

Hovedoppgave for
cand.scient.-graden

Eva Therese Askeland

**Interstellare aminosyre-
prekursorer studert med
mikrobølgespektroskopi og
kvantekjemiske
beregninger**

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 02/2007



Forord

Denne hovedoppgaven er utført ved forskningsgruppen for kvantekjemi, struktur og dynamikk (tidligere spektroskopigruppen) ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet ble påbegynt i desember 2003 og avsluttet i februar 2007. I denne perioden har jeg også gjennomgått et svangerskap og har hatt til sammen ett års svangerskapspermisjon. Professor Harald Møllendal har vært hovedveileder og professor Einar Uggerud medveileder.

Først og fremst vil jeg takke professor Harald Møllendal for at han har gitt meg muligheten til å arbeide med en så interessant problemstilling. Astronomisk kjemi er et relativt nytt og tverrfaglig fagfelt, som foruten å være spennende i seg selv, kanskje en dag kan være med å gi økt kunnskap om livets opprinnelse på Jorden og på andre planeter i universet. Jeg vil også takke Møllendal for at han alltid har vært tilgjengelig, tålmodig og hjelpsom. Han har alltid hatt et utfyllende svar når det er noe jeg har lurt på. Jeg vil også takke alle ved den tidligere spektroskopigruppen som har gitt meg hjelp i små og store spørsmål, både de som fortsatt er i gruppen og de som har fått seg arbeid andre plasser. Spesielt vil jeg takke dr. scient. Stig Rune Sellevåg for all hjelp i startfasen med de kvantekjemiske beregningene.

Sist, men ikke minst, vil jeg takke min mann, Marius Askeland, for all støtte i disse årene siden høsten 2000 når jeg begynte å studere. Takk for all interesse og gode samtaler, for all oppmuntring og ikke minst for hjelp til avkobling fra det faglige.

Eva Therese Askeland

Februar 2007

Sammendrag

Det er observert tidligere at de to isomere enaminene *Z*- og *E*- 3-amino-2-propennitril ($\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHCN}$) dannes lett fra addisjon av ammoniakk til cyanoacetylen både i løsning og i gassfase.^{1,2} Siden begge reaktantene er observert i de interstellare tåkene,^{3,4} har det blitt fremsatt hypoteser om at det er mulig at de to isomerene *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril kan dannes og eksistere i det interstellare medium.⁵ Det er påpekt at 3-amino-2-propennitril og dens isomere forbindelser kan ha vært prebiotisk viktige og at *Z*-3-amino-2-propennitril kan ha vært intermediat i prebiotiske reaksjoner til pyrimidiner og til asparbinsyre.^{6,7,8} Pyrimidiner inngår i DNA og asparbinsyre inngår i proteinsyntese i cellene.

Det var derfor et mål med dette arbeidet å tilordne mikrobølgespektrene til *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril for å legge grunnlaget for en eventuell fremtidig påvisning av disse forbindelsene i det interstellare medium. Et annet mål var å undersøke hvordan disse to isomerene inngår i gassfasereaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen og undersøke hvordan disse to isomerene eventuelt kan dannes i de interstellare tåker. I tillegg var det av interesse å undersøke relativ stabilitet og strukturelle egenskaper til *Z*- og *E*- 3-amino-2-propennitril. Det ble benyttet kvantekjemiske beregninger og mikrobølgespektroskopi for å prøve å besvare disse spørsmålene.

De kvantekjemiske beregningene på G3-nivå viste at *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril var de mest sannsynlige reaksjonsproduktene i gassfasereaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen ved romtemperatur. *Z*- 3-amino-2-propennitril var den mest stabile isomeren, med *E*-isomeren 8.4 kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15 K) høyere i gibbsenergi. Denne energiforskjellen medførte antagelig at *E*-3-amino-2-propennitril ikke kunne observeres i spektrene. Det ble tilordnet rotasjonsspektre til *Z*-3-amino-2-propennitril i vibrasjonsgrunntilstanden ($A_0 = 12583.57(32)$ MHz, $B_0 = 3766.077(14)$ MHz, $C_0 = 2896.433(13)$ MHz, $\Delta_J = 4.293(33)$ kHz, $\Delta_{JK} = -30.393(78)$ kHz, $\delta_J = 1.237(56)$ kHz) og i tre vibrasjonseksiterte tilstander. To fundamentale vibrasjonsfrekvenser ble bestemt til å være 140 cm^{-1} og 207 cm^{-1} ved målinger av

relative intensiteter. Dette var henholdsvis den laveste i-planet og den laveste ut-av-planet bøyebevegelsen. Det ble også tilordnet spektre til fire isotopologe forbindelser av *Z*-3-amino-2-propennitril. Samtidig ble det bestemt en såkalt substitusjonsstruktur på grunnlag av disse spektrene og spektre som var tilordnet av våre samarbeidspartnere ved universitetet i Lille, Frankrike. Denne substitusjonsstrukturen viste seg å være upålitelig. Det eksperimentelle dipolmomentet ble målt til $\mu_a = 4.831(98)$ D, $\mu_b = 0.805(59)$ D, $\mu_c = 0$ (antagelse) og $\mu_{tot} = 4.90(10)$ D.

Beregningene viste at *Z*-3-amino-2-propennitril også var 26.8 kJ/mol mer stabil enn imin-tautomerer 3-imino-propionnitril (HNCHCH₂CN) (G3; 1 atm, 298.15 K). Den uventede stabiliteten til *Z*-3-amino-2-propennitril i forhold til sine isomere ble forklart med at forbindelsen har en høyere grad av konjugasjon enn de andre isomerene. Det er mulig at den økte konjugasjonen er forårsaket av en svak hydrogenbinding eller en vekselvirkning mellom amino- og nitrilgruppen. Den strukturelle analysen viste at *Z*-3-amino-2-propennitril i tillegg til å være konjugert, nesten er helt plan, med et lite avvik fra planaritet i aminogruppen.

Vi foreslår en reaksjonsmekanisme til dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril som er i samsvar med eksperimentelle observasjoner. Det ble funnet at denne reaksjonen går spontant da likevektskonstanten, K , for reaksjonen er beregnet til å være $9.5 \cdot 10^{21}$ (G3; 1 atm, 298.15 K). Aktiveringsenergien ($\Delta^\ddagger G$) for denne reaksjonen er beregnet til 164.1 kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15K). Reaksjonen må derfor eventuelt foregå ved katalyse på overflate for å kunne forklare dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril. Den foreslåtte reaksjonsmekanismen forutsier derimot at *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril ikke kan dannes i gassfasen i de tette, mørke tåkene. Den utelukker ikke at disse to molekylene kan observeres i de varmere delene av de molekylære tåkene (*hot cores*) etter å ha blitt dannet på overflater. Det ble undersøkt en reaksjonsmekanisme for den analoge ion/molekyl-reaksjonen med cyanoacetylen protonert. Denne reaksjonsmekanismen med aktiveringsenergi på 11.6 kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15K) ser likevel ikke ut til å være en viktig reaksjon til dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril. Dette er begrunnet med at ammoniakk har en høyere

protonaffinitet enn cyanoacetylen, som medfører at en kollisjon mellom de to reaktantene vil ende med at ammoniakk blir protonert, med mindre protonert cyanoacetylen er stabilisert i et kompleks eller på en overflate. Mike Hollis ved NASA Goddard Space Flight Center har tatt opp emisjonsspektre med Green Bank radioteleskopet (NRAO-GB) fra både tette, kalde og varmere deler av den molekylære tåken SgrB2. Disse spektrene ble sammenlignet med spektret av Z-3-amino-2-propennitril som ble tatt opp i dette arbeidet, men ingen sammenfallende linjer ble funnet.⁹ Deler av arbeidet som er utført i denne hovedoppgaven er publisert i *Journal of Physical Chemistry A* under tittelen "Microwave Spectrum, Structure, and Quantum Chemical Studies of a Compound of Potential Astrochemical and Astrobiological Interest: Z-3-Amino-2-propenenitrile" av E. Askeland, H. Møllendal, E. Uggerud, J.-C. Guillemin, J.-R. A. Moreno, J. Demaison og T. R. Huet.¹⁰ Resultatene i denne artikkelen har også blitt presentert på flere internasjonale vitenskapelige konferanser og av forfatteren selv på det norske metasenter for beregningsvitenskaps (NOTUR) 6. årlige konferanse i Bergen i 2006.



