	-1.331631	-1.630155	-0.557768	1.610825
H13	-0.601821	-1.479833	-1.130693	-1.971526	-1.906272	-0.457329	-2.184175	-1.903483	0.617494
C14	-1.880217	0.244529	-0.846940	-2.381394	0.177897	-0.097169	-2.569891	0.020959	-0.261894
H15	-2.485483	-0.007332	-1.725473	-3.202321	0.101865	-0.820225	-3.584814	0.005963	0.153033
H16	-1.107940	0.941628	-1.191316	-2.830253	0.038786	0.895274	-2.646441	-0.384923	-1.279134
C17	-2.757771	0.933066	0.199682	-1.768970	1.578637	-0.194478	-2.076826	1.468683	-0.323671
H18	-2.159555	1.321128	1.029146	-1.032058	1.749453	0.592618	-1.120788	1.545279	-0.845545
H19	-3.299477	1.776453	-0.238571	-2.545349	2.345240	-0.108182	-2.802885	2.098158	-0.847517
H20	-3.497201	0.235050	0.608386	-1.271934	1.712939	-1.161952	-1.936609	1.873554	0.683674

**Tabelle A1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 6 nummeriert.**

	PMM			aPP			aPM		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	-1.493162	-0.218850	-0.157759	1.806094	-0.006912	0.118508	-1.781374	-0.032443	-0.072260
O2	-1.105814	-1.115403	-0.876233	2.157107	-0.853468	0.912231	-2.242834	-0.971873	-0.684703
O3	-0.872705	0.977760	-0.022623	0.572973	0.028401	-0.439655	-0.498373	0.023783	0.355081
C4	-2.713889	-0.270190	0.724895	2.650921	1.130392	-0.395323	-2.525320	1.215237	0.329304
H5	-3.309065	0.636164	0.599612	2.824714	0.996948	-1.466093	-1.987789	2.098912	-0.021796
H6	-2.396090	-0.321536	1.770020	2.126053	2.077999	-0.256751	-2.581673	1.269149	1.419442
H7	-3.302307	-1.153081	0.478618	3.602359	1.142919	0.134566	-3.529116	1.190189	-0.092562
C8	0.358775	1.173278	-0.753619	-0.308025	-1.039690	-0.033734	0.294755	-1.142552	0.045241
H9	0.269731	2.161473	-1.210792	0.145142	-1.997894	-0.304388	0.295880	-1.296971	-1.039132
H10	0.435737	0.417759	-1.537370	-0.417456	-1.015850	1.053726	-0.176087	-2.013391	0.510922
C11	1.536090	1.127771	0.208694	-1.630253	-0.827814	-0.746633	1.699161	-0.919940	0.577703
H12	2.435334	1.418427	-0.351385	-2.307192	-1.629765	-0.422909	1.629878	-0.557931	1.610870
H13	1.375254	1.890313	0.979550	-1.476955	-0.951410	-1.824794	2.184212	-1.903491	0.617518
C14	1.763822	-0.238643	0.862225	-2.274567	0.533664	-0.466319	2.569912	0.021021	-0.261673
H15	2.524627	-0.122082	1.642894	-3.225778	0.582292	-1.008800	3.584730	0.006220	0.153529
H16	0.847355	-0.555131	1.375246	-1.636519	1.324059	-0.874655	2.646827	-0.384944	-1.278857
C17	2.209379	-1.319737	-0.124397	-2.526257	0.791985	1.020368	2.076696	1.468684	-0.323786
H18	1.430161	-1.536132	-0.859082	-1.589458	0.879890	1.578312	1.120871	1.545095	-0.846086
H19	2.437434	-2.252740	0.399604	-3.082541	1.722802	1.164499	2.802901	2.098124	-0.847472
H20	3.113896	-1.004067	-0.656309	-3.110489	-0.021206	1.465480	1.936038	1.873711	0.683427

**Tabelle A1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Butylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 6 nummeriert.**

	PaP			PaM		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	1.811089	0.277636	-0.026037	1.916229	0.136502	-0.118390
O2	1.348355	1.391004	0.105178	1.685917	1.272794	-0.474191
O3	1.093963	-0.792147	-0.444835	0.989418	-0.850868	-0.102135
C4	3.235630	-0.122231	0.259371	3.243175	-0.379281	0.375427
H5	3.258988	-0.730835	1.167504	3.488661	-1.322782	-0.115352
H6	3.631144	-0.725431	-0.559741	3.174521	-0.567045	1.450420
H7	3.840233	0.772027	0.404709	4.014813	0.365150	0.183705
C8	-0.308109	-0.539677	-0.683866	-0.343523	-0.456277	-0.493742
H9	-0.410356	0.424633	-1.185225	-0.814754	-1.389397	-0.804589
H10	-0.617778	-1.340189	-1.360364	-0.281265	0.225981	-1.346558
C11	-1.101334	-0.589878	0.612941	-1.085326	0.195162	0.663729
H12	-0.769492	0.224231	1.266673	-1.161980	-0.526662	1.486440
H13	-0.870570	-1.536905	1.114634	-0.493853	1.045054	1.018100
C14	-2.612183	-0.481148	0.379946	-2.482623	0.680076	0.262832
H15	-3.120323	-0.623889	1.340171	-2.927011	1.198840	1.119534
H16	-2.940896	-1.303058	-0.269500	-2.388894	1.424967	-0.537318
C17	-3.039662	0.860209	-0.222320	-3.418750	-0.446492	-0.183113
H18	-2.660144	0.989225	-1.239791	-3.082647	-0.910705	-1.114800
H19	-4.129931	0.939249	-0.265275	-4.431455	-0.069049	-0.352092
H20	-2.662006	1.690610	0.383255	-3.473915	-1.227897	0.582655

**Tabelle A2: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Butylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	aaa	Paa	aPa	aaP	PMA	PPa	PPP
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-385,336660	-385,336821	-385,337315	-385,335896	-385,336501	-385,337197	-385,337011
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1011701,40	-1011701,82	-1011703,12	-1011699,39	-1011700,98	-1011702,81	-1011702,32
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	1,718915	1,296472	0,0	3,726635	2,136107	0,310072	0,798677
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	7,011659	5,199584	4,887082	5,447226	3,383592	3,645696	3,628269
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,715320	0,827589	0,853013	0,819822	1,103615	1,008856	1,159785
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,662486	0,795462	0,768842	0,748869	1,001382	0,957124	1,046321
$\mu_a$ [Debye]	-1,046	0,142	-1,435	-0,710	-0,256	0,609	-0,978
$\mu_b$ [Debye]	-1,950	1,512	1,586	-2,088	0,652	0,772	1,596
$\mu_c$ [Debye]	0,001	1,166	0,684	0,394	-1,815	-1,763	0,665
$\mu_{\text{total}}$ [Debye]	2,213	1,914	2,245	2,240	1,946	2,019	1,986
$\angle(i,a)_{\text{ab initio}}$	44,014	30,922	62,256	34,476	48,634	54,168	57,093
$\angle(i,b)_{\text{ab initio}}$	45,986	83,585	28,756	57,493	66,516	39,508	34,150
$\angle(i,c)_{\text{ab initio}}$	89,989	59,895	83,030	79,758	50,507	75,579	81,875
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	72,0769	97,1960	103,4112	92,7773	30,6383	138,6234	139,2893
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	706,5075	610,6642	592,4633	616,4494	457,9305	500,9429	435,7525
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	762,8524	635,3277	657,3249	974,8564	504,6814	528,0184	483,0056
$\kappa$	-0,983	-0,985	-0,959	-0,970	-0,914	-0,962	-0,912

**Tabelle A2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Butylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	PPM	PMP	PMM	aPP	aPM	PaP	PaM
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-385,335654	-385,335255	-385,336656	-385,337046	-385,335255	-385,335975	-385,335843
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1011698,76	-1011697,71	-1011701,39	-1011702,41	-1011697,71	-1011699,60	-1011699,26
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	4,361481	5,408793	1,730730	0,706260	5,408793	3,518695	3,864211
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	3,125281	3,636193	3,138330	3,739913	3,636115	4,929014	5,746493
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	1,328927	1,108028	1,318990	1,015109	1,108064	0,935501	0,865785
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	1,114104	0,933627	1,136495	0,965822	0,933643	0,861858	0,815955
$\mu_a$ [Debye]	-0,881	-1,392	-0,085	-1,201	1,392	0,025	-0,371
$\mu_b$ [Debye]	1,136	1,297	1,658	1,268	1,297	-1,917	-1,723
$\mu_c$ [Debye]	1,385	1,154	1,178	-1,499	1,153	-0,054	0,717
$\mu_{\text{total}}$ [Debye]	1,997	2,225	2,035	2,301	2,225	1,918	1,903
$\angle(i,a)_{\text{ab initio}}$	57,087	61,674	36,923	57,149	61,682	19,775	28,892
$\angle(i,b)_{\text{ab initio}}$	33,700	32,723	89,917	38,378	32,716	74,334	68,890
$\angle(i,c)_{\text{ab initio}}$	83,556	74,988	53,077	72,425	74,988	78,238	71,211
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	161,7067	138,9857	161,0344	135,1312	138,9888	102,5315	87,9457
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	380,2910	456,1068	282,1561	497,8568	456,0920	540,2229	583,7236
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	453,6191	541,3074	444,6820	523,2632	541,2981	586,3832	619,3713
$\kappa$	-0,786	-0,871	-0,818	-0,964	-0,871	-0,964	-0,980

**Tabelle A3: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPa von *n*-Butylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_{\gamma}$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_{\gamma}$  an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (1) / kHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
7	1	7	6	1	6	A	11.019706	8	26
7	0	7	6	0	6	A	11.256891	6	48
7	2	6	6	2	5	A	11.317255	7	98
7	5	2	6	5	1	A	11.332151	8	152
7	4	3	6	4	2	A	11.333741	2	111
7	3	5	6	3	4	A	11.337048	9	94
7	3	4	6	3	3	A	11.338566	5	85
7	2	5	6	2	4	A	11.387367	5	41
7	1	6	6	1	5	A	11.601047	5	87
8	1	8	7	1	7	A	12.588184	5	-23
8	0	8	7	0	7	A	12.840886	5	29
8	2	7	7	2	6	A	12.929724	6	114
8	3	6	7	3	5	A	12.959103	7	104
8	3	5	7	3	4	A	12.962136	5	91
8	2	6	7	2	5	A	13.033905	6	47
8	1	7	7	1	6	A	13.251262	5	128
8	0	8	7	1	7	A	9.785921	14	248
9	0	9	8	1	8	A	11.613966	13	260
10	0	10	9	1	9	A	13.442091	10	272
4	1	4	3	0	3	A	10.155911	-2	-165
5	1	5	4	0	4	A	11.573142	-3	-143
6	1	6	5	0	5	A	12.956962	-3	-142
12	1	11	11	2	10	A	10.171254	-6	-404
13	1	12	12	2	11	A	12.255192	-15	-108
14	1	13	13	2	12	A	14.359745	-12	277
2	2	0	2	1	1	A	12.165721	-3	954
3	2	1	3	1	2	A	12.046721	-4	979
4	2	2	4	1	3	A	11.894489	-1	1003
5	2	3	5	1	4	A	11.714530	1	1014
6	2	4	6	1	5	A	11.513674	1	998
7	2	5	7	1	6	A	11.299995	2	954
8	2	6	8	1	7	A	11.082635	0	871
9	2	7	9	1	8	A	10.871581	3	756
10	2	8	10	1	9	A	10.677327	2	608
11	2	9	11	1	10	A	10.510534	0	440
12	2	10	12	1	11	A	10.381651	-1	279
13	2	11	13	1	12	A	10.300592	0	151
14	2	12	14	1	13	A	10.276508	1	90
15	2	13	15	1	14	A	10.317686	3	141
16	2	14	16	1	15	A	10.431541	6	352
2	2	1	2	1	2	A	12.414262	-8	889
3	2	2	3	1	3	A	12.539997	1	880
4	2	3	4	1	4	A	12.708094	-1	864
5	2	4	5	1	5	A	12.918926	-3	8638
6	2	5	6	1	6	A	13.172907	0	563
7	2	6	7	1	7	A	13.470455	-2	968
8	2	6	8	1	8	A	14.074705	2	894
11	0	11	10	1	9	A	10.704852	4	-454
12	0	12	11	1	10	A	11.613966	-27	-1129
4	1	3	3	0	3	A	10.988529	-7	-333
5	1	4	4	0	4	A	12.821853	-8	-344
6	1	5	5	0	5	A	14.704603	-8	-339
2	2	1	2	1	1	A	12.164448	-7	952
3	2	2	3	1	2	A	12.040375	-5	986
4	2	3	4	1	3	A	11.875469	-2	1026
5	2	4	5	1	4	A	11.670213	0	1062
6	2	5	6	1	5	A	11.425265	4	1093
7	2	6	7	1	6	A	11.141472	3	1102
8	2	7	8	1	7	A	10.819932	3	1087
9	2	8	9	1	8	A	10.462025	5	1037
10	2	9	10	1	9	A	10.069460	3	935
2	2	0	2	1	2	A	12.415538	-1	894
3	2	1	3	1	3	A	12.546339	-1	869
4	2	2	4	1	4	A	12.727114	-1	841
5	2	3	5	1	5	A	12.963245	1	818