Bildet viser den mørke molekylære tåken Hestehodetåken mot en emisjonståke. Rødfargen oppstår når fotoner blir frigitt i rekombinasjonsreaksjonen mellom protoner og elektroner. Denne reaksjonen fører til dannelsen av nøytralt hydrogen.¹¹

Innholdsfortegnelse

FORORD	2
SAMMENDRAG	3
INNHOLDSFORTEGNELSE	6
1. INNLEDNING	9
2. TEORI OG BAKGRUNN.....	14
2.1 MIKROBØLGESPEKTROSKOPI.....	14
2.1.1 Molekylær rotasjon	14
2.1.2 Klassisk og kvantemekanisk beskrivelse av kinetisk rotasjonsenergi.....	16
2.1.3 Rotasjonsenergien og utvalgsregler til en stiv symmetrisk rotor i et feltfritt rom.....	17
2.1.4 Rotasjonsenergi og utvalgsregler for en stiv asymmetrisk rotor i et feltfritt rom.....	18
2.1.5 Ikke-rigide effekter	21
2.1.6 Rotasjonsenergi i et elektrisk felt - starkeffekten.....	22
2.1.7 Intensiteten og formen til linjene.....	23
2.2 INTERSTELLAR KJEMI	24
2.2.1 Kalde, tette mørke tåker - områder upåvirket av stjernedannelse	25
2.2.2 Kalde, tette mørke tåker - hot cores	27
3. EKSPERIMENTELLE OG TEORETISKE METODER	28
3.1 EKSPERIMENTELT	28
3.1.1 Instrumentering og tilordning av spektrene.....	28
3.1.2 Utleddning av eksperimentell struktur	29
3.1.3 Bestemmelse av eksperimentelt dipolmoment	30
3.1.4 Inertialdefekten	31
3.1.5 Vibrasjonssatellitter	31
3.1.6 Vekselvirkningen mellom to dipoler.....	32
3.2 KVANTEKJEMISKE METODER	33
3.2.1 Potensiell energiflate	33
3.2.2 Basissett	34

3.2.3	<i>Kvantekjemiske beregningsmetoder</i>	35
4.	RESULTATER	36
4.1	STRUKTURELL ANALYSE AV 3-AMINO-2-PROPENNITRIL.....	36
4.1.1	<i>Termodynamisk analyse av reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen</i>	36
4.1.2	<i>Tilnærmet r_e struktur til Z- og E-3-amino-2-propennitril</i>	40
4.1.3	<i>Substitusjons r_s struktur til Z-3-amino-2-propennitril</i>	41
4.1.4	<i>Mulliken ladningsfordeling til Z-og E-3-amino-2-propennitril</i>	45
4.1.5	<i>Rotasjonsbarrierene til Z-og E- 3-amino-2-propennitril</i>	46
4.2	SPEKTROSKOPISKE KONSTANTER, DIPOLMOMENT OG VIBRASJONSFREKVENSER TIL Z-3-AMINO-2-PROPENNITRIL.....	47
4.2.1	<i>Rotasjonskonstanter og sentrifugalstrekningskonstanter</i>	49
4.2.2	<i>Rotasjonskonstanter og sentrifugalstrekningskonstanter til isotopologer</i>	55
4.2.3	<i>Vibrasjonsfrekvenser</i>	54
4.2.4	<i>Vibrasjons-rotasjonskonstanter</i>	55
4.2.5	<i>Dipolmoment</i>	56
4.2.6	<i>Observasjon av forurensning og andre reaksjonsprodukter</i>	57
4.3	TEORETISK MODELLERING AV DANNELSEN AV 3-AMINO-2-PROPENNITRIL I GASSFASE.....	59
4.3.1	<i>Nøytral/nøytral reaksjon: $H-C\equiv C-C\equiv N + NH_3$</i>	59
4.3.2	<i>Ion/molekyl reaksjon: $H-C\equiv C-C\equiv N-H^+ + NH_3$</i>	64
4.3.3	<i>Ion/molekyl reaksjon: $NH_4^+ + H-C\equiv C-C\equiv N$</i>	68
4.3.4	<i>Stabilisert $H-C\equiv C-C\equiv N-H^+$: $NH_3 \cdots H-C\equiv C-C\equiv N-H^+ + NH_3$</i>	70
5.	DISKUSJON	72
5.1	TERMODYNAMISK ANALYSE AV REAKSJONSPRODUKTENE TIL REAKSJONEN $NH_3 + H-C\equiv C-C\equiv N$	72
5.2	STRUKTURELL ANALYSE AV Z-3-AMINO-2-PROPENNITRIL.....	73
5.2.1	<i>Kommentarer til eksperimentelt utledet dipolmoment, spektroskopiske konstanter, vibrasjonsfrekvenser og vibrasjons-rotasjonskonstanter</i>	73
5.2.2	<i>Sammenligning av eksperimentell r_s struktur og tilnærmet ab initio r_e struktur</i>	76
5.2.3	<i>Konjugasjon</i>	77
5.2.4	<i>Push-pull-effekten</i>	79
5.2.5	<i>Hydrogenbinding</i>	81

5.2.6	<i>Vekselvirkning mellom båndmomenter</i>	84
5.2.7	<i>Planaritet og den potensielle energiflaten ved aminogruppen</i>	85
5.3	RELATIV STABILITET TIL Z-3-AMINO-2-PROPENNITRIL	87
5.3.1	<i>Tautomerisme</i>	87
5.3.2	<i>Stereoisomeri</i>	88
5.4	DANNELSEN AV 3-AMINO-2-PROPENNITRIL	89
5.4.1	<i>Nøytral/nøytral reaksjonsmekanisme</i>	89
5.4.2	<i>Ion/molekyl reaksjon</i>	93
5.4.3	<i>Videre arbeid</i>	95
6.	KONKLUSJON	96
	REFERANSER	99
	VEDLEGG	104
	Vedlegg A: Artikkel publisert på bakgrunn av dette arbeidet	104
	Vedlegg B: Posterrepresentasjon av dette hovedfagsarbeidet	117
	Vedlegg C: Utdrag av utdata fra MX: Observerte overganger og avvik fra beregnet overgang	118
	Vedlegg D: Forkortelser	123

1. Innledning

Arbeidet i denne oppgaven omhandler fysikalsk kjemi anvendt på problemstillinger relatert til interstellar kjemi. Innen fysikalsk kjemi skal fagområdene spektroskopi og kvantekjemi med tilnærminger til løsninger av Schrödinger-ligningen benyttes. Interstellar kjemi er en vitenskapsgren i grenselandet mellom astronomi, fysikk og kjemi, som omhandler kjemiske forhold og prosesser i rommet mellom stjernene, det interstellare rom. Dette fagfeltet har ikke hatt progresjon og betydning før oppdagelsen av det første fleratomige molekylet ammoniakk i det interstellare medium (heretter kalt ISM) i 1968.³ Med denne påvisningen startet en utforskning og kartlegging av en del av ISM, som man tidligere trodde besto hovedsakelig av enkeltatomer. Per i dag er over 130 molekyler påvist i ISM.^{12,13} Betegnelsen ”molekyler” brukes her som samlebegrep for molekyler, ioner og radikaler.

Vi vet i dag at det interstellare medium er et svært heterogent medium. Det består for det meste av gass og støv og blir utsatt for kosmisk stråling og UV-stråling fra omliggende stjerner. Inni dette mediet finnes det områder med større partikkeltetthet og skjerming av de sterke feltene. De fleste fleratomige molekylene er påvist i deler av mediet som kalles molekylære eller tette, mørke ”tåker”. Temperaturen i disse tåkene kan være så lav som 10 K og tettheten opptil 10^{4-6} partikler/cm³.^{14,15} Disse tåkene representerer dermed et ekstremt fortennet og kaldt medium med et trykk som er lavere enn det beste vakuum som kan bli laget. Allikevel inneholder disse tåkene totalt sett store mengder molekyler på grunn av sin enorme størrelse, som kan være alt i fra ett til flere hundre lysår i utstrekning.

De molekylære tåkene inneholder for det meste atomært og molekylært hydrogen med større molekyler kun i sporkonsentrasjoner i forhold til disse (CO, det nest mest forekommende molekylet finnes i 10^{-4} i forhold til H₂ og de mest komplekse forbindelsene finnes i 10^{-10} i forhold til H₂).¹⁴ De påviste molekylene inneholder opptil 13 atomer og $\frac{3}{4}$ av dem er organiske med de fleste funksjonelle grupper representert (se for eksempel websiden).¹³ I tillegg til stabile forbindelser er det

observert en del reaktive intermediater og eksotiske forbindelser som ioner og radikaler. Observasjonen av disse forbindelsene betyr at kjemien er kinetisk styrt og at det ikke er kjemisk likevekt i disse delene av ISM. Dette er en konsekvens av at temperaturen og trykket er svært lavt. Den lave temperaturen betyr også at bare reaksjoner med liten eller ingen aktiveringsenergi kan foregå og forklarer hvorfor det er observert forholdsvis mange umettede forbindelser. Det er også observert en økt forekomst av tyngre isotoper i fleratomige molekyler sammenlignet med den gjennomsnittlige universelle forekomsten av tyngre isotoper (isotopfraksjonering). Dette gjelder særlig for hydrogen/deuterium.^{16,17}

De fleste molekylene er observert ved at de er rotasjonseksitert i ISM og emitterer stråling i mikrobølgeområdet som detekteres på jorden ved radioastronomiske metoder. Disse emisjonsspektrene sammenlignes så med eksperimentelt bestemte spektre, hvis slike spektre er tilgjengelige. Rotasjonsoverganger foregår vanligvis innenfor mikrobølgeområdet av det elektromagnetiske spektrum og derfor er mikrobølgespektroskopien mye anvendt innen interstellar kjemi. Mikrobølgespektroskopi har også den fordelen at den er en særdeles nøyaktig metode, idet eksperimentelle resultater ofte er gjengitt med så mye som seks-syv signifikante sifre. De observerte emisjonsspektrene gir informasjon om trykk og temperatur i områdene de er utsendt fra, i tillegg til informasjon om de kjemiske prosessene i ISM. Denne informasjonen gir økt forståelse for hvordan stjernedannelse foregår, fordi det er antatt at en stjerne dannes ved at en interstellar tett mørk sky trekker seg sammen under sin egen gravitasjon.¹⁸ Mekanismen for dette er ikke forstått fullt ut.

Interstellar kjemi har stadig mer sammenheng med fagfeltet astrobiologi (vitenskapen om liv i universet). Grunnen til dette er at mange molekyler av prebiotisk interesse er påvist i ISM (se for eksempel Kuan *et al*).¹⁹ Det har vært diskutert om kometer kan være en mulig forbindelse mellom interstellar kjemi og prebiotisk kjemi på Jorden.^{20,21} Denne hypotesen går ut på at: 1) Kometer er dannet av vann, interstellart støv og molekyler i de ytre deler av den solare tåke (*solar nebulae*). 2) Kometene

leverer så dette materialet mer eller mindre intakt til Jorden ved kometnedslag i tiden før livets opprinnelse og stimulerer den prebiotiske utviklingen. Dette er en hypotese med mange usikkerhetsfaktorer og det er utenfor rekkevidden til denne oppgaven å gå i dybden her. Allikevel kan det nevnes at angående punkt 1) har flere påpekt at isotopfraksjonering og kjemisk innhold i kometer ligner det interstellare materialet og det er mulig at disse har interstellær opprinnelse.^{22,23,24} De nyeste data, som er basert på den første faktiske prøve av en komet, innsamlet fra kometen Wild 2 under NASAs Stardust prosjekt, har foreløpig konkludert med at kometen ikke er et intakt aggregat av presolart materiale.²⁵ Hypotesen i punkt 2), som først ble fremsatt av Oro i 1961,²⁶ har blitt støttet av Greenberg, Chyba og Delemme. Disse har også hevdet at kometer kan ha, eller har bidratt, med signifikant mengde organiske molekyler som kan ha vært viktige for den prebiotiske utviklingen.^{22,27,28}

I denne oppgaven skal kjemiske egenskaper til 3-amino-2-propennitril (heretter omtalt som APN) og gassfasereaksjonen til dannelsen av denne studeres, med tanke på en mulig eksistens av denne forbindelsen i ISM. Motivasjonen for å studere denne forbindelsen, er at det er tidligere observert at denne forbindelsen ser ut til å dannes lett, både i gassfase og i løsning ved romtemperatur, kun ved å blande ammoniakk (NH_3) og cyanoacetylen (HCCCN).^{2,5,1} Det er usikkert hvor effektiv denne reaksjonen er i vann.²⁹ Begge disse to reaktantene er observert i ISM^{4,3} og det er derfor hevdet at det er mulig at APN kan dannes og eksistere i ISM.⁵ Disse to reaktantene inngår i mange skjemaer over prebiotisk utvikling (se for eksempel Chang).³⁰ Selv om ammoniakk var en hovedbestanddel i Millers klassiske eksperiment,³¹ er det høyst usikkert om ammoniakk var til stede i Jordens primitive atmosfære grunnet fotodissosiasjon.^{32,33} Det har blitt hevdet at pyrimidiner (som inngår i arvestoffet DNA) og asparginsyre (som inngår i proteinsyntese i cellene) kan dannes fra addisjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen med APN som mulig intermediat.^{8,34} APN vil dessuten lett kunne reagere videre til en β -aminosyre ved hydrolyse av nitrilgruppen. Mulige mekanismer for dannelse av aminosyrer fra Z-APN er vist i figur 1.1.

ladningsfordeling og struktur til de to isomerene *Z* – og *E*- APN,⁵ samt et studie av dimerene til APN.³⁷ APN har også inngått i en del studier på grunn av sin mulige push-pull-effekt.^{38,39,40} Disse studiene har vært generelle og inneholder ikke grundige strukturelle analyser av APN. APN har også inngått i et studium over α -substituerte iminer,⁴¹ hvor det ble påpekt at nitrilgruppen stabiliserer enaminet på grunn av konjugasjonsvekselvirkning mellom C=C dobbelbindingen og π^* -orbitalen på nitrilgruppen.

APN foreligger i både *Z*- og *E*-form og et hovedmål med arbeidet i denne oppgaven er å ta opp og tilordne mikrobølgespektret til begge isomerene, hvis det er mulig. Spektrene vil kunne være grunnlag for en eventuell fremtidig påvisning av disse forbindelsene i det interstellare rom. Eschenmoser *et al* har foreslått elleve C₃H₄N₂ - isomere som kan dannes i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen.⁴² Det må utføres kvantekjemiske undersøkelser for å finne hvilke av disse isomerene det kan ventes å observeres spekter av. Disse beregningene vil også brukes til tilordningen av spektrene. Det er også av interesse å studere de strukturelle egenskapene til *Z*-APN. Vi vil bestemme strukturen både fra mikrobølgedata og ved å utføre kvantekjemiske beregninger. For å bestemme den eksperimentelle strukturen er det nødvendig å tilordne spektrene til flest mulig isotopologer til *Z*-APN. Disse spektrene av isotopologer er også interessante ved en eventuell påvisning av APN i ISM, særlig på grunn av fraksjonering av tunge isotopologer i de tette mørke stjernetaker.

Et annet hovedmål med oppgaven er å undersøke gassfasereaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen med særlig tanke på dannelsen av APN. Dette gjøres ved å undersøke den termodynamiske stabiliteten til reaksjonsproduktene i denne addisjonen og ved å modellere mulige reaksjonsmekanismer til dannelsen av APN. Reaksjonsmekanismen blir modellert etter både laboratoriebetingelser og etter forholdene i det interstellare rom. Hensikten med å modellere den interstellare dannelsen av denne forbindelsen er å få økt kunnskap om en eventuell dannelse av denne forbindelsen i ISM. Til dette vil kun kvantekjemiske metoder benyttes.

2. Teori og bakgrunn

I det følgende skal de viktigste resultatene fra teorien som mikrobølgespektroskopi bygger på belyses. Interesserte lesere kan finne en komplett oversikt over denne teorien i bøkene av Kroto, Gordy and Cook og Wollrab.^{43,44,45} I tillegg vil de viktigste fysiske og kjemiske parametrene for de molekylære delene av det interstellare medium oppsummeres. Mer fullstendig informasjon om interstellare tåker kan bli funnet i bøkene av Lequeux og Tielens.^{18,15}

2.1 Mikrobølgespektroskopi

Mikrobølgespektre oppstår vanligvis når et molekyl gjør en overgang fra et rotasjonsenerginivå til et annet. Spekteret består av linjer gitt ved frekvenser som tilsvarer energiforskjellen mellom de to rotasjonsenerginivåene. Sammenhengen mellom disse to er gitt ved:

$$\Delta E = h\nu$$

1

hvor ΔE er energiforskjellen, h er Plancks konstant og ν er frekvensen. I dette arbeidet foregår overgangene i absorpsjon, ved at prøvene blir bestrålt med mikrobølger. Molekylene absorberer energi og vil dermed øke sin rotasjonsenergi. Et molekyl må ha permanent elektromagnetisk moment for å kunne gjøre en rotasjonsovergang og de sterkeste overgangene er observert når molekylene har permanent elektrisk dipolmoment.

2.1.1 Molekylær rotasjon

Et molekyl kan anses som et stivt legeme bestående av punktmasser, hvor fordelingen av punktmassene er beskrevet med treghetsmomenttensoren. Denne tensoren har diagonalelementene:

$$I_{xx} = \sum_i [m_i (y_i^2 + z_i^2)] \quad 2$$

hvor m_i er massen av en bestemt partikkel, og i løper over alle punktmassene i legemet. X , y og z er koordinatene relativt til et koordinatsystem som er fiksert til legemet. Dette koordinatsystemet roterer sammen med legemet og har origo i legemets tyngdepunkt. I_{yy} og I_{zz} er dannet ved syklisk permutasjon av x , y og z . Treghetsmomenttensorens ikke-diagonalelementer er gitt ved

$$I_{xy} = I_{yx} = \sum_i (m_i x_i y_i) \quad 3$$

og tilsvarende for I_{xz} og I_{yz} . De seks ligningene 2 og 3 er også kalt momentligningene. De molekylære aksene kan alltid bli orientert slik at treghetsmomenttensoren blir diagonalisert. Da er diagonalelementene hovedtreghetsmomenter og aksene hovedtreghetsakser navngitt ved a , b og c . Disse hovedtreghetsmomentene I_a, I_b og I_c er størrelsene som blir utledet fra et eksperimentelt rotasjonsspektrum.

For å finne rotasjonsenerginivåene en spektroskopisk overgang kan foregå i mellom, må de kvantiserte kinetiske rotasjonsenergiene bestemmes. Til dette formål er det praktisk å kategorisere de roterende molekyler inn etter symmetri av hovedtreghetsmomentene. Det er bestemt at $I_a \leq I_b \leq I_c$, og følgende inndeling vil da forekomme:

Sfærisk rotor	$I_a = I_b = I_c$	
Symmetrisk rotor	$I_a < I_b = I_c$	(prolat rotor)
	$I_a = I_b < I_c$	(oblat rotor)
Lineær rotor	$I_a = 0, I_b = I_c$	
Asymmetrisk rotor	$I_a \neq I_b \neq I_c$	

Molekylene *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril, som er hovedobjektene i dette studiet, er asymmetriske rotorer.

2.1.2 Klassisk og kvantemekanisk beskrivelse av kinetisk rotasjonsenergi

Klassisk kan den kinetiske rotasjonsenergien i hovedaksesystemet skrives:

$$E_r = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{J_a^2}{I_a}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{J_b^2}{I_b}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{J_c^2}{I_c}\right) \quad 4$$

hvor $J_{a,b,c}$ er komponentene til angulærmomentet langs hovedtreghetsaksene a , b og c , og $I_{a,b,c}$ er hovedtreghetsmomentene.

Kvantemekanikken har et rikt teoretisk grunnlag for å kunne beskrive den kinetiske rotasjonsenergien, og den kan finnes ved å løse den tidsuavhengige Schrödingerligningen for rotasjon:

$$\hat{H}_r \Psi_r = E_r \Psi_r \quad 5$$

hvor \hat{H}_r er en matematisk funksjon (operator) som i dette tilfellet deriverer bølgefunksjonene Ψ_r (som inneholder all informasjon om systemet), og gir Ψ_r tilbake sammen med en konstant E_r . I denne egenverdiligning er Ψ_r egenfunksjonen til operatoren \hat{H}_r , og E_r egenverdien til operatoren \hat{H} . E_r tilsvarer den kinetiske rotasjonsenergien ligning 4 som vi ønsker å finne. Det må bemerkes at Born-Oppenheimer approksimasjonen er antatt å være gyldig,⁴⁶ slik at vi kan se bort i fra vibrasjons- og elektroniske koblinger ved beregning av rotasjonsenergien. Hamiltonoperatoren fremkommer ved å erstatte de klassiske angulærmomentkomponentene i ligning 4 med de kvantemekaniske operatorene \hat{J}_a og \hat{J}^2 som er gitt ved:

$$\hat{J}_a = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{b} \frac{\partial}{\partial c} - \hat{c} \frac{\partial}{\partial b} \right) \quad 6$$

hvor i er $\sqrt{-1}$ og \hbar er $h/2\pi$. \hat{J}_b og \hat{J}_c fremkommer ved syklisk permutasjon av \hat{J}_a , og \hat{J}^2 fremkommer ved å summere kvadratet av hver komponent av angulærmomentet.