**Tabelle A3 Fs.: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPa von *n*-Butylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_{\gamma}$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_{\gamma}$  an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (1) / kHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
6	2	4	6	1	6	A	13.261317	-1	804
7	1	7	6	1	6	E	11.047228	0	108
7	0	7	6	0	6	E	11.224822	-3	-57
7	2	6	6	2	5	E	11.348881	-18	158
7	-2	5	6	-2	4	E	11.346879	-1	116
7	3	5	6	3	4	E	11.331799	-13	170
7	-3	4	6	-3	3	E	11.329366	1	113
7	4	4	6	4	3	E	11.326904	-16	204
7	-5	2	6	-5	1	E	11.322797	7	157
7	-6	1	6	-6	0	E	11.321838	6	191
7	-1	6	6	-1	5	E	11.560798	-9	116
8	1	8	7	1	7	E	12.605044	0	77
8	0	8	7	0	7	E	12.811324	-1	13
8	2	7	7	2	6	E	12.975976	-13	189
8	-2	6	7	-2	5	E	12.978011	-3	127
8	3	6	7	3	5	E	12.953910	-15	189
8	-3	5	7	-3	4	E	12.950781	1	124
8	-4	4	7	-4	3	E	12.944117	3	141
8	4	5	7	4	4	E	12.946701	-20	226
8	5	4	7	5	3	E	12.944035	-21	278
8	-5	3	7	-5	2	E	12.941282	4	171
8	-1	7	7	-1	6	E	13.212679	-12	74
8	0	8	7	1	7	E	9.765073	-10	-624
9	0	9	8	1	8	E	11.550154	-7	-612
10	0	10	9	1	9	E	13.346161	-7	-483
4	1	4	3	0	3	E	9.888386	-18	-209
5	1	5	4	0	4	E	11.396704	-9	81
6	1	6	5	0	5	E	12.855531	-1	357
14	-1	13	14	0	14	E	10.005412	-24	-466
15	-1	14	15	0	15	E	10.926877	-5	-360
16	-1	15	16	0	16	E	11.930313	21	56
12	-1	11	11	2	10	E	10.977846	12	41
13	-1	12	12	2	11	E	12.902216	27	-294
3	-2	1	3	-1	2	E	12.767800	-8	-1568
4	-2	2	4	-1	3	E	12.681047	-37	-1673
5	-2	3	5	-1	4	E	12.545036	-31	-1741
6	-2	4	6	-1	5	E	12.364633	-18	-1777
7	-2	5	7	-1	6	E	12.150713	-10	-1777
8	-2	6	8	-1	7	E	11.916048	1	-1721
9	-2	7	9	-1	8	E	11.674070	8	-1608
10	-2	8	10	-1	9	E	11.439146	14	-1429
11	-2	9	11	-1	10	E	11.226892	13	-1182
12	-2	10	12	-1	11	E	11.053748	5	-859
13	-2	11	13	-1	12	E	10.935415	-15	-454
2	2	1	2	1	2	E	11.668593	15	-1135
3	2	2	3	1	3	E	11.709224	20	-1158
4	2	3	4	1	4	E	11.802314	39	-1150
5	2	4	5	1	5	E	11.961952	29	-1151
6	2	5	6	1	6	E	12.192776	24	-1123
7	2	6	7	1	7	E	12.494437	15	-1064
8	2	7	8	1	8	E	12.865372	4	-950
9	2	8	9	1	9	E	13.303482	-8	-753
10	2	9	10	1	10	E	13.805309	-18	-436
10	0	10	9	-1	8	E	9.370684	-3	-402
11	0	11	10	-1	9	E	10.397869	9	-192
12	0	12	11	-1	10	E	11.345537	19	62
3	-1	2	2	0	2	E	9.612343	24	-673
4	-1	3	3	0	3	E	11.348532	29	-366
5	-1	4	4	0	4	E	13.150094	31	-374
13	-1	12	12	-2	10	E	10.323071	-13	800
14	-1	13	13	-2	11	E	12.059601	12	430
3	2	2	3	1	2	E	10.427241	-6	-946
4	2	3	4	1	3	E	10.342167	-9	-995
5	2	4	5	1	4	E	10.208565	-9	-1030
6	2	5	6	1	5	E	10.031012	-8	-1031

**Tabelle A4: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aaa von *n*-Butylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{gem}}$	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$
upper level			lower level				GHz	kHz
8	1	8	7	1	7	A	10.803473	0
8	0	8	7	0	7	A	10.992567	2
8	2	7	7	2	6	A	11.015546	-1
8	2	6	7	2	5	A	11.042498	-3
8	1	7	7	1	6	A	11.222664	0
9	1	9	8	1	8	A	12.151953	0
9	0	9	8	0	8	A	12.358531	1
9	2	8	8	2	7	A	12.391111	-2
9	2	7	8	2	6	A	12.429528	-3
9	1	8	8	1	7	A	12.623322	-1
10	1	10	9	1	9	A	13.499779	1
11	0	11	10	1	10	A	9.999704	3
12	0	12	11	1	11	A	11.591613	1
13	0	13	12	1	12	A	13.190708	-2
2	1	2	1	0	1	A	9.078575	4
3	1	3	2	0	2	A	10.377475	1
4	1	4	3	0	3	A	11.650681	-2
5	1	5	4	0	4	A	12.898848	1
6	1	6	5	0	5	A	14.122860	-1
3	2	2	4	1	3	A	13.435625	-7
4	2	3	5	1	4	A	11.928258	3
5	2	4	6	1	5	A	10.395387	4
8	-1	7	7	-1	6	E	10.898454	2
8	0	8	7	0	7	E	10.974498	1
8	-2	6	7	-2	5	E	11.028109	5
8	2	7	7	2	6	E	11.024429	-2
8	1	8	7	1	7	E	11.125429	-1
9	-1	8	8	-1	7	E	12.236699	-2
9	0	9	8	0	8	E	12.339972	0
9	-2	7	8	-2	6	E	12.409605	6
9	2	8	8	2	7	E	12.405005	-3
9	-3	6	8	-3	5	E	12.399258	3
9	3	7	8	3	6	E	12.396780	-9
9	-4	5	8	-4	4	E	12.396627	4
9	1	9	8	1	8	E	12.534139	-1
3	-1	2	2	0	2	E	9.109176	-1
4	-1	3	3	0	3	E	10.481086	-1
5	-1	4	4	0	4	E	11.841128	0
6	-1	5	5	0	5	E	13.183285	2
7	-1	6	6	0	6	E	14.502102	-1
10	0	10	9	-1	8	E	8.987247	0
11	0	11	10	-1	9	E	10.477848	-1
12	0	12	11	-1	10	E	11.990427	1

**Tabelle A5: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers PPa von *n*-Butylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	V <sub>obs</sub> GHz	V <sub>obs</sub> - V <sub>calc</sub> kHz
upper level			lower level					
5	1	5	4	1	4	A	9.516541	1
5	0	5	4	0	4	A	9.604073	1
5	2	4	4	2	3	A	9.610671	0
5	2	3	4	2	2	A	9.617911	3
5	1	4	4	1	3	A	9.702999	2
6	1	6	5	1	5	A	11.418713	0
6	0	6	5	0	5	A	11.520754	8
6	2	5	5	2	4	A	11.531964	-3
6	4	2	5	4	1	A	11.535390	1
6	3	4	5	3	3	A	11.535763	3
6	2	4	5	2	3	A	11.544614	4
6	1	5	5	1	4	A	11.642386	0
7	1	7	6	1	6	A	13.320288	4
7	0	7	6	0	6	A	13.435197	1
7	2	6	6	2	5	A	13.452800	-7
7	6	1	6	6	0	A	13.458379	-4
7	4	4	6	4	3	A	13.458076	-2
7	3	5	6	3	4	A	13.458766	-1
7	3	4	6	3	3	A	13.459041	-3
7	2	5	6	2	4	A	13.472986	4
7	1	6	6	1	5	A	13.581090	-5
6	0	6	5	1	5	A	8.913845	2
7	0	7	6	1	6	A	10.930329	1
9	0	9	8	1	8	A	14.992110	-12
4	1	4	3	0	3	A	10.379959	1
5	1	5	4	0	4	A	12.210980	5
6	1	6	5	0	5	A	14.025616	1
2	2	0	1	1	1	A	12.492643	-2
2	2	1	1	1	0	A	12.454976	-2
7	0	7	6	1	5	A	10.147181	-7
8	0	8	7	1	6	A	11.913189	-1
9	0	9	8	1	7	A	13.650358	4
4	1	3	3	0	3	A	10.752978	12
5	1	4	4	0	4	A	12.770448	7
6	1	5	5	0	5	A	14.808763	8
2	2	0	1	1	0	A	12.455336	-5
2	2	1	1	1	1	A	12.492279	-3

**Tabelle A5 Fs.: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers PPa von *n*-Butylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	V <sub>obs</sub> GHz	V <sub>obs</sub> - V <sub>calc</sub> kHz
upper level			lower level					
5	1	5	4	1	4	E	9.569483	-6
5	0	5	4	0	4	E	9.545378	-7
5	2	4	4	2	3	E	9.612864	3
5	3	3	4	3	2	E	9.608268	-5
5	-2	3	4	-2	2	E	9.610586	8
6	1	6	5	1	5	E	11.463004	-8
6	0	6	5	0	5	E	11.456913	-7
6	2	5	5	2	4	E	11.536865	0
6	-5	1	5	-5	0	E	11.526631	9
6	-4	2	5	-4	1	E	11.527103	9
6	3	4	5	3	3	E	11.530276	-7
6	-2	4	5	-2	3	E	11.533823	9
6	-1	5	5	-1	4	E	11.608998	17
7	1	7	6	1	6	E	13.354706	-7
7	0	7	6	0	6	E	13.368328	-3
7	2	6	6	2	5	E	13.461574	0
7	6	2	6	6	1	E	13.450392	-7
7	-5	2	6	-5	1	E	13.447699	7
7	4	4	6	4	3	E	13.450466	-13
7	3	5	6	3	4	E	13.452480	-7
7	-3	4	6	-3	3	E	13.450391	10
7	-2	5	6	-2	4	E	13.457746	11
7	-1	6	6	-1	5	E	13.551580	15
7	0	7	6	1	6	E	10.889316	-13
8	0	8	7	1	7	E	12.813540	-5
9	0	9	8	1	8	E	14.754542	10
4	1	4	3	0	3	E	10.083145	4
5	1	5	4	0	4	E	12.018302	7
6	1	6	5	0	5	E	13.935927	5
3	-1	2	2	0	2	E	9.251085	-44
4	-1	3	3	0	3	E	11.249093	-24
5	-1	4	4	0	4	E	13.279515	0
2	-2	0	1	-1	0	E	12.978012	50
2	2	1	1	1	1	E	11.886225	-39