2.1.3 Rotasjonsenergien og utvalgsregler til en stiv symmetrisk rotor i et feltfritt rom

Nå skal den kinetiske rotasjonsenergien til en prolatt symmetrisk rotor bestemmes. Dette kan gi innsikt i det mer kompliserte tilfellet som det å finne rotasjonsenergiene til en asymmetrisk rotor representerer. Hamiltonoperatoren for en prolatt symmetrisk rotor kan skrives:

$$\hat{H}_r = \frac{\hat{J}^2}{2I_b} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \hat{J}_a^2 \quad 7$$

hvor \hat{J}^2 er operatoren som tilsvarer kvadratet av angulærmomentet, og \hat{J}_a^2 er operatoren som tilsvarer kvadratet av komponenten av angulærmomentet langs hovedtreghetsaksen a . Operatorene som Hamiltonoperatoren (likning 7) består av, kommuterer og de har felles egenfunksjoner og egenverdier som er kjent fra kvantemekanisk angulærmomentteori. Den kinetiske rotasjonsenergien for en symmetrisk rotor er:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I_b} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_c} - \frac{1}{I_c} \right) K^2 \quad 8$$

hvor K er et kvantetall som angir komponenten av angulærmomentet om molekylets symmetriakse, og J er kvantetallet som angir molekylets totale angulærmoment. Siden operatoren for komponenten av rotasjonen om en ytre akse kommuterer med operatorene i Hamiltonoperatoren kan denne også bestemmes. Denne orienteringen av rotasjonen betegnes med kvantetallet M og påvirker ikke energien til molekylet i et feltfritt rom. Kvantetallene kan ta verdiene:

$$J = 0, 1, 2, \dots \quad K = J, J-1, \dots, -J \quad M = J, J-1, \dots, -J$$

Det er vanlig å innføre rotasjonskonstantene A , B og C som uttrykt i frekvenser er definert på følgende måte:

$$B = \frac{\hbar}{4\pi I_b} \quad 9$$

og tilsvarende for A og C . Da kan uttrykket for energi (ligning 8) omskrives til:

$$E = h[BJ(J+1) + (A-B)K^2] \quad 10$$

Utvalgsregler gir hvilke energinivåer en overgang kan foregå i mellom, og bygger på at overgangsdipolmomentet må være forskjellig fra 0:

$$\langle J' M' | \mu_0 | J M \rangle \neq 0 \quad 11$$

hvor Born-Oppenheimer approksimasjonen er antatt å være gyldig slik at vibrasjonene ikke inngår i uttrykket, og systemets elektroniske tilstand antas å være uendret med rotasjonen. J og M er tilstandene beskrevet av kvantetallene J og M og μ_0 er det permanente dipolmomentet. Det ses dermed umiddelbart at molekylet må ha permanent elektrisk moment for at en overgang skal være tillatt til første orden. For å evaluere hvilke endringer som er tillatt i kvantetallene benyttes gruppeteori til å evaluere matriseelementene til overgangsdipolmomentet. Det fremkommer da at for alle molekyler med permanent dipolmoment er følgende overganger mulige:

$$\Delta J = \pm 1 \text{ og } \Delta M = 0, \pm 1$$

I tillegg gjelder for en symmetrisk rotor:

$$\Delta K = 0$$

2.1.4 Rotasjonsenergi og utvalgsregler for en stiv asymmetrisk rotor i et feltfritt rom

Rotasjonsenerginivåene til en asymmetrisk rotor kan også finnes ved løsning av Schrödingerligningen (ligning 5). Hamiltonoperatoren for en asymmetrisk rotor skrives:

$$\hat{H}_r = h[A\hat{J}_a^2 + B\hat{J}_b^2 + C\hat{J}_c^2] \quad 12$$

hvor A , B og C er rotasjonskonstantene definert som tidligere (ligning 9). Det kan ses at operatorene som Hamiltonoperatoren består av ikke kommuterer, at kvantetallet K ikke lenger kan brukes, og at ligningen ikke kan løses eksakt som tilfellet var for den

symmetriske rotor. Det er vanlig å løse Schrödingerligningen til den asymmetriske rotor ved å finne en basis som utgjør egenfunksjoner til en tilstand definert ved J , M og τ , hvor J og M er kvantetallene definert tidligere for den symmetriske rotor. Denne basisen skrives som en lineærkombinasjon av egenfunksjonene til den symmetriske rotor. I det følgende skal det vises resultater fra Rays tilnærming til løsning av Schrödingerligningen for en asymmetrisk rotor.⁴⁷ For å finne matriseelementene til Hamiltonoperatoren i $|J, \tau, M\rangle$ -basisen er det nyttig å omskrive Hamiltonoperatoren (ligning 12) til:

$$\hat{H}_r = h \left[\frac{1}{2}(A+C)\hat{J}^2 + \frac{1}{2}(A-C)\hat{H}(\kappa) \right] \quad 13$$

$$\hat{H}(\kappa) = \hat{J}_A^2 + \kappa \hat{J}_B^2 - \hat{J}_C^2 \quad 14$$

hvor κ er Rays asymmetriparameter:⁴⁷

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{(A - C)} \quad 15$$

som måler graden av asymmetri og antar verdier mellom -1 og 1. Egenverdiene til operatoren i ligning 13 skrives vanligvis:

$$E = h \left[\frac{1}{2}(A+C)J(J+1) + \frac{1}{2}(A-C)E_J^\tau(\kappa) \right] \quad 16$$

hvor J er kvantetallet som angir det totale angulærmomentet og som kan anta verdiene $J=0, 1, 2, \dots$ $E_J^\tau(\kappa)$ er matriseelementene til $\hat{H}(\kappa)$ og kan skrives:

$$\langle JK | H(\kappa) | JK \rangle = FJ(J+1) + (G-F)K^2 \quad 17$$

$$\langle JK | H(\kappa) | JK \pm 2 \rangle = H[f(JK \pm 1)]^{\frac{1}{2}} \quad 18$$

$$f(JK \pm 1) = \frac{1}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)] \quad 19$$

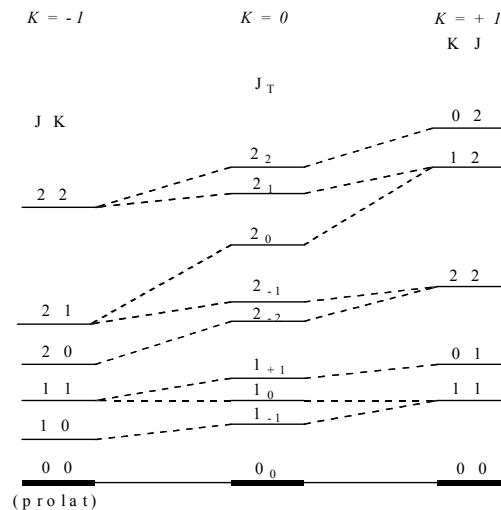
hvor $F = \frac{1}{2}(\kappa - 1)$, $G = I$ og $H = -\frac{1}{2}(\kappa + 1)$ i I' representasjonen som er brukt i dette arbeidet.⁴⁸ M inngår ikke som tidligere i uttrykket for energi (ligning 16) da det definerer orienteringen av rotasjonen i rommet i et felt, og kan som tidligere anta $2J+1$ heltallige verdier fra $-J$ til J . $E_J^\tau(\kappa)$ gir opphav til $2J+1$ undernivåer til J , og

disse benevnes med τ , som igjen kan benevnes med pseudokvantetallene K_{-1} og K_{+1} .
Sammenhengen mellom τ og K_{-1} og K_{+1} er:

$$\tau = K_{-1} - K_{+1}$$

20

Disse pseudokvantetallene benyttes fordi de kan gi kvalitativ informasjon om plasseringen av den asymmetriske rotors energinivåer. Dette er illustrert i figur 2.1, hvor det kan ses at K_{-1} representerer verdien til kvantetallet K for den tilgrensende prolate rotoren ($\kappa = -1$), og K_{+1} er verdien til K til den tilgrensende oblate rotoren ($\kappa = 1$).



Figur 2.1: Sammenhengen mellom energinivåene til den asymmetriske rotor og til energinivåene til den tilgrensende prolate og oblate symmetriske rotoren.

Utvalgsreglene for kvantetallene J og M er de samme som for den symmetriske rotor. Utvalgsreglene for undernivåene som er benevnt av K_{-1} og K_{+1} finnes ved at overgangsdipolmomentet (ligning 11 på s.18) for komponentene av dipolmomentet langs hver hovedtreghetsakse enkeltvis må være forskjellig fra null. Overgangsdipolmomentet kan evalueres ved gruppeteori og pariteten av K_{-1} og K_{+1} fordi pariteten angir symmetrien til bølgefunksjonen til energinivåene. Dette gir opphav til a -type ($\mu_a \neq 0$), b -type ($\mu_b \neq 0$) og c -type ($\mu_c \neq 0$) spekter. Dette gir følgende utvalgsregler uttrykt ved pariteten til pseudokvantetallene og endring i pseudokvantetallene:

Dipolkomponent	Tillatte overganger (K-1',K+1' ↔ K-1, K+1)	ΔK_{-1}	ΔK_{+1}
$\mu_a \neq 0$	e,e ↔ e,o o,e ↔ o,o	0, ± 2, ...	± 1, ± 3, ...
$\mu_b \neq 0$	e,e ↔ o,o o,e ↔ e,o	± 1, ± 3, ...	± 1, ± 3, ...
$\mu_c \neq 0$	e,e ↔ o,e e,o ↔ o,o	± 1, ± 3, ...	0, ± 2, ...

2.1.5 Ikke-rigide effekter

Ikke-rigide effekter er forårsaket av sentrifugalkraften og av vibrasjoner i molekylet. Disse effektene medfører et avvik i rotasjonsenergiene fra det som er utledet for en stiv rotor i det foregående kapitlet.

Sentrifugalstrekning

Bindingene i molekylet er i virkeligheten ikke stive, og blir utsatt for strekk som følge av sentrifugalkraften som oppstår når molekylet roterer. Dette medfører at treghetsmomentene øker og rotasjonsenergien minker. Sentrifugalstrekningen utgjør en veldig liten del av den totale rotasjonsenergien, og kan for en asymmetrisk rotor behandles med første ordens pertubasjonsteori. Denne utledningen er komplisert og blir ikke gjengitt her. I dette arbeidet brukes Watsons A -reduerte Hamilton-operator i I^R representasjonen til korreksjon for sentrifugalstrekning:⁴⁹

$$\hat{H} = \hat{H}_r + \hat{H}_d \quad 21$$

$$\hat{H}_r = A'\hat{J}_x^2 + B'\hat{J}_y^2 + C'\hat{J}_z^2 \quad 22$$

$$\hat{H}_d = \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J \hat{J}^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) - \delta_K [\hat{J}_z^2 (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) + (\hat{J}_x^2 - \hat{J}_y^2) \hat{J}_z^2] \quad 23$$

hvor $A' = \frac{h^2}{8\pi^2 I'_a}$, og Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J og δ_K er de kvartiske sentrifugalstrekningskonstantene.

Vibrasjon-rotasjonskobling

Vibrasjonene til molekylet påvirker treghetsmomentene, slik at eksperimentelt bestemte rotasjonskonstanter er midlet over vibrasjonene i molekylet. Disse kalles da effektive rotasjonskonstanter, B_v . Avhengigheten av de effektive konstanter, B_v , av vibrasjonskvantetallene for en asymmetrisk rotor er uttrykt ved:

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i^b \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad 24$$

og tilsvarende for de andre rotasjonskonstantene A_v og C_v . I ligning 24 er B_e rotasjonskonstantene for den hypotetiske vibrasjonsløse likevektsstrukturen, α_i^b er vibrasjons-rotasjonskonstanten for den i te vibrasjonen, og v_i er vibrasjonskvantetallet til den i te vibrasjonen. Vibrasjons-rotasjonskonstanten α_i^b for et fleratomig molekyl avhenger av vibrasjonspotensialet og av Coriolis-koblingskonstantene.

2.1.6 Rotasjonsenergi i et elektrisk felt - sterkeffekten

Ved tilstedeværelse av et statisk elektrisk felt vil det totale angulærmomentet, J , kunne ha $2J+1$ orienteringer med forskjellig energi i forhold til feltet. Disse orienteringene identifiseres ved kvantetallet M . M kan anta verdiene $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$, og er projeksjonen av J i retningen av feltet, ε . Endringen i rotasjonsenergi på grunnlag av at det er det permanente elektriske dipolmomentet som vekselvirker med feltet kan uttrykkes ved pertubasjonsteori, og Hamiltonoperatoren for det pertuberte leddet kan da skrives

$$H_\varepsilon = -\varepsilon \sum_g \phi_{Zg} \mu_g \quad 25$$

hvor θ_{Zg} representerer retningscosinusen mellom den romfikserte Z -aksen, definert av feltretningen og en hovedtregheitsakse, ε er det elektriske feltet og μ_g er dipolmomentet langs den hovedtregheitsaksen g . For en asymmetrisk rotor med permanent dipolmoment som kun endrer seg med rotasjonen og som ikke har nær degenererthet mellom to nivåer som er forbundet med sterkpertubasjonen, kan det vises at det ikke er noen første ordens korreksjoner til energien. Andre ordens korreksjon fremkommer via standard andre ordens pertubasjonsteori og kan skrives på følgende enkle form:

$$E^{(2)} = (A_{J_\tau} + B_{J_\tau} M^2) \varepsilon^2 \mu_g^2 \quad 26$$

hvor A_{J_τ} og B_{J_τ} er reduserte stærkkoeffisienter og tabulert av Golden og Wilson,⁵⁰ som avhenger av symmetrien i molekylet (uttrykt ved κ og rotasjonskonstantene) og av rotasjonsnivået uttrykt ved J_τ . ε og μ_g er det elektriske feltet og komponenten av dipolmomentet langs hovedtregheitsaksene som i ligning 25. Det ses av ligning 26 at linjene forskyves med kvadratet av feltet og dipolmomentet og splittes til $J+1$ linjer da stærklinjene er degenererte for hver M .

2.1.7 Intensiteten og formen til linjene

Intensitet

Den integrerte linjeintensiteten er uttrykt ved:⁴⁵

$$\int_0^\infty \gamma(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3 N_1 \nu_{12}^2 \langle 2|\vec{\mu}|1 \rangle^2}{3ckT} \quad 27$$

hvor integrasjonen løper over alle frekvenser, N_1 er populasjonen i den tilstanden av de to tilstandene en overgang foregår i mellom med lavest energi, ν_{12} er forskjellen mellom disse energinivåene uttrykt i frekvens, $\langle 2|\vec{\mu}|1 \rangle$ er overgangsdipolmomentet for overgangen mellom de to nivåene 1 og 2, c er lyshastigheten i vakuum, k er Boltzmanns konstant og T er temperaturen. Vi ser at intensiteten avtar med økende temperatur, og øker med antallet molekyler i nedre energitilstand, med økende separasjon mellom energinivåene og med økende permanent dipolmoment.

Det er problematisk å måle den relative intensiteten nøyaktig i mikrobølgespektroskopi fordi den avhenger av så mange eksperimentelle faktorer og det er vanskelig å sikre like eksperimentelle betingelser over et stort frekvensområde.⁴⁵

Linjenes form

Den kvantemekaniske levetidsforbredelse-relasjonen er uttrykt ved

$$\tau\Delta E \approx \hbar$$

28

hvor τ er levetiden til en tilstand, og ΔE er usikkerheten i energien til denne tilstanden. Denne relasjonen forteller at dess kortere levetid av en partikkel i et bestemt nivå, dess mindre presist kan energien til denne partikkelen bestemmes. Dette gir at effekter som nedkorter levetiden til molekylet når det er i en rotasjonseksitert tilstand, medfører en forbredning i de observerte overgangene (siden $E = h\nu$). Det vil alltid være en naturlig forbredning av linjene forårsaket av spontan emisjon. Denne forbredningen er på 10 mHz,⁴⁵ og er ikke signifikant i forhold til andre effekter. Signifikante effekter som spiller inn på levetiden til molekylene i eksitert tilstand, er særlig kollisjoner mellom molekylene og veggene. Metning av det øverste energinivået den spektroskopiske overgangen foregår i mellom medfører også en forkortet levetid med påfølgende forbredning. Dopplereffekt og reflektert stråling med uønskede bølgelengder gir også forbredning. I våre eksperimenter betyr kollisjonene mest, og linjene har en lorentzisk form med halverdibredde, $\Delta_{1/2}$, rundt 1 MHz.

2.2 Interstellær kjemi

I det følgende skal de viktigste fysiske og kjemiske parametere i de delene av ISM som de fleratomige molekylene er observert oppsummeres. Den detaljerte naturen til det interstellare medium er fortsatt ikke fullt ut forstått,¹⁴ så forskjellige kilder kan bruke litt forskjellige uttrykk og parametere for de forskjellige fasene. Dette grunner også i grensene mellom de forskjellige fasene i ISM er flytende, og at også hver fase

er heterogen. I det følgende blir informasjon fra flere kilder sammenfattet. De fleste molekylene er observert i de molekylære tåker, eller "tette, mørke tåker". Disse kan variere i utstrekning, fra størrelser på under ett lysår til en utstrekning oppimot hundre lysår.¹⁵ Disse tåkene kalles tette og mørke fordi de høyeste partikkeltetthetene i ISM er funnet i disse områdene, og fordi de inneholder i underkant av en prosent interstellart støv som skjerner for lyset som kommer fra bakenforliggende stjerner. Denne effekten kan ses i hestehodet i Oriontåken som er vist i bildet på side 7, og det er denne skjermingen mot høyenergetisk stråling som gjør det mulig at fleratomige molekyler kan eksistere uten fotodissosiasjon. Temperaturen i disse tåkene er 10-50 K og trykket er $10^2 - 10^4$ partikler/cm³.^{15,14} I en del av disse mørke, tette tåkene er det stjernedannelse, med områder med høyere trykk og tetthet rundt de nydannede stjernene ("hot cores") hvor også en rik kjemi er observert. Noen molekyler er også observert i de diffuse tåker. Her er skjermingen for høyenergetisk stråling lav. Den typiske partikkeltettheten er 50 / cm³ og temperaturen opptil 80 K.¹⁵ Innholdet i disse er for det meste atomært, med unntak av at noen få diatomer og triatomer er observert.^{14,51} Det er ikke forventet at det kan foregå kompleks kjemi i de diffuse tåkene på grunn av høy UV-fluks. Det er også observert en del molekyler i såkalte sirkumstellare skyer.^{52,53} Dette er skyer rundt utviklede stjerner som har begynt å miste sin masse. Disse molekylene har kort levetid på grunn av høy UV-fluks, og det er antatt at disse molekylene blir inkorporert i ISM som atomer, støv eller muligens PAH (polyaromatiske hydrokarboner).^{52,54}