## *n*-Pentylacetat (Essigsäure-*n*-pentylester)

Abbildung B1: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

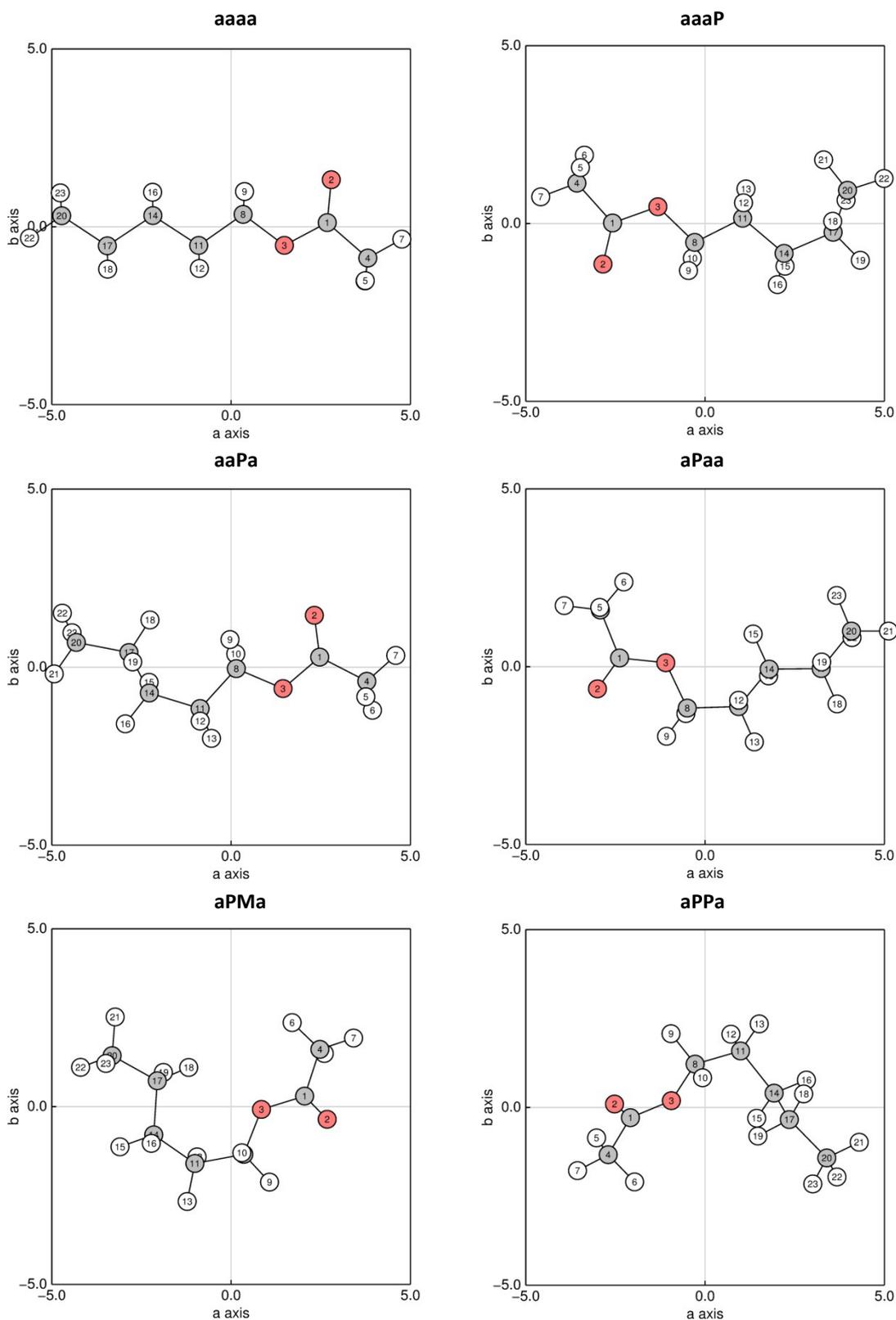


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

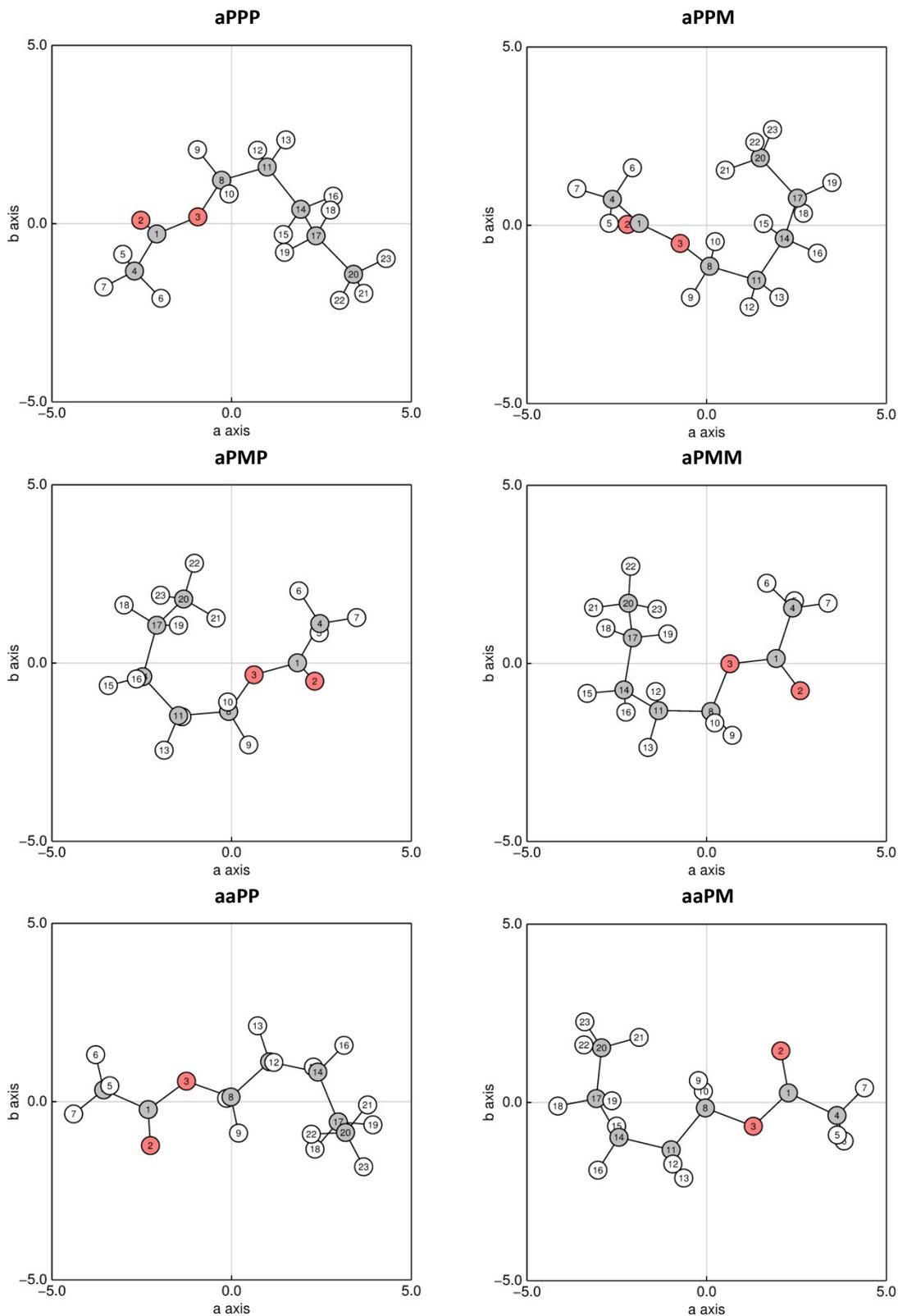


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

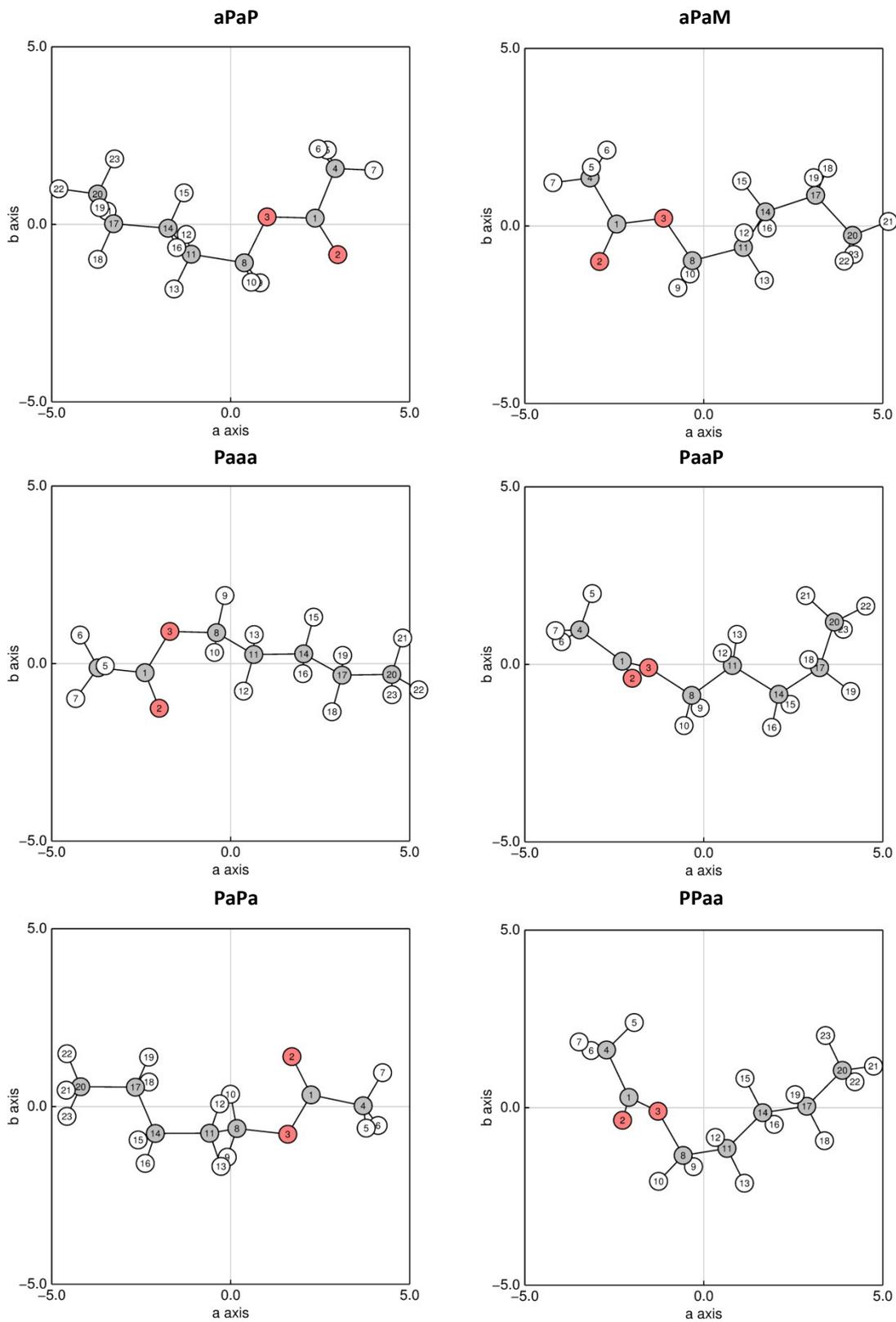


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

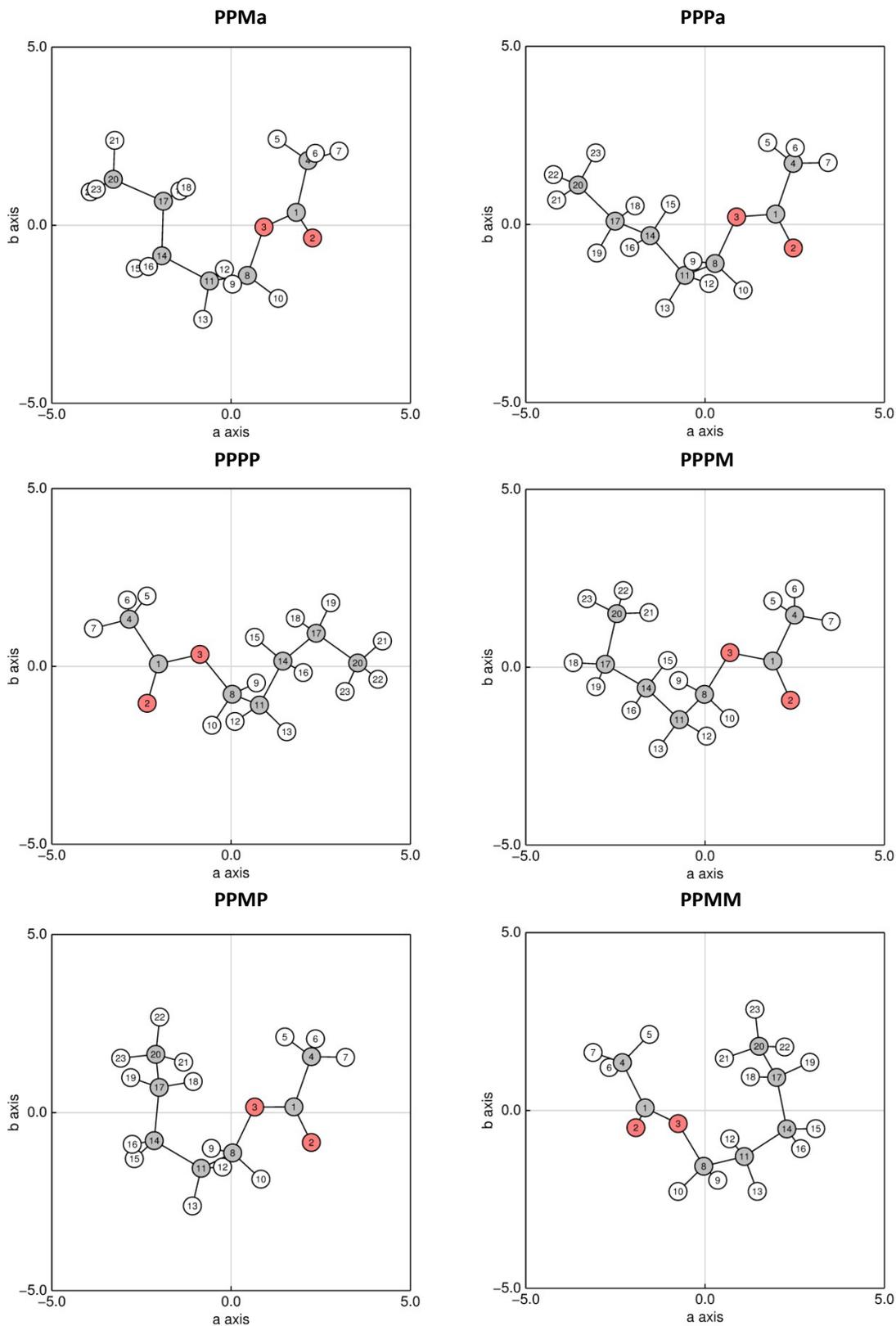


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

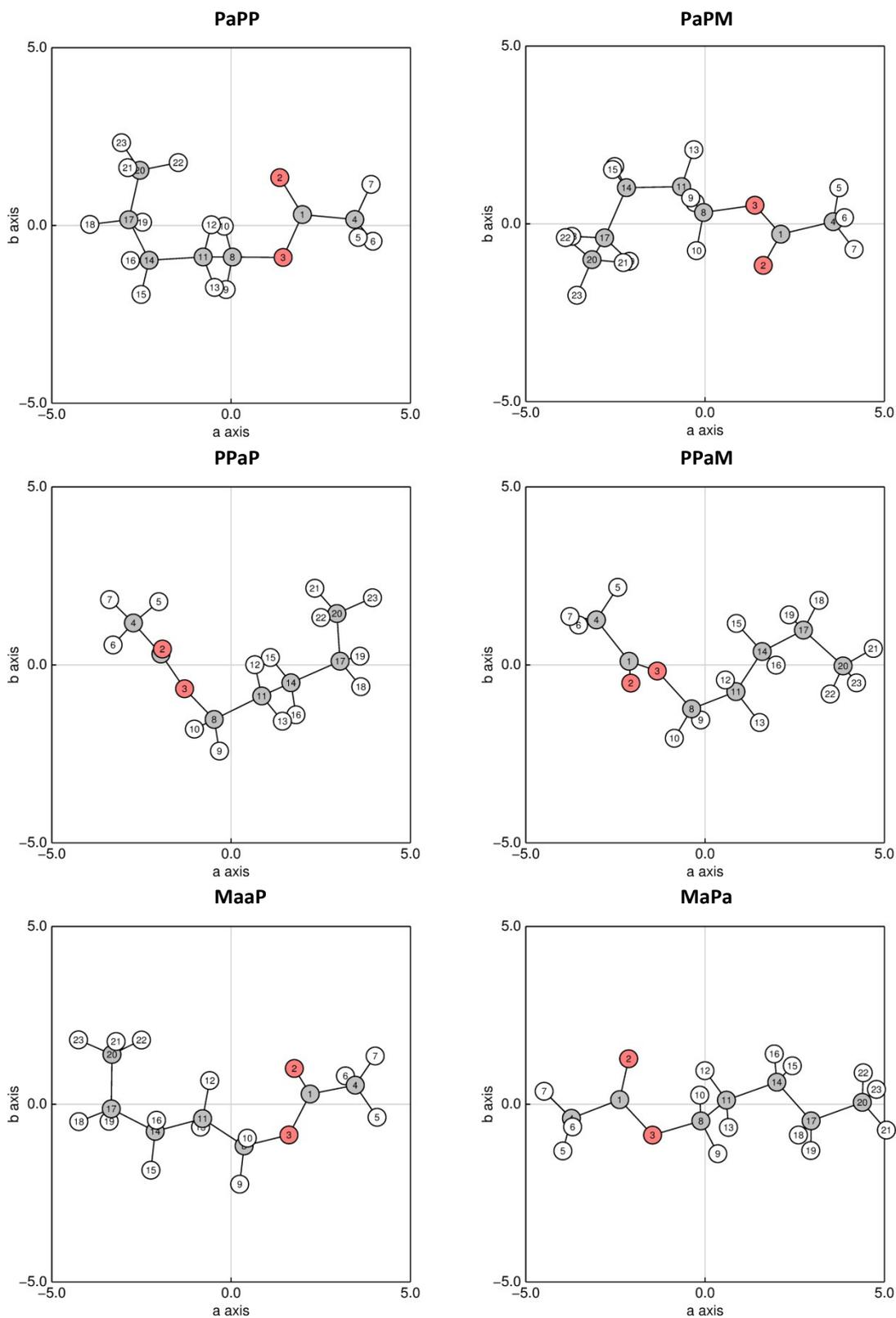


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).

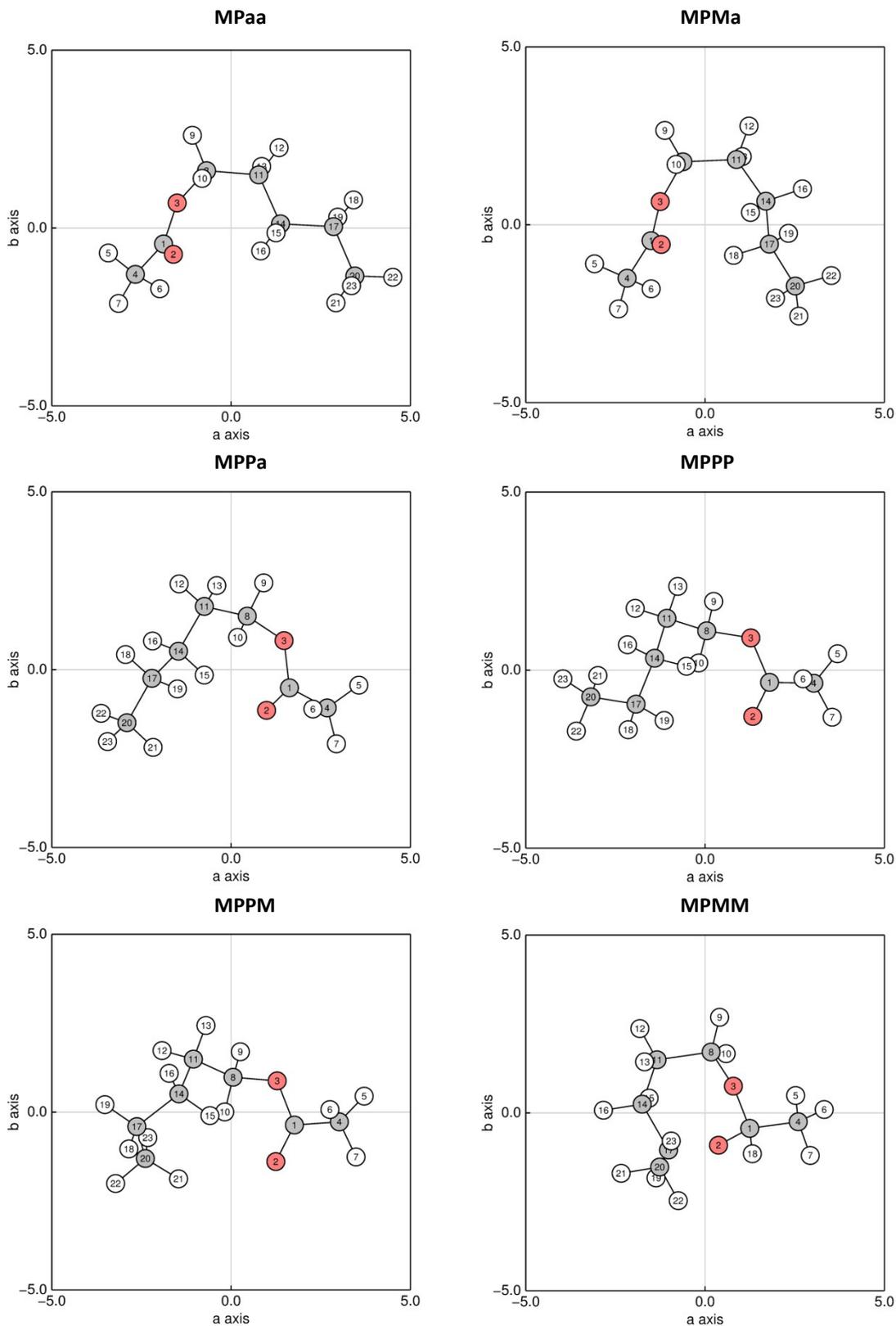
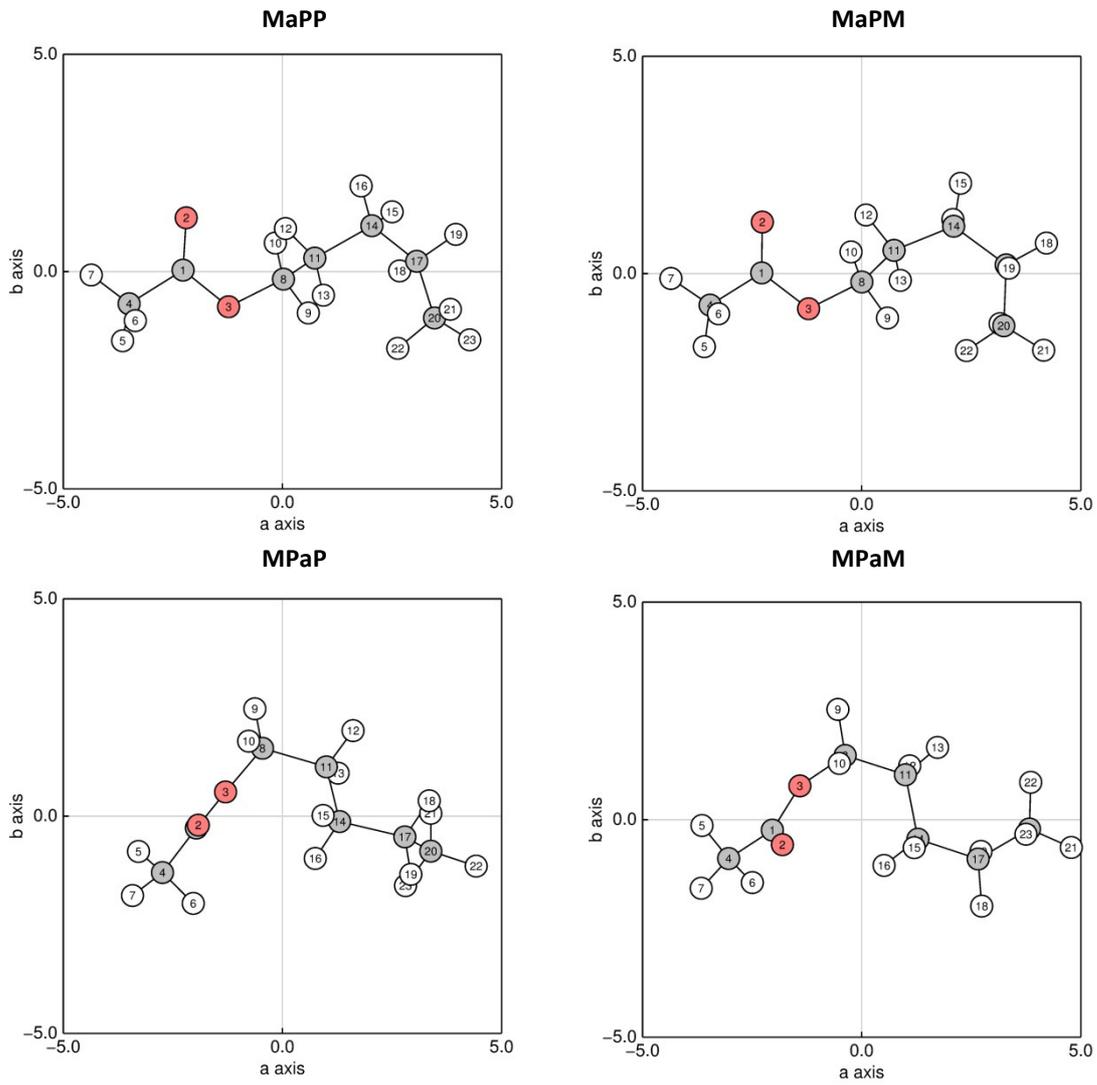


Abbildung B1 Fs.: Geometrieoptimierte Strukturen der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat (MP2/6-311++G(d,p)).



**Tabelle B1: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	aaaa			aaaP			aaPa		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	2.783023	0.167283	-0.000257	-2.679194	-0.030340	-0.055228	2.558615	0.332109	-0.014398
O2	2.881748	1.375717	0.000068	-2.934102	-1.184700	-0.324546	2.392826	1.498620	-0.300965
O3	1.596275	-0.484660	-0.000790	-1.420046	0.433520	0.125504	1.548795	-0.564860	0.078363
C4	3.926025	-0.814939	0.000652	-3.682523	1.079489	0.125891	3.880521	-0.326785	0.285178
H5	3.863809	-1.450039	0.887425	-3.590698	1.497457	1.131084	3.862205	-0.745125	1.294261
H6	3.857558	-1.460147	-0.878241	-3.478691	1.879924	-0.589123	4.049088	-1.148549	-0.414654
H7	4.869896	-0.271696	-0.005386	-4.687097	0.687485	-0.026516	4.679040	0.408768	0.199122
C8	0.436162	0.372626	-0.000249	-0.383311	-0.557941	-0.025985	0.236929	-0.025567	-0.186848
H9	0.466836	1.014420	0.885970	-0.551656	-1.363320	0.695908	0.051320	0.799207	0.505653
H10	0.466543	1.015099	-0.885984	-0.442204	-0.985744	-1.032008	0.214359	0.373909	-1.206783
C11	-0.791404	-0.515913	-0.000404	0.946564	0.130504	0.206405	-0.758551	-1.157087	-0.017679
H12	-0.765727	-1.164506	0.882991	0.964738	0.545751	1.221625	-0.748290	-1.494574	1.025678
H13	-0.765976	-1.163869	-0.884273	1.034632	0.967677	-0.493372	-0.431427	-2.000494	-0.635982
C14	-2.080055	0.308035	0.000075	2.112287	-0.845324	0.027762	-2.179180	-0.744863	-0.417289
H15	-2.095486	0.964255	-0.880777	2.144083	-1.187980	-1.015672	-2.193220	-0.459312	-1.478292
H16	-2.095207	0.963660	0.881375	1.930829	-1.734613	0.645522	-2.835687	-1.619180	-0.323146
C17	-3.339739	-0.558842	-0.000018	3.472080	-0.247230	0.402658	-2.759398	0.397067	0.421226
H18	-3.322585	-1.214149	0.879793	3.455264	0.045703	1.460301	-2.186680	1.315983	0.251133
H19	-3.322846	-1.213579	-0.880259	4.237272	-1.026540	0.306405	-2.649029	0.148911	1.485148
C20	-4.622907	0.272589	0.000443	3.865578	0.954301	-0.458924	-4.232071	0.656762	0.101494
H21	-4.667740	0.915940	-0.884359	3.193159	1.801929	-0.300235	-4.835961	-0.232824	0.308362
H22	-5.512421	-0.364262	0.000380	4.880586	1.288798	-0.224751	-4.631405	1.483310	0.696503
H23	-4.667466	0.915384	0.885662	3.834084	0.692158	-1.522297	-4.358471	0.910072	-0.956288

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	aPaa			aPMa			aPPa		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	-2.485168	0.209103	-0.096601	2.135638	0.263743	0.109689	-2.162654	-0.268599	0.135734
O2	-3.092249	-0.654528	-0.692926	2.749756	-0.391941	0.924334	-2.589378	0.132988	1.197123
O3	-1.197480	0.078605	0.300022	0.935906	-0.105506	-0.396211	-1.029083	0.198645	-0.438829
C4	-3.031480	1.551495	0.316705	2.575972	1.576376	-0.485785	-2.796949	-1.325466	-0.731460
H5	-3.058121	1.611934	1.407612	2.713656	1.459592	-1.563614	-3.135273	-0.870645	-1.666007
H6	-2.378453	2.347667	-0.047124	1.804049	2.333023	-0.327507	-2.063426	-2.095400	-0.979943
H7	-4.036409	1.672653	-0.085236	3.511386	1.888582	-0.023450	-3.644656	-1.763870	-0.206662
C8	-0.587261	-1.188324	-0.024900	0.432090	-1.366136	0.095856	-0.357183	1.239149	0.301227
H9	-1.165702	-1.990348	0.442972	1.147841	-2.150487	-0.167964	-1.028235	2.097902	0.398213
H10	-0.619164	-1.330077	-1.110145	0.363171	-1.322713	1.188139	-0.133459	0.872287	1.306289
C11	0.839485	-1.144358	0.485515	-0.924682	-1.614823	-0.538677	0.900350	1.597207	-0.468561
H12	0.828404	-0.978063	1.569616	-0.847875	-1.429467	-1.617090	0.616811	2.051314	-1.425011
H13	1.283874	-2.134016	0.315496	-1.145952	-2.682559	-0.415053	1.429514	2.366529	0.109430
C14	1.690243	-0.076652	-0.201288	-2.076225	-0.803162	0.063393	1.831215	0.405841	-0.715908
H15	1.236429	0.908095	-0.039255	-3.013287	-1.137616	-0.401693	1.334569	-0.310300	-1.380755
H16	1.682642	-0.255541	-1.285906	-2.160280	-1.043942	1.132761	2.722524	0.764964	-1.246581
C17	3.136387	-0.057788	0.293827	-1.966418	0.714596	-0.101202	2.273913	-0.314302	0.558812
H18	3.585674	-1.046036	0.131990	-1.097537	1.085503	0.450876	2.687213	0.418603	1.264784
H19	3.141464	0.115988	1.377371	-1.783114	0.949150	-1.157151	1.405719	-0.770030	1.048841
C20	3.978717	1.011049	-0.403356	-3.228834	1.429668	0.382186	3.314217	-1.398511	0.273964
H21	5.009728	1.011727	-0.037306	-3.139818	2.515001	0.275752	4.212695	-0.965286	-0.177668
H22	4.003938	0.839052	-1.484421	-4.104294	1.104641	-0.189949	3.612362	-1.918952	1.188960
H23	3.557986	2.007206	-0.231836	-3.418478	1.209294	1.438202	2.913876	-2.142087	-0.423097

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	aPPP			aPPM			aPMP		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	-2.162649	-0.268597	0.135727	-1.935142	0.019696	-0.082300	1.894380	-0.060664	0.032469
O2	-2.589389	0.133000	1.197105	-2.243640	-0.032627	-1.253921	2.346198	-0.579946	1.030934
O3	-1.029074	0.198654	-0.438831	-0.803278	-0.529221	0.417282	0.689308	-0.377492	-0.495513
C4	-2.796912	-1.325492	-0.731453	-2.713361	0.709362	1.008130	2.554157	1.024231	-0.778758
H5	-3.135084	-0.870740	-1.666088	-2.815468	0.051681	1.873481	2.550722	0.757477	-1.837586
H6	-2.063413	-2.095507	-0.979760	-2.166445	1.601483	1.325906	1.985892	1.951526	-0.663817
H7	-3.644714	-1.763789	-0.206718	-3.692986	0.996995	0.628561	3.574094	1.172428	-0.426249
C8	-0.357185	1.239162	0.301222	0.039406	-1.181518	-0.554151	-0.049191	-1.385855	0.227240
H9	-1.028235	2.097918	0.398202	-0.479280	-2.066605	-0.935679	0.490716	-2.334007	0.141393
H10	-0.133464	0.872309	1.306289	0.207824	-0.504797	-1.395627	-0.090155	-1.113850	1.286701
C11	0.900355	1.597220	-0.468556	1.331478	-1.551619	0.147114	-1.434115	-1.478793	-0.387910
H12	0.616822	2.051331	-1.425007	1.113642	-2.294175	0.923754	-1.323613	-1.520435	-1.478430
H13	1.429520	2.366537	0.109440	1.975019	-2.041867	-0.595399	-1.861000	-2.440795	-0.076670
C14	1.831215	0.405850	-0.715902	2.084714	-0.367340	0.766176	-2.418236	-0.366311	-0.002120
H15	1.334568	-0.310283	-1.380759	1.485542	0.058363	1.579581	-3.371208	-0.597023	-0.493189
H16	2.722532	0.764969	-1.246564	2.996134	-0.767308	1.225715	-2.611497	-0.418967	1.078582
C17	2.273894	-0.314307	0.558817	2.463714	0.746304	-0.226736	-1.991291	1.067968	-0.367112
H18	2.687196	0.418587	1.264799	2.652300	0.306742	-1.215653	-2.886903	1.650242	-0.613938
H19	1.405691	-0.770032	1.048835	3.412634	1.194003	0.090503	-1.372031	1.046416	-1.270322
C20	3.314189	-1.398527	0.273968	1.427393	1.869738	-0.343041	-1.250597	1.792605	0.760777
H21	3.612322	-1.918978	1.188963	0.465305	1.512596	-0.717023	-0.365994	1.242538	1.090051
H22	2.913842	-2.142093	-0.423101	1.254731	2.327038	0.637028	-0.926459	2.789301	0.443659
H23	4.212674	-0.965308	-0.177656	1.777184	2.652891	-1.023186	-1.907250	1.915575	1.628930