2.2.1 Kalde, tette mørke tåker - områder upåvirket av stjernedannelse

I de indre deler av de kalde, tette tåkene hvor interstellart støv skjerner for stråling utenfra og fra områder med stjernedannelse, er den gjennomsnittlige temperaturen 10 K og partikkeltettheten 10^{2-4} cm³.¹⁵ Disse områdene er dominert av gassfasekjemi. Den lave temperaturen og trykket i disse områdene begrenser hva slags reaksjoner som kan foregå. Reaksjonene må være binære i natur da kollisjoner foregår så sjelden.⁵⁵ Hastigheten til en binær reaksjon er uttrykt ved:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad 29$$

hvor $[A]$ og $[B]$ betegner konsentrasjonen av reaktant A og B , og k betegner hastighetskonstanten. Da konsentrasjonen er så lav i ISM, er reaksjonen avhengig av en stor hastighetskonstant, k , for at reaksjonen overhodet skal foregå under interstellare forhold. Ifølge Arrhenius ligning kan hastighetskonstanten uttrykkes:

$$k(T) = A(T)e^{\frac{-E_a}{k_b T}} \quad 30$$

hvor $A(T)$ er den pre-eksponensielle faktor som avhenger av antallet kollisjoner og fraksjonen av molekylene med riktig orientering for at reaksjonen skal gå, E_a er aktiveringsenergien og k_b er Boltzmanns konstant. Det kan ses at aktiveringsenergien må være veldig liten for at en reaksjon skal gå ved svært lav temperatur.

Reaksjoner mellom ioner og molekyler har vært tillagt en viktig rolle i interstellar kjemi selv om svært få fleratomige ioner er påvist i ISM. Dette er begrunnet med at disse reaksjonene ofte foregår uten aktiveringsenergi,^{56,55} og at hastighetskonstanten kan uttrykkes ved den pre-eksponentielle faktor, og beskrives ved Langevins formel:

$$k_{ion-mol} = 2\pi e \left(\frac{\alpha}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 31$$

hvor e er den elektroniske ladningen, α er polarisabiliteten og μ er den reduserte massen. Dette uttrykket for hastighetskonstanten impliserer at det sterke polarisasjons-induserte vekselvirkningspotensialet brukes til å overkomme aktiveringsenergien som er involvert, og at alle innfanginger fører til en reaksjon. Den typiske størrelsen for hastighetskonstanten, k , for ion-molekyl reaksjoner er av størrelsesorden $10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$,⁵⁴ og hastighetskonstanter av denne størrelsen regnes for å være rask nok for at reaksjoner kan gå i de molekylære tåkene. Det er utenfor rekkevidden til denne oppgaven å gå i dybden på kinetikken til reaksjonene i de molekylære tåker, da dette er et eget komplekst fagfelt. Ionisering induseres av kosmisk stråling.¹⁵ Molekylene tenkes å bli nøytrale igjen ved rekombinasjon av elektroner fra kosmisk stråling, og det er vist at rekombinasjonsreaksjoner vanligvis

er raske og fører til at molekylene dissosierer.⁵⁵ Det er nylig fremsatt at reaksjoner mellom umettede nøytrale forbindelser og radikaler eller reaksjoner mellom radikaler også kan ha en betydning i de kalde deler av ISM, fordi det er vist at også disse kan gå fort ved lav temperatur,⁵⁷ og fordi en stor andel av de påviste forbindelsene i ISM er radikaler eller umettede forbindelser. Reaksjoner på overflater av støv er ikke tidligere vært ansett for å være dominerende i disse områdene, fordi det ikke finnes noen mekanisme for desorpsjon av tyngre forbindelser tilbake til gassfasen igjen ved så lav temperatur.⁵⁸

2.2.2 Kalde, tette mørke tåker - hot cores

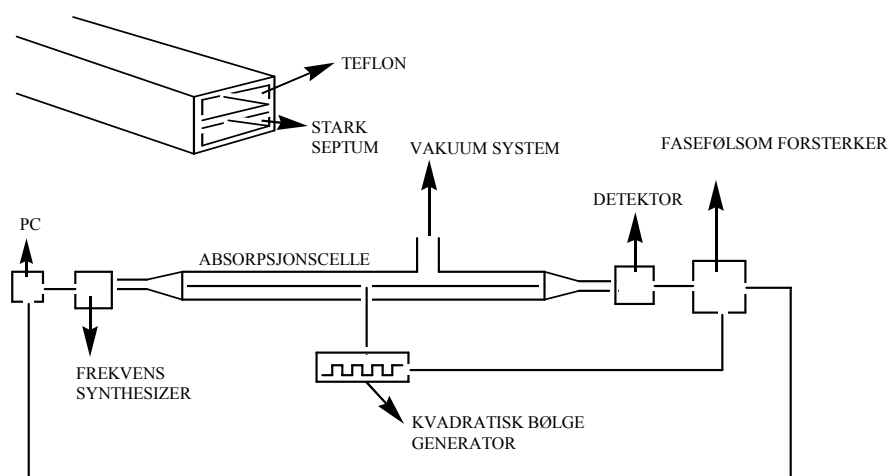
Hot cores er funnet i nærheten av nydannede massive stjerner og partikkeltettheten er $10^6/\text{cm}^3$ og temperaturen 100-300 K.^{14,15} Den molekylære komposisjonen er annerledes enn den som er observert i de kaldere deler av de mørke tåkene, blant annet er mange flere mettede forbindelser og de største molekylene observert her. Man antar at denne mer kompliserte kjemien er dannet ved katalyse på overflaten av støv i kalde deler av tåken før stjernen dannes, og at de så fordamper når stjernen dannes og temperaturen er steget.^{15,14} Dette medfører en mer kompleks kjemi, siden de fordampede molekylene som reagerer i gassfasen her, er dannet ved katalyse på overflate. En høyere temperatur og muligheten av katalyse medfører også at flere nøytral/nøytral molekyl reaksjoner kan gå.

3. Eksperimentelle og teoretiske metoder

3.1 Eksperimentelt

3.1.1 Instrumentering og tilordning av spektrene

Til opptak av spektre ble det benyttet et starkmodulert absorpsjonsspektrometer med fasefølsom detektering. En prinsippskisse av denne apparaturen er vist i figur 3.1. Instrumentet opererte i 7-62 GHz området av det elektromagnetiske spektrum og frekvensen til det modulerende elektriske feltet er 50 kHz.



Figur 3.1: Starkmodulert spektrometer med fasefølsom detektering

En detaljert beskrivelse av spektrometeret er gitt tidligere av Møllendal.⁵⁹ Det påsatte feltet fordeles jevnt i cellen ved stark-septumet (se figur 3.1) for å få et mest mulig homogent felt. Instrumentet kalibreres jevnlig mot OCS. Usikkerheten i målingene av frekvensene er 0.15 MHz. Spektrene blir registrert på en PC, og det benyttes programvare for å tilordne kvantetall til de observerte overgangene. I dette arbeidet blir overgangene tilordnet med programmet mx,⁶⁰ som tilordner linjene på grunnlag

av minste kvadraters metode. Det ble også utført radiofrekvens mikrobølge dobbelresonans (RFMWDR) til støtte for identifisering og tilordning av linjene.⁶¹

3.1.2 Utledning av eksperimentell struktur

De eksperimentelt utledede hovedtreghetsmomentene er nøyaktige, og er ofte gjengitt med så mange som seks eller syv signifikante sifre. Når molekylets struktur utledes fra rotasjonskonstantene blir den relativt mindre nøyaktig fordi det ofte er vanskelig å korrigere for nullpunktsvibrasjonene i molekylet.⁴⁵ For å korrigere for disse vibrasjonene opereres det med forskjellige definisjoner av struktur. I dette arbeidet brukes likevektsstrukturen, r_e , og substitusjonsstrukturen, r_s . Likevektsstrukturen er strukturen til et hypotetisk vibrasjonsløst molekyl, og tilnærminger til denne strukturen blir forutsagt i de kvantekjemiske beregningene. Substitusjonsstrukturen er basert på arbeidet til Kraitchmann,⁶² og utledet fra endringen i treghetsmomentet som følger av isotops substitusjonen av et atom i molekylet. Koordinatene til det isotops substituerte atomet er bestemt innenfor hovedtreghetsaksesystemet til det usubstituerte molekylet, og det er antatt at molekylet er stivt slik at bindingsavstandene og vinklene er uendret med isotops substitusjon. For en ikke-plan asymmetrisk rotor kan Kraitchmanns ligninger skrives

$$|\alpha_s| = \left(\frac{\Delta P_\alpha}{\mu} \right) \left\{ 1 + \frac{\Delta P_\beta}{(I_\alpha - I_\beta)} \right\} \left\{ 1 + \frac{\Delta P_\gamma}{(I_\alpha - I_\gamma)} \right\} \quad 32$$

hvor α_s er koordinaten til substituert atom i hovedtreghetsaksesystemet, $\Delta P_\alpha = -\Delta I_\alpha + \Delta I_\beta + \Delta I_\gamma$ og $\Delta I_\alpha = I'_\alpha - I_\alpha$. Syklisk permutasjon av α , β og γ over a, b og c gir koordinatene til atomet relativt til de forskjellige hovedtreghetsaksene. μ er den reduserte massen $\frac{M\Delta m}{(M+\Delta m)}$. Fortegnet til koordinaten må bestemmes fra andre kilder som for eksempel kvantekjemiske beregninger. Det er ikke nødvendig å substituere alle atomene i molekylet. Koordinater også kan bestemmes fra momentligningene (ligning 2 og 3 på s.15) til det usubstituerte molekylet og den første moment betingelse som er utledet fra definisjonen av tyngdepunktet når origo til koordinatsystemet er tyngdepunktet:

$$\sum_i m_i r_i = 0 \quad (r = x, y, z)$$

33

hvor m_i er massen til atom nummer i , og r_i er x, y eller z -koordinaten til dette atomet og i løper over alle atomene i molekylet. For en plan asymmetrisk rotor trenger bare $N-2$ atomer å substitueres. Påliteligheten og den fysiske meningen til substitusjonskoordinatene kan være vanskelig å tolke. Vanligvis ligger substitusjonsstrukturen midt i mellom likevektstrukturen og den effektive strukturen, r_0 , som er en struktur som er midlet over vibrasjonene i molekylet.⁴⁴ Når det gjelder påliteligheten er det vist at nullpunktseffekter har en tendens til å kanselleres når substitusjonsstrukturen er brukt.⁴⁴ Det er fremsatt av Costain at usikkerheten i substitusjonskoordinatene kan evalueres etter formelen:⁶³

$$\sigma(x) = \frac{K}{|x|}$$

34

hvor $\sigma(x)$ er usikkerheten i koordinaten, K er en empirisk parameter og $|x|$ er absoluttverdien til koordinaten. K ble senere evaluert av Van Eijk,⁶⁴ og det ble funnet at K er omvendt proporsjonal med massen, unntatt for nitrogen. Det kan også ses fra Costains ligning (ligning 34) at usikkerheten er omvendt proporsjonal med størrelsen til koordinatene. Det kan ikke forventes at Kraitchmanns ligninger kan brukes til en nøyaktig bestemmelse av molekylstrukturen når koordinatene er mindre enn rundt 0.15 Å.⁴⁴