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	aPMM			aaPP			aaPM		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	2.009549	0.067849	0.070150	-2.397491	-0.260595	-0.068054	2.346231	0.317469	-0.004804
O2	2.658633	-0.848346	0.527841	-2.319038	-1.206928	-0.822134	2.114107	1.491234	-0.202359
O3	0.723753	-0.055403	-0.334585	-1.343283	0.524411	0.257147	1.385293	-0.634842	0.047873
C4	2.494934	1.478451	-0.144650	-3.646174	0.215806	0.628391	3.708021	-0.292143	0.207241
H5	2.556270	1.678855	-1.217604	-3.482016	0.239213	1.707997	3.727372	-0.835540	1.154509
H6	1.787373	2.188585	0.288848	-3.880143	1.232471	0.303378	3.916324	-1.006625	-0.592868
H7	3.478650	1.596501	0.307844	-4.472141	-0.451725	0.387022	4.460613	0.495061	0.208413
C8	0.167503	-1.381674	-0.200054	-0.097519	0.150143	-0.367316	0.042550	-0.144872	-0.152934
H9	0.751191	-2.065129	-0.824085	0.126107	-0.887826	-0.106565	-0.162863	0.622528	0.597351
H10	0.263707	-1.706103	0.841654	-0.211197	0.209231	-1.455410	-0.023145	0.318290	-1.143285
C11	-1.286088	-1.329832	-0.636119	0.963114	1.112193	0.130266	-0.888724	-1.334496	-0.029841
H12	-1.349929	-0.795880	-1.590748	1.074199	0.999426	1.213951	-0.831268	-1.726626	0.992691
H13	-1.599349	-2.362401	-0.835554	0.615103	2.135420	-0.049619	-0.527346	-2.123029	-0.699885
C14	-2.243206	-0.730734	0.402100	2.308624	0.904300	-0.575405	-2.348506	-1.007889	-0.370227
H15	-3.266923	-0.809968	0.012351	2.192602	1.139359	-1.641468	-2.419839	-0.700472	-1.422674
H16	-2.205764	-1.355583	1.304616	3.026706	1.630051	-0.172918	-2.918241	-1.940093	-0.283751
C17	-1.981510	0.728575	0.793733	2.897175	-0.505278	-0.432078	-2.994277	0.069912	0.519445
H18	-2.720964	1.011698	1.553117	2.259830	-1.233454	-0.947920	-4.059138	-0.158940	0.640762
H19	-0.998524	0.817179	1.268015	3.863379	-0.529079	-0.949681	-2.555646	0.018834	1.524938
C20	-2.071645	1.698360	-0.385201	3.095151	-0.932581	1.023472	-2.873649	1.493140	-0.034990
H21	-3.033481	1.593373	-0.900364	3.697334	-0.194272	1.564515	-1.833426	1.800888	-0.167779
H22	-1.986135	2.735472	-0.045698	2.141195	-1.036703	1.549069	-3.367603	1.561930	-1.009877
H23	-1.272429	1.517423	-1.108194	3.610324	-1.895899	1.081885	-3.350865	2.215932	0.633995

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	aPaP			aPaM			Paaa		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	2.456331	0.127058	0.009811	-2.529426	-0.001582	-0.057599	-2.482465	-0.265383	-0.102448
O2	3.079934	-0.907200	0.116575	-2.991573	-1.059131	-0.429187	-2.074885	-1.200603	-0.758240
O3	1.116073	0.175240	-0.174785	-1.223298	0.175759	0.250589	-1.792065	0.885741	0.078350
C4	3.032540	1.518743	0.058980	-3.296457	1.281170	0.136197	-3.797621	-0.211526	0.631155
H5	2.814736	2.039891	-0.876155	-3.263300	1.569489	1.189750	-3.607883	-0.271218	1.706380
H6	2.566924	2.080896	0.871878	-2.833913	2.082040	-0.444862	-4.304110	0.734407	0.431286
H7	4.109045	1.459704	0.212995	-4.329475	1.135981	-0.176667	-4.418357	-1.052015	0.323511
C8	0.466353	-1.111478	-0.247057	-0.402848	-1.004482	0.119927	-0.481996	0.921808	-0.527641
H9	0.899797	-1.681401	-1.074150	-0.798072	-1.783692	0.778180	-0.254512	1.986046	-0.620278
H10	0.655659	-1.657661	0.682897	-0.461218	-1.365145	-0.912299	-0.533931	0.470921	-1.522317
C11	-1.014258	-0.854863	-0.448312	1.014858	-0.615074	0.490497	0.552322	0.216151	0.333922
H12	-1.150134	-0.296414	-1.380652	1.022258	-0.220208	1.514486	0.267738	-0.835290	0.445939
H13	-1.505986	-1.828737	-0.578545	1.612646	-1.534293	0.493859	0.554181	0.673186	1.331044
C14	-1.652633	-0.116129	0.728998	1.619413	0.409993	-0.470282	1.949537	0.307022	-0.280991
H15	-1.197386	0.877157	0.821863	0.943891	1.269801	-0.537680	2.224726	1.362632	-0.414232
H16	-1.413239	-0.661678	1.651904	1.673977	-0.032318	-1.475418	1.936514	-0.145727	-1.281723
C17	-3.173111	0.027608	0.611548	3.012789	0.891966	-0.055090	3.016960	-0.384491	0.568077
H18	-3.627072	-0.970312	0.551459	3.339002	1.669081	-0.756382	2.739788	-1.437745	0.699816
H19	-3.554456	0.488192	1.530560	2.947676	1.369553	0.931183	3.025434	0.066675	1.568257
C20	-3.612975	0.867074	-0.590163	4.060184	-0.223095	-0.019424	4.411054	-0.290334	-0.052704
H21	-3.357019	0.382910	-1.536747	5.056158	0.180032	0.186981	4.712802	0.755621	-0.170550
H22	-4.695421	1.026343	-0.583039	3.837441	-0.962741	0.754831	5.160391	-0.790039	0.568314
H23	-3.126994	1.848707	-0.571418	4.100812	-0.743985	-0.982543	4.426073	-0.758032	-1.042548

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	PaaP			PaPa			PPaa		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	-2.360666	0.071955	0.230827	2.325286	0.356146	-0.028628	-2.178722	0.261113	0.164597
O2	-2.072687	-0.353178	1.329569	1.783170	1.422353	0.172185	-2.347625	-0.382546	1.178488
O3	-1.628808	-0.163882	-0.884087	1.680553	-0.742476	-0.488483	-1.371764	-0.128497	-0.850398
C4	-3.552468	0.934946	-0.094346	3.783039	0.052880	0.203323	-2.811611	1.592413	-0.149458
H5	-3.208011	1.949194	-0.314155	3.876062	-0.602586	1.073571	-2.041014	2.368047	-0.133815
H6	-4.064695	0.554736	-0.979982	4.202576	-0.470294	-0.657825	-3.249135	1.574882	-1.149453
H7	-4.227590	0.956542	0.760128	4.320970	0.981864	0.387699	-3.572202	1.816817	0.597197
C8	-0.421667	-0.929467	-0.680060	0.257639	-0.586169	-0.683522	-0.661383	-1.368900	-0.638861
H9	-0.187644	-1.336157	-1.666465	-0.007953	-1.372089	-1.395141	-0.377993	-1.688019	-1.644618
H10	-0.629386	-1.748532	0.013633	0.070094	0.392151	-1.130207	-1.343483	-2.100365	-0.198594
C11	0.713166	-0.057744	-0.167576	-0.496490	-0.763637	0.625408	0.567092	-1.166689	0.234686
H12	0.439701	0.345345	0.813905	-0.220013	0.044889	1.311068	0.249421	-0.856809	1.236062
H13	0.839223	0.784542	-0.856280	-0.174279	-1.709211	1.077257	1.059431	-2.142575	0.343518
C14	2.012945	-0.857209	-0.049494	-2.015852	-0.775567	0.427066	1.556849	-0.155719	-0.343495
H15	2.329419	-1.190168	-1.048005	-2.491723	-0.992400	1.391905	1.056135	0.811239	-0.476066
H16	1.819351	-1.763067	0.539824	-2.293742	-1.598667	-0.246553	1.871978	-0.485248	-1.343728
C17	3.154488	-0.072046	0.604757	-2.583381	0.539005	-0.115352	2.792352	0.033274	0.536978
H18	2.856868	0.209136	1.622883	-2.210012	0.719501	-1.129916	3.291663	-0.935120	0.669095
H19	4.024022	-0.732606	0.703649	-2.216900	1.367139	0.504530	2.473238	0.359837	1.534792
C20	3.558368	1.178393	-0.178848	-4.112419	0.541693	-0.135067	3.777886	1.045850	-0.047291
H21	2.754550	1.919557	-0.196636	-4.512528	0.410762	0.875696	4.654730	1.169327	0.595296
H22	4.436956	1.653829	0.267299	-4.506019	1.480445	-0.535785	4.124881	0.722771	-1.034301
H23	3.804200	0.921177	-1.215223	-4.493253	-0.276622	-0.755283	3.302685	2.025506	-0.163039

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	PPMa			PPPa			PPPP		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	1.900196	0.328564	-0.083064	2.054298	0.253618	-0.028050	-2.104101	0.007943	-0.060872
O2	2.341381	-0.387613	-0.956884	2.535571	-0.688650	-0.620688	-2.399563	-1.084855	0.374080
O3	1.003886	-0.079115	0.845707	0.967351	0.163382	0.773734	-0.948304	0.270907	-0.714959
C4	2.238592	1.782729	0.119514	2.552267	1.675179	-0.080223	-2.940075	1.256979	0.051133
H5	1.376694	2.389326	-0.173520	1.841486	2.281005	-0.649312	-2.461242	1.945488	0.753003
H6	2.447399	1.981428	1.172264	2.616705	2.090859	0.926992	-3.004723	1.756417	-0.917339
H7	3.096036	2.045790	-0.498737	3.525356	1.700479	-0.569038	-3.933047	0.996695	0.415415
C8	0.531714	-1.436948	0.700873	0.354519	-1.142912	0.846998	-0.029477	-0.838511	-0.825456
H9	0.122960	-1.682778	1.684205	-0.256888	-1.096294	1.749247	0.640574	-0.544139	-1.635001
H10	1.385681	-2.084682	0.486811	1.133507	-1.898649	0.976222	-0.581741	-1.734116	-1.121470
C11	-0.533267	-1.581259	-0.377412	-0.489921	-1.439627	-0.386100	0.730600	-1.074715	0.472928
H12	-0.122758	-1.249965	-1.337559	0.171745	-1.654303	-1.230493	0.052861	-1.517532	1.208783
H13	-0.725643	-2.658012	-0.475955	-1.057562	-2.356715	-0.178339	1.505255	-1.823394	0.266176
C14	-1.857107	-0.866414	-0.086066	-1.454896	-0.308719	-0.754772	1.358144	0.197446	1.054768
H15	-2.602204	-1.218097	-0.812405	-0.881389	0.577712	-1.053983	0.558136	0.868948	1.387954
H16	-2.225015	-1.170811	0.904336	-2.031675	-0.617036	-1.636521	1.928058	-0.077460	1.952008
C17	-1.805509	0.662929	-0.157763	-2.422978	0.079455	0.363478	2.276182	0.957321	0.091402
H18	-1.159874	1.049432	0.635986	-1.861365	0.486127	1.212293	1.691062	1.335643	-0.755242
H19	-1.348180	0.957672	-1.112040	-2.939199	-0.820985	0.723122	2.665022	1.841353	0.610651
C20	-3.197661	1.285472	-0.041650	-3.451375	1.112475	-0.099402	3.450873	0.118929	-0.417164
H21	-3.152873	2.377928	-0.084098	-4.051868	0.719132	-0.926229	4.132850	0.724323	-1.021838
H22	-3.847776	0.941487	-0.853054	-4.131968	1.392367	0.710235	4.021616	-0.295448	0.421391
H23	-3.668332	1.004668	0.906580	-2.951745	2.021621	-0.450139	3.115386	-0.717538	-1.037878

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	PPPM			PPMP			PPMM		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	1.964073	0.120869	-0.001175	1.818906	0.090421	-0.056392	-1.730355	0.000403	0.065912
O2	2.438018	-0.987112	-0.135640	2.282885	-0.914281	-0.552387	-1.957168	-0.557422	1.119011
O3	0.769289	0.363945	0.588224	0.728503	0.102959	0.745835	-0.811236	-0.426328	-0.831008
C4	2.592281	1.411300	-0.461044	2.341461	1.491196	-0.244730	-2.401776	1.254573	-0.431258
H5	1.996425	1.829671	-1.276823	1.613127	2.069531	-0.820370	-1.668104	2.064661	-0.466627
H6	2.599216	2.137073	0.354597	2.465829	1.979943	0.723700	-2.780451	1.100761	-1.443902
H7	3.606253	1.217335	-0.808299	3.289517	1.456691	-0.779971	-3.214573	1.522544	0.242632
C8	0.036219	-0.803608	1.018973	0.084415	-1.174568	0.946246	-0.064934	-1.604311	-0.448725
H9	-0.677305	-0.418441	1.749463	-0.503143	-1.041401	1.858259	0.319524	-1.994163	-1.394795
H10	0.722645	-1.494059	1.515796	0.855109	-1.930582	1.116199	-0.756145	-2.327605	-0.008779
C11	-0.667200	-1.488117	-0.143400	-0.802741	-1.572047	-0.224984	1.074850	-1.296549	0.512234
H12	0.086702	-1.951661	-0.787425	-0.207565	-1.542009	-1.144236	0.673657	-0.803723	1.402805
H13	-1.271700	-2.301834	0.279822	-1.071696	-2.625074	-0.066384	1.464647	-2.265968	0.850396
C14	-1.572332	-0.571412	-0.975586	-2.095347	-0.765826	-0.403724	2.232827	-0.497625	-0.098117
H15	-0.963369	0.200451	-1.463104	-2.661918	-1.249777	-1.208256	3.049568	-0.465921	0.635688
H16	-1.998726	-1.180640	-1.781058	-2.710205	-0.863035	0.502263	2.618691	-1.048723	-0.966595
C17	-2.706961	0.101761	-0.180912	-1.922165	0.729354	-0.737457	1.906238	0.940784	-0.520964
H18	-3.599019	0.168163	-0.814246	-0.971036	0.878862	-1.262890	1.162221	0.934463	-1.323237
H19	-2.985882	-0.538989	0.666744	-2.710016	1.028437	-1.438725	2.817372	1.386214	-0.939183
C20	-2.367396	1.510747	0.316732	-1.994702	1.647550	0.485639	1.414205	1.811485	0.636718
H21	-1.474795	1.520948	0.946121	-1.223393	1.400446	1.217779	0.463909	1.452767	1.042699
H22	-2.173280	2.172694	-0.533884	-1.860929	2.695872	0.198939	2.142287	1.814813	1.455858
H23	-3.197718	1.935378	0.890099	-2.973748	1.556199	0.968522	1.268303	2.847314	0.314216

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	PaPP			PaPM			PPaP		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	2.048158	0.325957	-0.058997	2.175869	-0.315307	-0.098687	-2.029907	0.286155	0.131607
O2	1.409928	1.357989	-0.059958	1.681269	-1.093150	-0.887150	-1.970745	0.364897	1.340455
O3	1.519878	-0.885382	-0.352704	1.462488	0.398297	0.804468	-1.381143	-0.653699	-0.595569
C4	3.512055	0.197256	0.273376	3.643151	0.008788	0.014102	-2.808461	1.206149	-0.773329
H5	3.615665	-0.309240	1.236832	3.814686	1.018318	-0.369437	-2.108370	1.833777	-1.331813
H6	4.018595	-0.408265	-0.480428	3.956274	-0.011332	1.059465	-3.387860	0.626291	-1.494114
H7	3.958431	1.189036	0.332113	4.217895	-0.706290	-0.573043	-3.463289	1.835955	-0.172506
C8	0.101043	-0.885315	-0.625920	0.029925	0.217107	0.741787	-0.545694	-1.557679	0.161861
H9	-0.067831	-1.800441	-1.198913	-0.326010	0.509481	1.732652	-0.407426	-2.412838	-0.503961
H10	-0.135168	-0.018142	-1.246187	-0.180728	-0.840211	0.571289	-1.083236	-1.872548	1.059684
C11	-0.704639	-0.892294	0.663080	-0.575844	1.094889	-0.341743	0.787996	-0.917089	0.514577
H12	-0.480118	0.015414	1.231119	-0.200496	0.760529	-1.315158	0.603720	-0.071711	1.183252
H13	-0.377124	-1.745901	1.267979	-0.219490	2.119775	-0.182274	1.370477	-1.655528	1.083134
C14	-2.213006	-0.997051	0.406482	-2.109739	1.083974	-0.360139	1.582460	-0.483136	-0.718132
H15	-2.431842	-1.959010	-0.076115	-2.493845	1.481653	0.589698	1.002205	0.256223	-1.284451
H16	-2.726704	-1.011876	1.376099	-2.429897	1.786848	-1.137612	1.711108	-1.351551	-1.378312
C17	-2.793032	0.141685	-0.443541	-2.735072	-0.298132	-0.627131	2.957136	0.104202	-0.382428
H18	-3.878349	0.000640	-0.511925	-3.648946	-0.170130	-1.218135	3.542982	-0.641174	0.171366
H19	-2.414990	0.074572	-1.470829	-2.049486	-0.891004	-1.246256	3.497202	0.292810	-1.317892
C20	-2.493131	1.530981	0.123817	-3.095716	-1.072824	0.644296	2.881480	1.403184	0.423504
H21	-2.825019	1.601220	1.165962	-2.224717	-1.246426	1.281630	2.259992	2.140977	-0.096008
H22	-1.423590	1.758909	0.092746	-3.832072	-0.515340	1.232794	2.451576	1.240760	1.415631
H23	-3.015086	2.304916	-0.446945	-3.528673	-2.048012	0.400940	3.875955	1.838259	0.560952

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	PPaM			MaaP			MaPa		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	-2.200953	0.065083	0.243343	2.281933	0.283682	0.140528	-2.468152	0.150085	-0.150060
O2	-2.136166	-0.512652	1.307685	1.830096	0.945917	1.050639	-2.206491	1.286513	-0.483194
O3	-1.424095	-0.232629	-0.825136	1.697752	-0.842195	-0.334035	-1.558679	-0.852682	-0.112044
C4	-3.129225	1.206382	-0.084124	3.542452	0.586919	-0.627498	-3.820501	-0.349180	0.288877
H5	-2.544898	2.125285	-0.183782	4.156378	-0.311187	-0.716261	-4.061643	-1.284748	-0.218928
H6	-3.631271	1.023175	-1.035942	3.275173	0.912819	-1.636441	-3.795174	-0.546597	1.364060
H7	-3.857731	1.321821	0.717339	4.092653	1.379362	-0.121851	-4.573013	0.408704	0.075025
C8	-0.450002	-1.278602	-0.612549	0.444025	-1.196751	0.288245	-0.205912	-0.475271	-0.449274
H9	-0.201696	-1.620589	-1.620170	0.328085	-2.262107	0.077497	0.262238	-1.412114	-0.753606
H10	-0.917381	-2.091861	-0.052207	0.522956	-1.044053	1.368094	-0.225432	0.217757	-1.295536
C11	0.785549	-0.756609	0.104855	-0.712442	-0.396074	-0.287668	0.502527	0.150748	0.742704
H12	0.497836	-0.399846	1.100522	-0.517664	0.667032	-0.122115	-0.093874	0.998880	1.093470
H13	1.457495	-1.610776	0.253344	-0.759236	-0.568121	-1.370652	0.548943	-0.584910	1.555296
C14	1.497890	0.353672	-0.669573	-2.039165	-0.801617	0.358303	1.914086	0.633233	0.393210
H15	0.767178	1.126708	-0.934049	-2.152538	-1.891876	0.288506	2.343104	1.125567	1.275192
H16	1.881563	-0.053628	-1.616005	-2.010662	-0.553940	1.428257	1.852506	1.399952	-0.391206
C17	2.650275	0.995666	0.109172	-3.259154	-0.131459	-0.282234	2.865210	-0.479203	-0.056000
H18	3.065927	1.815836	-0.488285	-4.166055	-0.525963	0.191226	2.516811	-0.913391	-1.000451
H19	2.253398	1.447559	1.027500	-3.309779	-0.416523	-1.341061	2.846768	-1.286462	0.688083
C20	3.768974	0.013237	0.462251	-3.247772	1.393465	-0.157852	4.297946	0.024823	-0.234722
H21	4.611574	0.529485	0.931956	-3.140706	1.693395	0.890315	4.966490	-0.775228	-0.566127
H22	3.424512	-0.756831	1.158231	-2.422208	1.837986	-0.720389	4.334890	0.826805	-0.979296
H23	4.140531	-0.487062	-0.439088	-4.178450	1.824411	-0.538908	4.687534	0.423725	0.707525

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	MPaa			MPMa			MPPa		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	-1.955152	-0.438921	0.165632	-1.558720	-0.436823	0.215000	1.681423	-0.512289	-0.178052
O2	-1.666840	-0.685172	1.316669	-1.260083	-0.514444	1.387665	1.032777	-1.113310	-1.007883
O3	-1.586818	0.688359	-0.492024	-1.320685	0.644802	-0.565432	1.541143	0.806712	0.096266
C4	-2.748548	-1.335129	-0.750450	-2.234327	-1.516387	-0.590898	2.739912	-1.115312	0.709545
H5	-3.508210	-0.758632	-1.281234	-3.151416	-1.125912	-1.037829	3.627114	-0.479873	0.727237
H6	-2.073926	-1.768294	-1.494465	-1.574921	-1.831153	-1.403986	2.352320	-1.180195	1.730229
H7	-3.207804	-2.133030	-0.168246	-2.459024	-2.364095	0.055043	2.988409	-2.113315	0.350721
C8	-0.763312	1.629094	0.231716	-0.684582	1.780639	0.062364	0.511328	1.526011	-0.618828
H9	-1.162827	2.613457	-0.022649	-1.199736	2.651146	-0.350991	0.974826	2.468995	-0.917759
H10	-0.874580	1.453441	1.304095	-0.856226	1.732826	1.140388	0.230820	0.961620	-1.509750
C11	0.688438	1.497310	-0.200335	0.804717	1.846298	-0.244216	-0.674125	1.775072	0.302449
H12	1.257496	2.285984	0.310617	1.153267	2.800150	0.173082	-1.378413	2.429795	-0.228694
H13	0.759787	1.694034	-1.277335	0.948646	1.904649	-1.330593	-0.314655	2.329872	1.176913
C14	1.302640	0.134913	0.120318	1.637161	0.692724	0.336648	-1.397825	0.502309	0.751111
H15	1.188575	-0.074359	1.191630	1.223837	0.399470	1.309585	-0.677926	-0.188443	1.210255
H16	0.749216	-0.650093	-0.410573	2.658208	1.048874	0.524046	-2.110240	0.766447	1.543586
C17	2.778666	0.047847	-0.267869	1.729350	-0.537238	-0.571573	-2.150318	-0.216941	-0.369444
H18	3.338719	0.822029	0.272073	0.728971	-0.865095	-0.869795	-2.888608	0.472284	-0.800614
H19	2.883625	0.272641	-1.337087	2.245473	-0.253368	-1.498090	-1.453955	-0.490901	-1.168058
C20	3.379480	-1.325955	0.031856	2.466833	-1.693127	0.103987	-2.852747	-1.478522	0.133780
H21	2.849838	-2.108428	-0.521426	2.561353	-2.554866	-0.563846	-2.121275	-2.190128	0.530715
H22	4.436627	-1.371252	-0.246567	3.474515	-1.386618	0.404735	-3.561373	-1.238926	0.934035
H23	3.299459	-1.557945	1.098800	1.930608	-2.015403	1.002517	-3.404290	-1.976406	-0.669245

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Hapträgheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	MPPP			MPPM			MPMM		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	1.858599	-0.354706	-0.188294	1.818897	-0.387626	-0.070755	1.256778	-0.449680	0.257748
O2	1.375288	-1.282916	-0.800550	1.283536	-1.404569	-0.457872	0.400239	-0.872107	-0.774187
O3	1.342034	0.897552	-0.155776	1.347200	0.862522	-0.296022	0.791887	0.702465	0.942608
C4	3.103074	-0.420044	0.659808	3.084377	-0.321313	0.745289	2.617085	-0.233986	-0.378586
H5	3.765842	0.414122	0.422270	3.777630	0.399647	0.307891	2.558361	0.543767	-1.144220
H6	2.821798	-0.335987	1.713222	2.839768	0.018683	1.755405	3.331422	0.070623	0.389911
H7	3.607060	-1.370777	0.491031	3.538365	-1.310314	0.791365	2.959116	-1.159743	-0.847522
C8	0.102199	1.131033	-0.861029	0.107034	0.982884	-1.030144	0.185728	1.705526	0.125955
H9	0.289833	1.983156	-1.519297	0.306324	1.704499	-1.826725	0.417840	2.660113	0.607008
H10	-0.136581	0.254675	-1.466296	-0.139552	0.016261	-1.467785	0.618139	1.710719	-0.882223
C11	-0.990798	1.452606	0.145844	-0.978311	1.495344	-0.093178	-1.323374	1.491923	0.067542
H12	-1.883545	1.757484	-0.413512	-1.859458	1.750651	-0.697785	-1.794412	2.393398	-0.345598
H13	-0.673291	2.322546	0.732407	-0.614510	2.432270	0.343300	-1.684513	1.384169	1.096862
C14	-1.323682	0.294101	1.092133	-1.376155	0.512240	1.020748	-1.726849	0.286577	-0.783913
H15	-0.426503	0.039365	1.670704	-0.513704	-0.110509	1.289035	-1.519001	0.509508	-1.837810
H16	-2.067050	0.647689	1.818756	-1.630955	1.082504	1.921635	-2.807781	0.113379	-0.698625
C17	-1.861302	-0.968153	0.406217	-2.566088	-0.391626	0.674925	-0.998639	-1.021302	-0.459222
H18	-2.070182	-1.712962	1.183497	-2.779967	-1.026814	1.543069	1.316798	-1.206063	1.049955
H19	-1.087951	-1.404750	-0.234143	-3.453590	0.237404	0.524523	-1.338244	-1.769514	-1.184579
C20	-3.134920	-0.722457	-0.405598	-2.355791	-1.279226	-0.553977	-1.268058	-1.569344	0.938083
H21	-2.946246	-0.087241	-1.276394	-1.434048	-1.862223	-0.464450	-2.342987	-1.750306	1.040988
H22	-3.550188	-1.665434	-0.773571	-3.192942	-1.973782	-0.674272	-0.752224	-2.523941	1.080599
H23	-3.900592	-0.233255	0.207449	-2.293011	-0.685955	-1.471508	-0.955557	-0.877270	1.722253

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	MaPP			MaPM			MPaP		
	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 	a / 	b / 	c / 
C1	-2.348000	0.065951	-0.074201	-2.359429	0.046250	-0.067751	-2.040498	-0.244387	0.137354
O2	-2.266420	1.271906	-0.173372	-2.336943	1.211600	-0.402403	-1.988271	-0.092827	1.338571
O3	-1.313386	-0.780040	-0.293934	-1.293731	-0.785051	-0.157877	-1.378453	0.524984	-0.761759
C4	-3.583169	-0.703436	0.317050	-3.545834	-0.680296	0.511496	-2.823363	-1.315723	-0.577765
H5	-3.735038	-1.545874	-0.360049	-3.679950	-1.642651	0.014327	-3.374350	-0.887235	-1.416799
H6	-3.448833	-1.102441	1.326208	-3.362429	-0.872140	1.572253	-2.126051	-2.057825	-0.976937
H7	-4.444746	-0.037247	0.300446	-4.436952	-0.063698	0.401429	-3.503577	-1.796815	0.123935
C8	-0.053686	-0.148410	-0.610546	-0.073430	-0.181721	-0.639244	-0.526975	1.566229	-0.234070
H9	0.508992	-0.926037	-1.129364	0.510064	-1.018838	-1.023491	-0.702108	2.431501	-0.877500
H10	-0.231424	0.689858	-1.290598	-0.309973	0.503703	-1.457679	-0.835123	1.799688	0.787639
C11	0.657491	0.319308	0.649580	0.658768	0.553214	0.474802	0.928224	1.128400	-0.287137
H12	-0.009352	0.995534	1.193533	0.019808	1.374699	0.811080	1.542764	1.983389	0.028518
H13	0.844114	-0.546401	1.294697	0.790294	-0.129096	1.324015	1.187465	0.909962	-1.328896
C14	1.965768	1.055942	0.337358	2.025973	1.094423	0.013310	1.230842	-0.073217	0.609925
H15	2.425805	1.363021	1.285234	2.184470	2.087738	0.447002	0.862529	0.138152	1.620918
H16	1.730601	1.978375	-0.208993	2.015235	1.237926	-1.076698	0.670644	-0.946470	0.250938
C17	2.987876	0.239508	-0.464338	3.214427	0.204212	0.395259	2.719649	-0.428854	0.669007
H18	2.600412	0.032844	-1.469379	4.139685	0.694393	0.069096	3.280439	0.430497	1.059393
H19	3.883706	0.855079	-0.607821	3.265572	0.138021	1.489653	2.856159	-1.243244	1.390256
C20	3.382470	-1.072700	0.216067	3.157631	-1.205512	-0.195556	3.300096	-0.852674	-0.682170
H21	3.737733	-0.887108	1.235715	4.059932	-1.770452	0.057427	3.296905	-0.028451	-1.400959
H22	2.539498	-1.767649	0.277033	2.300768	-1.767823	0.187652	4.334232	-1.193911	-0.575956
H23	4.184474	-1.573863	-0.334026	3.080228	-1.167589	-1.287727	2.716011	-1.675129	-1.109915

**Tabelle B1 Fs.: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Pentylacetat im Haptragheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 14 nummeriert.**

	MPaM		
	a / 	b / 	c / 
C1	-2.114587	-0.209596	0.205168
O2	-1.873557	-0.456585	1.366878
O3	-1.490126	0.751475	-0.519714
C4	-3.125940	-0.926636	-0.652180
H5	-3.738934	-0.206486	-1.197113
H6	-2.597754	-1.541876	-1.386093
H7	-3.747774	-1.562828	-0.023649
C8	-0.448044	1.500182	0.143483
H9	-0.611189	2.539708	-0.150118
H10	-0.567444	1.401010	1.224767
C11	0.921038	1.013617	-0.305177
H12	1.005518	1.135962	-1.392815
H13	1.662725	1.678421	0.154562
C14	1.202953	-0.440760	0.073829
H15	1.131101	-0.552973	1.163692
H16	0.421612	-1.078074	-0.356547
C17	2.568072	-0.941623	-0.408462
H18	2.648604	-2.010821	-0.179590
H19	2.619422	-0.851764	-1.501516
C20	3.749714	-0.204399	0.225586
H21	4.700111	-0.658535	-0.070545
H22	3.780081	0.846919	-0.074379
H23	3.684150	-0.242491	1.318543