3.1.3 Bestemmelse av eksperimentelt dipolmoment

Det eksperimentelle dipolmomentet bestemmes fra observasjon av starkeffekten. Det er vanskelig å måle det elektriske feltet nøyaktig på grunn av inhomogenitet av feltet i cellen. Derfor bestemmes den effektive feltstyrken i cellen ved kalibrering mot OCS, da denne forbindelsen har et kjent, svært nøyaktig målt dipolmoment. Ved kalibreringen benyttes relasjonen:

$$E = \varepsilon K$$

35

hvor E er den målte spenningen og ε er det elektriske feltet, og K er en konstant som bestemmes i kalibreringen. Ved bestemmelse av dipolmoment måles spenningen (E), frekvensskiftet ($\Delta\nu$) og feltet ε . Ligning 26 på s. 23 omskrevet gir følgende relasjon mellom dipolmoment og observerte data:

$$\frac{\Delta\nu K}{E} = (A_{J,\tau} + B_{J,\tau} M^2) \mu_g^2 \quad 36$$

hvor $\Delta\nu K/E$ er starkkoeffisientene som bestemmes spektroskopisk, $A_{J,\tau}$ og $B_{J,\tau}$ er de samme reduserte starkkoeffisientene som i ligning 26, og kvantetallene M tilordnes ved observasjon. Dipolmomentet μ_g^2 tilpasses så observerte og beregnede parametere ved lineær minste kvadraters metode.

3.1.4 Inertialdefekten

Inertialdefekten er et mål for avvik fra planhet for et plant molekyl, og er definert

$$\Delta = I_c^0 - I_a^0 - I_b^0 \quad 37$$

hvor I_c^0 er hovedtreghetsmomentene for grunntilstanden. Inertialdefekten er sterkt avhengig av vibrasjonene til molekylet. Det er vist av Laurie og Herschbach at i-planet vibrasjoner vanligvis gir positiv inertialdefekt og ut-av-planet vibrasjoner gir negativ inertialdefekt med en mindre tallverdi enn for i-planet vibrasjonene.⁶⁵ Det ble også vist i det samme arbeidet at med mindre molekyler har en eller flere ut-av-planet moder med lav frekvens, så er inertialdefekten for plane molekyler liten og positiv.

3.1.5 Vibrasjonssatellitter

Flere vibrasjonssatellitter kan observeres ved romtemperatur hvis vibrasjonsfrekvensen til den korresponderende vibrasjonen er forholdsvis lav. Forholdet mellom intensiteten til grunntilstandslinjen og intensiteten til vibrasjonssatellitten kan brukes til å regne ut vibrasjonsfrekvenser, fordi forholdet

mellom intensitetene (I_u/I_l) er lik forholdet mellom antallet molekyler i hvert energinivå (N_u/N_l). Boltzmannfordelingen gir at

$$\frac{N_u}{N_l} = e^{-\frac{h\nu_{ul}}{kT}} \quad 38$$

hvor N_u står for antallet partikler som befinner seg i det øverste energinivået, N_l antallet partikler i det laveste energinivået, h er Plancks konstant, k er Boltzmanns konstant, ν_{ul} er frekvensen som tilsvarener energiforskjellen mellom eksitert tilstand og grunntilstand. Ligning 38 omskrevet gir at vibrasjonsfrekvensene kan finnes ved

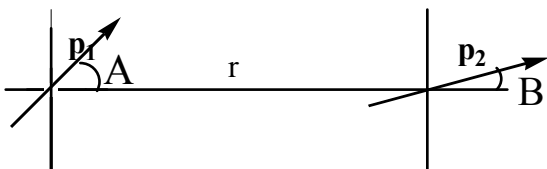
$$\nu(\text{cm}^{-1}) = -\ln\left(\frac{N_u}{N_l}\right) \frac{kT}{100hc} \quad 39$$

3.1.6 Vekselvirkningen mellom to dipoler

Den potensielle energien for vekselvirkningen mellom to dipoler som ligger i planet, og er orientert som vist i figur 3.2, kan beregnes med uttrykket:⁶⁶

$$U = \left[\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right] (\sin A \cdot \sin B - 2 \cos A \cdot \cos B) \quad 40$$

hvor p_1 og p_2 er dipoler, ϵ_0 er tomromspermittiviteten, r er lengden til en linje mellom dem, og A og B er vinklene fra dipolene til denne linjen.



Figur 3.2: Størrelser som beskriver energien til to dipoler i planet.

3.2 Kvantekjemiske metoder

3.2.1 Potensiell energiflate

Et postulat i kvantemekanikken sier at tilstanden til et system beskrives fullstendig ved bølgefunksjonen, Ψ , og at denne kan finnes ved å løse (når den potensielle energien er uavhengig av tiden) den tidsuavhengige Schrödingerligningen:

$$H\Psi = E\Psi \quad 41$$

hvor H er hamiltonoperatoren som har den totale energien (E) til systemet som egenverdi. Ved kvantekjemisk modellering er det den elektroniske bølgefunksjonen og den elektroniske energien som er interessant. Ved å anvende Born-Oppenheimer approksimasjonen,⁴⁶ kan elektronenes og kjernenes bevegelse separeres, og den elektroniske energien beregnes for fikserte kjerneposisjoner. Dette gir opphav til "potensielle energiflater" (heretter omtalt som PES), som er en mangedimensjonell flate definert av den elektroniske energien som funksjon av alle mulige kjernekoordinater. PES er av stor betydning i kvantekjemisk modellering, fordi alle kjemiske strukturer av interesse er å finne som stasjonære punkter på denne flaten. Likevektsstrukturer tilsvarer minima på flaten og overgangstilstander tilsvarer maksimumspunkter.

De forskjellige kvantekjemiske metodene har forskjellige tilnærminger til hamiltonoperatoren og forskjellige måter å løse den elektroniske Schrödingerligningen på, og det brukes forskjellige basissett som representerer tilnærminger til bølgefunksjonen. Det brukes forskjellige algoritmer for å finne stasjonære punkter på PES. I dette arbeidet brukes også IRC-metoden (*intrinsic reaction coordinate*) til å følge den bratteste gradienten fra en overgangstilstand for å se hvilke minima en overgangstilstand er forbundet med.⁶⁷

3.2.2 Basissett

Bølgefunksjonen i Schrödingerligningen (ligning 41) tilnærmes med basissett. I de basissettene som er brukt i denne oppgaven tilnærmes atomiske orbitaler ved lineærkombinasjoner av gaussiske funksjoner (dette kalles kontraksjon) som kan skrives på den generelle formen:⁶⁸

$$\phi(x, y, z; i, j, k) = Nx^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad 42$$

hvor α er orbital koeffisienten som bestemmer vidden til funksjonen. I dette arbeidet brukes split-valence basissett av Pople-type som angis på formen $k-nlmG(a,b)$ og Dunning's korrelasjonskonsistente basissett av typen aug-cc-pVXZ.⁶⁹ Dette er "split-valence" basissett hvor kjerneorbitalene beskrives med en kontrahert funksjon, og orbitalene i valensområdet beskrives av flere kontraherte funksjoner. I Pople-typen basissett angir k antallet gaussiske funksjoner som brukes i den kontraherte funksjonen som beskriver en atomorbital i kjerneregionen. Antallet bokstaver bak komma forteller hvor mange kontraherte funksjoner som benyttes til beskrivelsen av en atomorbital i valensregionen, og hver bokstav nlm etter bindestreken angir antallet gaussiske funksjoner som inngår i hver kontraherte funksjon. Bokstavene i parentes indikerer at basissettet er utvidet med polariserte funksjoner. Dette gjøres ved å addere funksjoner med ett kvantetall høyere angulær moment høyere enn valensorbitalene, og øker fleksibiliteten i basissettet. I Dunning's-korrelasjons-konsistente basissett står bokstavene V, X og Z for valens-X-zeta (ζ), hvor X i dette arbeidet er D (dobbel) eller T (trippel), og angir antallet kontraherte funksjoner som brukes til beskrivelsen av atomorbitalene i valensområdet.⁶⁹ Prefikset aug- betyr at basissettet er utvidet med diffuse funksjoner for å øke den romlige utstrekningen av funksjonene, og bokstaven p indikerer at valensorbitalene er polariserte. De to c'ene står for at settet er korrelasjons-konsistent, og dermed ekstra gunstig for metoder som forsøker å ivareta den elektroniske korrelasjonen. Valg av basissett må gjenspeile nivået til beregningsmetoden som benyttes. Kostnaden i CPU-tid øker eksponentielt med antallet basisfunksjoner som brukes, derfor må vanligvis kostnaden veies opp mot behovet for presisjon ved valg av basissett

3.2.3 Kvantekjemiske beregningsmetoder

I de forskjellige metodene benyttes det forskjellige tilnærminger til å finne den elektroniske energien i Schrödingerligningen (ligning 41), og i det følgende skal det oppsummeres svært kort hvordan de forskjellige metodene modellerer den elektroniske energien. Nøyaktigheten til de forskjellige metodene avhenger av systemet som modelleres, og av basissettene, og vil bli diskutert enten sammen ved resultatene (kapittel 4) eller i diskusjonen (kapittel 5).