**Tabelle B2: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	aaaa	aaaP	aaPa	aPaa	aPMa	aPPa	aPPP
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-424,532488	-424,531878	-424,531866	-424,533196	-424,531424	-424,533094	-424,533094
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1114610,05	-1114608,45	-1114608,42	-1114611,91	-1114607,25	-1114611,64	-1114611,64
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	1,857541	3,460409	3,490602	0,0	4,652386	0,267013	0,267013
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	6,476827	4,901182	4,654261	3,608700	2,496407	2,588579	2,588550
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,471048	0,524578	0,548620	0,587864	0,809371	0,753647	0,753656
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,446429	0,490663	0,509019	0,536175	0,670571	0,682328	0,682332
$\mu_a$ [Debye]	-0,986	1,273	-0,505	1,619	-1,473	1,234	1,234
$\mu_b$ [Debye]	-2,072	1,813	-2,075	1,150	0,696	-0,323	-0,323
$\mu_c$ [Debye]	0,002	0,506	0,482	1,121	-1,499	-1,818	-1,818
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	41,363	48,784	29,452	69,218	73,589	65,681	65,683
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	48,637	41,910	63,156	26,347	29,282	46,269	46,267
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	89,963	83,704	78,780	74,538	66,468	53,576	53,576
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	78,0288	103,1137	108,5841	140,0446	202,4425	195,2341	195,2363
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	1072,8820	963,4015	921,1818	859,6876	624,4095	670,5777	670,5699
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	1132,0476	1029,9923	992,8499	942,5643	753,6548	740,6685	740,6648
$\kappa$	-0,992	-0,985	-0,981	-0,966	-0,848	-0,925	-0,925

**Tabelle B2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	aPPM	aPMP	aPMM	aaPP	aaPM	aPaP	aPaM
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-424,530664	-424,529068	-424,531729	-424,531751	-424,528918	-424,532452	-424,532457
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1114605,26	-1114601,07	-1114608,05	-1114608,11	-1114600,67	-1114609,95	-1114609,97
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	6,648554	10,839114	3,852396	3,794635	11,232152	1,954160	1,940244
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	2,391997	2,339122	2,443829	3,589285	3,430486	3,755400	4,537932
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,950300	1,021679	0,959740	0,629435	0,676554	0,615237	0,580661
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,838705	0,839877	0,767154	0,605293	0,588304	0,568551	0,537940
$\mu_a$ [Debye]	1,195	-1,409	-1,570	0,689	-0,424	-1,701	1,427
$\mu_b$ [Debye]	-0,119	0,579	1,166	1,716	-2,154	1,521	1,690
$\mu_c$ [Debye]	1,958	-1,759	-0,880	1,158	0,321	-0,196	0,707
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	60,120	65,541	72,346	34,734	26,329	68,108	60,277
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	63,413	43,026	19,605	68,486	65,135	21,990	30,633
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	42,044	57,156	81,746	64,148	81,890	88,021	83,253
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	211,2791	216,0550	206,7980	140,8022	147,3199	134,5739	111,3677
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	531,8099	494,6552	526,5793	802,9096	746,9904	821,4377	870,3515
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	602,5706	601,7298	658,7713	834,9330	859,0436	888,8899	939,4706
$\kappa$	-0,856	-0,757	-0,770	-0,984	-0,938	-0,971	-0,979

**Tabelle B2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	Paaa	PaaP	PaPa	PPaa	PPMa	PPPa	PPPP
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-424,532706	-424,532118	-424,531958	-424,533116	-424,531891	-424,533063	-424,532660
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1114610,62	-1114609,08	-1114608,66	-1114611,70	-1114608,48	-1114611,56	-1114610,50
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	1,285970	2,829239	3,249581	0,208990	3,426277	0,348666	1,408056
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	4,938168	3,710355	4,442812	2,880971	2,307943	2,771291	3,374766
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,534654	0,599677	0,606917	0,690423	0,942994	0,810809	0,789036
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,519649	0,594121	0,571009	0,637402	0,761975	0,714818	0,738483
$\mu_a$ [Debye]	0,069	0,299	0,199	0,836	-1,160	-1,299	1,061
$\mu_b$ [Debye]	1,531	0,607	-1,822	0,735	0,770	1,199	1,660
$\mu_c$ [Debye]	1,145	-1,748	-0,187	-1,607	1,395	0,946	-0,595
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	29,668	38,014	15,138	65,495	77,387	71,136	57,346
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	84,746	54,143	78,262	27,688	14,783	19,155	33,429
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	60,894	79,039	80,576	77,910	82,415	86,793	83,617
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	102,3414	136,2077	113,7521	175,4197	218,9737	182,3623	149,7523
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	945,2457	842,7525	832,6986	731,9844	535,9303	623,3021	640,5021
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	972,5386	850,6330	885,0629	792,8733	663,2489	707,0037	684,3474
$\kappa$	-0,993	-0,996	-0,981	-0,953	-0,766	-0,907	-0,962

**Tabelle B2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	PPPM	PPMP	PPMM	PaPP	PaPM	PPaP	PPaM
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [a.u.]	-424,529957	-424,528419	-424,532242	-424,532568	-424,528859	-424,532491	-424,532464
$E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	-1114603,40	-1114599,36	-1114609,40	-1114610,26	-1114600,52	-1114610,06	-1114609,99
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G}^{**}}$ [kJ/mol]	8,504782	12,541226	2,503939	1,648551	11,386531	1,850452	1,920553
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	2,630074	2,238385	2,169775	3,189677	3,515595	2,585423	3,327936
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,930744	1,096031	1,159301	0,801529	0,697508	0,790102	0,679591
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,798349	0,869913	0,925728	0,696056	0,669326	0,728851	0,659269
$\mu_a$ [Debye]	-1,284	-1,224	0,943	0,440	0,080	0,525	0,496
$\mu_b$ [Debye]	1,471	1,231	0,583	-1,803	1,476	-0,385	0,832
$\mu_c$ [Debye]	0,170	0,772	-1,722	0,108	1,080	-1,905	-1,760
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	66,270	70,999	65,151	14,123	13,746	59,464	52,777
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	30,958	20,630	32,364	84,668	76,503	54,655	39,536
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	71,312	82,261	70,635	76,962	87,445	50,349	78,569
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	192,1539	225,7785	232,9177	158,4421	143,7535	195,4724	151,8596
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	542,9841	461,0993	435,9342	630,5189	724,5494	639,6374	743,6517
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	633,0300	580,9535	545,9261	726,0609	755,0571	693,3917	766,5749
$\kappa$	-0,855	-0,670	-0,624	-0,915	-0,980	-0,934	-0,985

**Tabelle B2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	MaaP	MaPa	MPaa	MPMa	MPPa	MPPP	MPPM
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [a.u.]	-424,532157	-424,531820	-424,532491	-424,530632	-424,533027	-424,532073	-424,529194
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [kJ/mol]	-1114609,18	-1114608,29	-1114610,06	-1114605,18	-1114611,46	-1114608,96	-1114601,40
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [kJ/mol]	2,727107	3,611900	1,850190	6,730469	0,444235	2,947649	10,507514
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	3,445581	5,447294	2,435094	1,874967	2,171447	2,701646	2,522428
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,645476	0,559375	0,804326	1,215563	1,027513	0,908308	0,944319
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,596918	0,539336	0,692445	0,892373	0,816078	0,815660	0,839486
$\mu_a$ [Debye]	-0,023	0,319	0,103	-0,138	0,657	0,281	0,338
$\mu_b$ [Debye]	-1,194	-1,808	0,795	0,647	1,371	1,694	1,876
$\mu_c$ [Debye]	-1,499	0,688	-1,814	-1,828	1,265	1,012	0,633
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	33,558	26,718	58,534	63,660	45,713	35,263	33,783
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	80,492	69,596	55,413	45,511	67,969	89,102	86,668
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	58,162	73,509	50,460	56,041	52,432	54,752	56,427
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	146,6746	92,7762	207,5398	269,5402	232,7384	187,0633	200,3542
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	782,9550	903,4717	628,3264	415,7570	491,8467	556,3961	535,1781
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	846,6469	937,0389	729,8474	566,3317	619,2776	619,5956	602,0104
$\kappa$	-0,966	-0,992	-0,872	-0,342	-0,688	-0,902	-0,875

**Tabelle B2 Fs.: Quantenchemische Parameter aller geometrieoptimierten Konformere von *n*-Pentylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	MPMM	MaPP	MaPM	MPaP	MPaM
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [a.u.]	-424,502734	-424,531578	-424,528992	-424,531676	-424,531631
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [kJ/mol]	-1114531,93	-1114607,66	-1114600,87	-1114607,92	-1114607,80
$\Delta E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [kJ/mol]	79,978769	4,248847	11,038127	3,989710	4,107857
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	2,238311	4,163433	4,019111	2,721893	3,215157
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	1,582084	0,654139	0,653660	0,771188	0,721004
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	1,206061	0,607764	0,601953	0,730371	0,677170
$\mu_a$ [Debye]	-1,012	0,648	0,775	0,542	0,246
$\mu_b$ [Debye]	0,186	-1,789	-1,685	0,045	0,572
$\mu_c$ [Debye]	-0,224	0,265	0,673	-1,850	-1,887
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	27,110	35,385	38,597	59,125	48,571
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	82,996	59,135	60,608	47,283	64,350
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	63,955	74,421	67,349	58,278	52,251
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	225,7859	121,3852	125,7440	185,6719	157,1864
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	319,4387	772,5872	773,1533	655,3250	700,9382
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	419,0328	832,5386	839,5662	691,9481	746,3103
$\kappa$	-0,271	-0,974	-0,970	-0,959	-0,965

**Tabelle B3: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPaa von *n*-Pentylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_{\gamma}$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_{\gamma}$  an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{obs}}$ GHz	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ XIAM (1) / kHz	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
9	1	9	8	1	8	A	9,8302877	7	37
9	0	9	8	0	8	A	10,0025330	6	17
9	2	8	8	2	7	A	10,0656127	6	-8
9	6	3	8	6	2	A	10,0813197	-6	-44
9	5	4	8	5	3	A	10,0819423	1	-31
9	3	7	8	3	6	A	10,0866806	5	-21
9	3	6	8	3	5	A	10,0889533	4	-24
9	2	7	8	2	6	A	10,1399336	7	-39
9	1	8	8	1	7	A	10,2868519	7	-46
10	1	10	9	1	9	A	10,9181253	8	62
10	0	10	9	0	9	A	11,0954833	6	46
10	2	9	9	2	8	A	11,1806078	4	12
10	7	3	9	7	2	A	11,2016730	-9	-35
10	6	4	9	6	3	A	11,2019760	-5	-24
10	5	5	9	5	4	A	11,2029275	-1	-14
10	3	8	9	3	7	A	11,2092035	3	-3
10	3	7	9	3	6	A	11,2130924	3	-7
10	2	8	9	2	7	A	11,2815343	5	-27
10	1	9	9	1	8	A	11,4240323	6	-25
11	1	11	10	1	10	A	12,0047334	1	86
11	0	11	10	0	10	A	12,1835230	2	78
11	2	10	10	2	9	A	12,2945363	2	41
11	7	4	10	7	3	A	12,3222676	-11	-11
11	6	5	10	6	4	A	12,3227911	-6	1
11	5	6	10	5	5	A	12,3241555	-4	9
11	3	9	10	3	8	A	12,3321170	2	23
11	3	8	10	3	7	A	12,3384202	2	18
11	2	9	10	2	8	A	12,4269293	3	-7
11	1	10	10	1	9	A	12,5591872	5	6
2	2	1	1	1	0	A	11,4263284	3	417
2	2	0	1	1	1	A	11,4779582	7	409
3	2	2	2	1	1	A	12,4950547	5	422
3	2	1	2	1	2	A	12,6512043	9	388
6	1	6	5	0	5	A	9,2664762	3	52
7	1	7	6	0	6	A	10,2217800	3	86
8	1	8	7	0	7	A	11,1606453	2	122
9	1	9	8	0	8	A	12,0861706	1	163
10	1	10	9	0	9	A	13,0017588	-2	204
10	0	10	9	1	9	A	9,0118463	12	-100
11	0	11	10	1	10	A	10,2772477	10	-80
12	0	12	11	1	11	A	11,5392680	7	-48
13	0	13	12	1	12	A	12,7946499	4	-3
5	2	4	5	1	5	A	9,5974900	0	342
6	2	5	6	1	6	A	9,7526072	-2	306
7	2	6	7	1	7	A	9,9342282	-4	266
8	2	7	8	1	8	A	10,1425906	-4	224
9	2	8	9	1	9	A	10,3779146	-6	178
10	2	9	10	1	10	A	10,6404012	-6	131
11	2	10	11	1	11	A	10,9302042	-4	86
12	2	11	12	1	12	A	11,2474179	-3	43
13	2	12	13	1	13	A	11,5920675	4	7
14	2	13	14	1	14	A	11,9640772	9	-27
15	2	14	15	1	15	A	12,3632828	19	-49
2	2	0	1	1	0	A	11,4269625	2	416
2	2	1	1	1	1	A	11,4773230	6	409
3	2	1	2	1	1	A	12,4982280	4	419
3	2	2	2	1	2	A	12,6480271	5	386
6	1	5	5	0	5	A	10,3368146	-7	-196
7	1	6	6	0	6	A	11,6483926	-10	-238
8	1	7	7	0	7	A	12,9938874	-11	-280
9	1	8	8	0	8	A	14,3759778	-11	-321
5	2	3	5	1	5	A	9,6196736	-1	330
6	2	4	6	1	6	A	9,7968979	-6	281
7	2	5	7	1	7	A	10,0137485	-6	227
8	2	6	8	1	8	A	10,2746129	-6	161

**Tabelle B3 Fs.: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPaa von *n*-Pentylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_\gamma$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_\gamma$  an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	V <sub>obs</sub> GHz	V <sub>obs</sub> - V <sub>calc</sub> XIAM (1) / kHz	V <sub>obs</sub> - V <sub>calc</sub> XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
9	2	7	9	1	9	A	10,5842579	-7	84
10	2	8	10	1	10	A	10,9476698	-7	-2
15	1	14	14	2	12	A	9,3304564	-4	-227
16	1	15	15	2	13	A	10,4844578	-10	-94
17	1	16	16	2	14	A	11,5968058	-20	55
9	1	9	8	1	8	E	9,8392338	-10	-70
9	0	9	8	0	8	E	9,9774621	-6	-101
9	2	8	8	2	7	E	10,0978601	-19	43
9	-5	4	8	-5	3	E	10,0761016	17	-10
9	-4	5	8	-4	4	E	10,0779607	9	-4
9	3	7	8	3	6	E	10,0840701	-27	24
9	-3	6	8	-3	5	E	10,0826764	7	10
9	-2	7	8	-2	6	E	10,1041409	4	45
9	-1	8	8	-1	7	E	10,2685675	-5	46
10	1	10	9	1	9	E	10,9262216	-12	-59
10	0	10	9	0	9	E	11,0710758	-7	-83
10	2	9	9	2	8	E	11,2212059	-20	68
10	-7	3	9	-7	2	E	11,1948169	11	-25
10	-6	4	9	-6	3	E	11,1952630	9	-12
10	3	8	9	3	7	E	11,2070897	-32	50
10	-3	7	9	-3	6	E	11,2053339	6	34
10	-2	8	9	-2	7	E	11,2373826	3	84
10	-1	9	9	-1	8	E	11,4019417	-7	46
11	1	11	10	1	10	E	12,0135542	-16	-43
11	0	11	10	0	10	E	12,1594942	-10	-62
11	2	10	10	2	9	E	12,3420340	-24	92
11	-8	3	10	-8	2	E	12,3145345	8	-21
11	-7	4	10	-7	3	E	12,3147070	9	-2
11	-6	5	10	-6	4	E	12,3153809	10	15
11	-5	6	10	-5	5	E	12,3169358	10	31
11	3	9	10	3	8	E	12,3309322	-36	84
11	-3	8	10	-3	7	E	12,3287570	5	66
11	-2	9	10	-2	8	E	12,3758570	0	136
11	-1	10	10	-1	9	E	12,5320717	-8	49
6	1	6	5	0	5	E	9,2351741	-1	-321
7	1	7	6	0	6	E	10,2323032	1	-268
8	1	8	7	0	7	E	11,2085591	-1	-220
9	1	9	8	0	8	E	12,1686571	-5	-175
10	1	10	9	0	9	E	13,1174164	-11	-133
11	0	11	10	1	10	E	10,1131531	-6	-13
12	0	12	11	1	11	E	11,3420250	-3	-10
13	0	13	12	1	12	E	12,5608273	2	-3
14	0	14	13	1	13	E	13,7642656	14	9
8	2	7	8	1	8	E	9,5926423	10	-564
9	2	8	9	1	9	E	9,8512682	0	-452
10	2	9	10	1	10	E	10,1462531	-8	-325
11	2	10	11	1	11	E	10,4747318	-16	-192
12	2	11	12	1	12	E	10,8324963	-20	-53
13	2	12	13	1	13	E	11,2143329	-21	81
14	2	13	14	1	14	E	11,6150329	-11	214
2	-2	0	1	-1	0	E	11,7696207	-35	-734
2	2	1	1	1	1	E	11,1011277	45	-873
3	-2	1	2	-1	1	E	12,8791179	-33	-755
3	2	2	2	1	2	E	12,2277131	43	-883
6	-1	5	5	0	5	E	10,5412552	23	269
7	-1	6	6	0	6	E	11,8602665	27	445
8	-1	7	7	0	7	E	13,2149888	28	616
4	-2	2	4	1	4	E	10,2921243	-19	-448
5	-2	3	5	1	5	E	10,3897947	-10	-410
6	-2	4	6	1	6	E	10,5290892	-2	-356
8	-2	6	8	1	8	E	10,9315353	17	-193
9	-2	7	9	1	9	E	11,1964286	17	-92
10	-2	8	10	1	10	E	11,5075916	34	53
16	-1	15	15	-2	13	E	10,0648054	2	206
17	-1	16	16	-2	14	E	11,1681896	34	-63

**Tabelle B4: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aaaa von *n*-Pentylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{obs}}$ GHz	$\nu_{\text{obs}} - \nu_{\text{calc}}$ XIAM / kHz
upper level			lower level					
11	1	11	10	1	10	A	9,9542764	-1
11	0	11	10	0	10	A	10,0761024	-2
11	2	10	10	2	9	A	10,0896176	2
11	2	9	10	2	8	A	10,1056587	3
11	1	10	10	1	9	A	10,2221530	-2
12	1	12	11	1	11	A	10,8584033	-1
12	0	12	11	0	11	A	10,9887782	-3
12	2	11	11	2	10	A	11,0062890	3
12	2	10	11	2	9	A	11,0271128	2
12	1	11	11	1	10	A	11,1505493	-3
13	1	13	12	1	12	A	11,7623259	-3
13	0	13	12	0	12	A	11,9006016	-3
13	2	12	12	2	11	A	11,9228110	3
13	2	11	12	2	10	A	11,9492692	3
13	1	12	12	1	11	A	12,0787049	-3
14	1	14	13	1	13	A	12,6660382	0
14	0	14	13	0	13	A	12,8115131	-4
14	2	13	13	2	12	A	12,8391732	3
14	2	12	13	2	11	A	12,8721743	2
14	1	13	13	1	12	A	13,0065949	-4
4	1	4	3	0	3	A	9,6365781	1
5	1	5	4	0	4	A	10,4935340	-1
6	1	6	5	0	5	A	11,3387723	-3
7	1	7	6	0	6	A	12,1725595	3
8	1	8	7	0	7	A	12,9951929	0
11	1	11	10	1	10	E	10,0200120	-6
11	0	11	10	0	10	E	10,0656845	0
11	2	10	10	2	9	E	10,0973396	9
11	-2	9	10	-2	8	E	10,0952118	-10
11	-1	10	10	-1	9	E	10,1558048	9
12	1	12	11	1	11	E	10,9200521	-3
12	0	12	11	0	11	E	10,9780753	2
12	-2	10	11	-2	9	E	11,0139767	-13
12	2	11	11	2	10	E	11,0165192	8
12	-1	11	11	-1	10	E	11,0875065	6
13	1	13	12	1	12	E	11,8190780	1
13	0	13	12	0	12	E	11,8897382	5
13	2	12	12	2	11	E	11,9359886	8
13	-2	11	12	-2	10	E	11,9330271	-14
13	-1	12	12	-1	11	E	12,0196402	3
14	1	14	13	1	13	E	12,7174747	7
14	0	14	13	0	13	E	12,8006051	7
14	2	13	13	2	12	E	12,8557454	7
14	-2	12	13	-2	11	E	12,8523972	-16
14	-1	13	13	-1	12	E	12,9517861	-3
5	1	5	4	0	4	E	9,3096328	-4
6	1	6	5	0	5	E	10,2223837	-1
7	1	7	6	0	6	E	11,1295943	2
8	1	8	7	0	7	E	12,0293579	2
9	1	9	8	0	8	E	12,9198345	0

***n*-Hexylacetat (Essigsäure-*n*-hexylester)****Tabelle C1: Quantenchemische Parameter der beiden geometrieoptimierten Konformere aPaaa und aaaaa des Moleküls *n*-Hexylacetat. Alle Rechnungen wurden auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt.**

Konformer	aPaaa	aaaaa
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [a.u.]	-463,728980	-463,728260
$E_{\text{MP2/6-311++G**}}$ [kJ/mol]	-1217520,44	-1217518,55
$A_{\text{ab initio}}$ [GHz]	3,3461158	6,0117994
$B_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,3977122	0,3268351
$C_{\text{ab initio}}$ [GHz]	0,3711321	0,3142212
$\mu_a$ [Debye]	1,689	-1,086
$\mu_b$ [Debye]	1,117	-1,950
$\mu_c$ [Debye]	1,023	0,0004
$\mu_{\text{total}}$ [Debye]	2,269	2,232
$\chi(i,a)_{\text{ab initio}}$	72,887	43,356
$\chi(i,b)_{\text{ab initio}}$	23,022	46,644
$\chi(i,c)_{\text{ab initio}}$	75,072	89,992
$I_a$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	151,035	84,065
$I_b$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	1270,715	1546,281
$I_c$ [ $\text{u}\text{\AA}^2$ ]	1361,723	1608,354
$\kappa$	-0,982	-0,996

**Tabelle C2: Berechnete Koordinaten der Konformere des Moleküls *n*-Hexylacetat im Hapträheitsachsensystem auf MP2/6-311++G(d,p)-Niveau. Die Atome sind nach Abbildung 20 nummeriert.**

	aPaaa			aaaaa		
	a / Å	b / Å	c / Å	a / Å	b / Å	c / Å
C1	-3,035544	0,305619	-0,088376	3,394848	0,111228	-0,000077
O2	-3,703357	-0,525070	-0,666321	3,541200	1,314812	-0,000036
O3	-1,756169	0,096103	0,301257	2,183112	-0,493287	-0,000131
C4	-3,487299	1,688579	0,304937	4,498034	-0,915492	0,000119
H5	-3,481471	1,777124	1,394151	4,408275	-1,551219	0,884030
H6	-2,795717	2,433187	-0,095318	4,406404	-1,553868	-0,881664
H7	-4,492492	1,863116	-0,076152	5,462739	-0,410150	-0,001552
C8	-1,232836	-1,212534	-0,009768	1,057708	0,409029	0,000023
H9	-1,856393	-1,968268	0,476940	1,113399	1,049339	0,886121
H10	-1,286133	-1,368473	-1,092241	1,113384	1,049626	-0,885866
C11	0,199474	-1,252863	0,485211	-0,203878	-0,430532	-0,000103
H12	0,211651	-1,068514	1,566399	-0,204133	-1,079255	-0,883778
H13	0,577580	-2,271637	0,327386	-0,204119	-1,079548	0,883357
C14	1,109462	-0,253279	-0,228344	-1,459653	0,443208	0,000052
H15	0,721381	0,760972	-0,078625	-1,449688	1,098898	-0,881147
H16	1,079164	-0,449924	-1,309396	-1,449644	1,098647	0,881436
C17	2,558127	-0,321083	0,254212	-2,750198	-0,376571	-0,000033
H18	2,943678	-1,339740	0,106866	-2,760932	-1,033178	0,880780
H19	2,588713	-0,127589	1,335523	-2,760945	-1,032974	-0,880997
C20	3,476396	0,671063	-0,460027	-4,012141	0,486617	0,000078
H21	3,088541	1,686831	-0,311779	-3,997202	1,142188	-0,879812
H22	3,441725	0,476410	-1,539500	-3,997178	1,142001	0,880108
C23	4,922403	0,593874	0,031391	-5,293967	-0,347264	0,000003
H24	5,563095	1,309955	-0,491906	-6,185279	0,287177	0,000097
H25	4,978749	0,810227	1,103303	-5,337065	-0,990508	-0,885019
H26	5,333041	-0,408203	-0,130548	-5,337029	-0,990722	0,884871

**Tabelle C3: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPaaa von *n*-Hexylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_\gamma$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_\gamma$  an.**

J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	J	K <sub>a</sub>	K <sub>c</sub>	Sym	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (1) / kHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
13	1	13	12	1	12	A	9,7787739	-2	-29
13	2	11	12	2	10	A	10,0162665	4	-35
13	1	12	12	1	11	A	10,1190243	0	-27
14	1	14	13	1	13	A	10,5285842	-1	-31
14	0	14	13	0	13	A	10,6545347	0	-26
14	2	13	13	2	12	A	10,7184146	3	-37
14	2	12	13	2	11	A	10,7947749	3	-39
14	1	13	13	1	12	A	10,8941765	-2	-31
15	1	15	14	1	14	A	11,2779252	-2	-35
15	0	15	14	0	14	A	11,4044497	0	-28
15	2	14	14	2	13	A	11,4818564	5	-38
15	2	13	14	2	12	A	11,5747004	3	-41
15	1	14	14	1	13	A	11,6685391	-1	-31
16	1	16	15	1	15	A	12,0267873	-3	-40
16	0	16	15	0	15	A	12,1525407	-2	-33
16	2	15	15	2	14	A	12,2448524	4	-43
16	2	14	15	2	13	A	12,3559772	3	-44
16	1	15	15	1	14	A	12,4420243	-1	-33
17	1	17	16	1	16	A	12,7751628	-4	-45
17	0	17	16	0	16	A	12,8988780	-5	-40
17	2	16	16	2	15	A	13,0073767	1	-48
17	2	15	16	2	14	A	13,1385005	2	-47
17	1	16	16	1	15	A	13,2145460	-2	-35
11	1	11	10	0	10	A	10,5978079	0	16
12	1	12	11	0	11	A	11,2325968	1	12
13	1	13	12	0	12	A	11,8622224	0	5
14	1	14	13	0	13	A	12,4880418	0	-3
15	1	15	14	0	14	A	13,1114350	1	-10
2	2	1	1	1	0	A	10,4542104	-1	270
2	2	0	1	1	1	A	10,4807374	5	275
3	2	1	2	1	2	A	11,2743309	5	269
4	2	3	3	1	2	A	11,9214230	2	264
4	2	2	3	1	3	A	12,0821165	-3	256
5	2	4	4	1	3	A	12,6352495	-2	257
5	2	3	4	1	4	A	12,9048212	0	251
9	1	8	8	0	8	A	10,4924887	4	5
10	1	9	9	0	9	A	11,4042466	-7	-12
11	1	10	10	0	10	A	12,3343226	-1	-13
12	1	11	11	0	11	A	13,2837538	1	-17
2	2	0	1	1	0	A	10,4543921	6	277
2	2	1	1	1	1	A	10,4805593	2	271
3	2	2	2	1	2	A	11,2734474	-5	260
4	2	2	3	1	2	A	11,9240391	-4	259
4	2	3	3	1	3	A	12,0794948	-3	256
5	2	3	4	1	3	A	12,6413642	-1	256
5	2	4	4	1	4	A	12,8987087	2	254

**Tabelle C3 Fs.: Zugeordnete Frequenzen ( $\nu_{\text{gem}}$ ) des Konformers aPaaa von *n*-Hexylacetat. Die Werte  $\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$  geben die Differenz zwischen den gemessenen und berechneten Frequenzen für das Programm XIAM an. XIAM (1) zeigt die Abweichungen mit gefitteten  $I_\gamma$ , XIAM (2) mit fixierten  $I_\gamma$  an.**

J	$K_a$	$K_c$	J	$K_a$	$K_c$	Sym	$\nu_{\text{gem}}$ GHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (1) / kHz	$\nu_{\text{gem}} - \nu_{\text{ber}}$ XIAM (2) / kHz
upper level			lower level						
13	-1	12	12	-1	11	E	10,1076035	-3	35
14	1	14	13	1	13	E	10,5322777	2	26
14	0	14	13	0	13	E	10,6387690	1	38
14	2	13	13	2	12	E	10,7461972	-12	25
14	-2	12	13	-2	11	E	10,7649173	10	60
14	-1	13	13	-1	12	E	10,8802761	-2	29
15	1	15	14	1	14	E	11,2822300	3	28
15	0	15	14	0	14	E	11,3889811	2	48
15	2	14	14	2	13	E	11,5120372	-12	20
15	-2	13	14	-2	12	E	11,5424430	7	68
15	-1	14	14	-1	13	E	11,6518499	-1	24
16	1	16	15	1	15	E	12,0321375	1	26
16	0	16	15	0	15	E	12,1371446	3	57
16	2	15	15	2	14	E	12,2761566	-5	21
16	-2	14	15	-2	13	E	12,3225620	5	79
16	-1	15	15	-1	14	E	12,4224035	2	19
17	1	17	16	1	16	E	12,7819874	2	27
17	0	17	16	0	16	E	12,8832299	0	63
17	2	16	16	2	15	E	13,0383143	-7	10
17	-2	15	16	-2	14	E	13,1053185	0	88
17	-1	16	16	-1	15	E	13,1919971	5	15
11	1	11	10	0	10	E	10,6611162	-4	2
12	1	12	11	0	11	E	11,3167659	-5	7
13	1	13	12	0	12	E	11,9665588	2	14
14	1	14	13	0	13	E	12,6122512	0	7
15	1	15	14	0	14	E	13,2557132	3	-2
9	-1	8	8	0	8	E	10,6697825	11	-59
10	-1	9	9	0	9	E	11,5908870	3	-15
11	-1	10	10	0	10	E	12,5299861	-1	24
12	-1	11	11	0	11	E	13,4869536	-8	46
2	2	1	1	1	1	E	10,7191698	4	-927
2	-2	0	1	-1	0	E	10,1950314	-1	-453
3	2	2	2	1	2	E	10,9633290	-3	-451
4	2	3	3	1	3	E	11,7384888	4	-435
5	2	4	4	1	4	E	12,9809893	-5	-989
5	-2	3	4	-1	3	E	12,5263171	-1	-421

## Anhang B – Scans