Hartree-Fock (HF) - metoden er den mest grunnleggende og enkleste *ab initio* (ingen empiri) beregningsmetoden. Med denne metoden beregnes den elektroniske energien via en iterativ prosess. Denne prosessen medfører at en-elektronfunksjonene optimeres en etter en, samtidig som de andre elektronene behandles som et midlere felt. Metodens svakhet er at den ikke tar hensyn til de øyeblikkelige elektron-elektron vekselvirkningene, korrelasjonsenergien, som utgjør rundt en prosent av den elektroniske energien og er viktig for kjemiske egenskaper.⁶⁸ I B3LYP-metoden (Beckes tre-parameter hybrid exchange funksjonal) utgjør elektrontettheten fundamentet i stedet for bølgefunksjonen.⁷⁰ Den elektroniske energien beregnes som en funksjonal av tettheten, og antallet koordinater som energien avhenger av reduseres fra $3N$, hvor N er antallet atomer i modellsystemet til 3. Den benyttes forskjellige funksjonaler av tettheten, og B3LYP er den mest utprøvde. B3LYP-metoden er meget kostnadseffektiv og ivaretar noe av elektronkorrelasjonen.⁶⁸ I Møller-Plesset andre ordenspertubasjonsteori,⁷¹ MP2-metoden, brukes andre ordens pertubasjons-teori for å korrigere for elektronkorrelasjonen i HF-energien. Den første ordens energien er dermed HF-energien, og pertubasjonene er eksitasjonene fra HF-bølgefunksjonen. Gaussian 3, G3-metoden,⁷² er en metode som er optimalisert for å gi gode likevektsenergier for forbindelser som inneholder atomer fra første og andre periode. Metoden kombinerer forskjellige teoretiske metoder i trinn for å utnytte det beste ved metodene til en lavest mulig kostnad i CPU-tid.

4. Resultater

Resultatene er tredelt. Først presenteres resultatene som er viktige for å kunne diskutere struktur og relativ stabilitet til APN. I det neste underkapittelet presenteres de eksperimentelle resultatene som utgjør grunnlaget for en eventuell påvisning av APN i ISM, samt dipolmoment og de laveste fundamentale vibrasjonsfrekvensene. Til slutt presenteres mulige reaksjonsmekanismer til dannelsen av APN som er undersøkt ved kvantekjemiske beregninger.

4.1 Strukturell analyse av 3-amino-2-propennitril

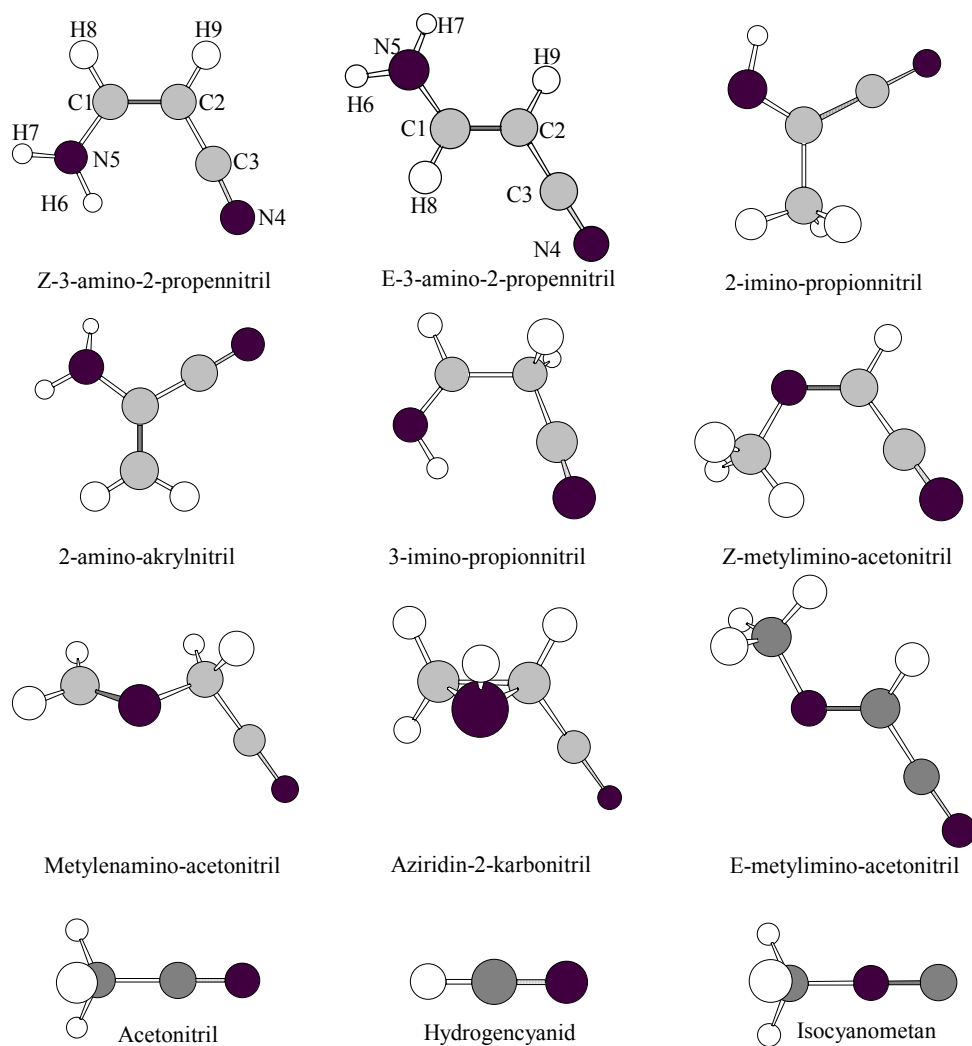
4.1.1 Termodynamisk analyse av reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen

Det er nødvendig å få generell innsikt i de energetiske forholdene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen og finne ut hvilke $C_3H_4N_2$ -isomere som kan forventes å bli observert i spektrene. Derfor ble den termodynamiske stabiliteten til de elleve mulige reaksjonsprodukter i denne reaksjonen som er foreslått av Eschenmoser undersøkt.⁴² Til dette ble G3-metoden benyttet, da den er optimalisert for å gi gode energier.⁷² Det er også et mål å finne gode likevektsstrukturer til de to stereoisomerene *Z*- og *E*-APN, og finne ”gode” rotasjonskonstanter som brukes ved tilordningen av spektrene. Til dette formålet er MP2/aug-cc-pVTZ benyttet siden det er vist at MP2-metoden med denne basisen gir gode likevektsstrukturer.⁷³ Alle beregninger i dette arbeidet er utført med programpakken Gaussian 03W (G03W).⁷⁴

Strukturene er optimert med ordinære konvergeringskriterier i G03W, og ingen symmetrirestriksjoner er påført, med mindre annet er bemerket. De termodynamiske størrelsene som er utregnet med MP2-metoden, er korrigert for harmoniske vibrasjonseffekter. For de to stereoisomerene av APN ble det utført undersøkelser på et lavere nivå (B3LYP/aug-cc-pVDZ) for å fastslå at minimumstrukturene tilsvarer et

globalt minima på den potensielle energiflaten. Dette ble gjort ved at strukturene ble optimert med aminogruppen vridd 90° ut av planet begge veier. Alle disse optimeringene førte til de samme plane strukturene. Det ble også utført "relaxed scan" (optimeringer hvor en eller flere variabler holdes fast i trinn, samtidig som resten av strukturen blir optimert i hvert trinn) av den indre rotasjonen til aminogruppen.

De relative energiene til reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen beregnet med G3 er vist i tabell 4.1, og de relative energiene beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ er vist i tabell 4.2. Likevektsstrukturene til alle reaksjonsproduktene er vist i figur 4.1.



Figur 4.1: Likevektsstrukturer til $C_3H_4N_2$ isomere forbindelser

Tabell 4.1: Entalpi (H , hartrees), gibbsenergi (G , hartrees), energi ved 0K ($E(0\text{ K})$, hartrees), nullpunktsenergi (ZPE , hartrees) og relativ fri energi (ΔG , kJ/mol) for reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniak og cyanoacetylen (G3; 1 atm, 298.15 K)

	H^*	G^*	$E(0\text{ K})^*$	ZPE	ΔG^{**}
Z-3-amino-2-propennitril	-226.040294	-226.074767	-226.046656	0.066051	0
E-3-amino-2-propennitril	-226.037132	-226.071576	-226.043617	0.065843	8.4
2-imino-propionnitril	-226.033912	-226.068566	-226.040276	0.065423	16.3
2-amino-akrylnitril	-226.030339	-226.064666	-226.036672	0.065591	26.5
3-imino-propionnitril	-226.030070	-226.064560	-226.036277	0.065985	26.8
Z-metylimino-acetonitril	-226.018937	-226.053701	-226.025313	0.065392	55.3
E-metylimino-acetonitril	-226.018618	-226.053137	-226.025069	0.065157	56.8
Metylenamino-acetonitril	-226.015183	-226.049736	-226.021395	0.065582	65.7
Aziridin-2-karbonnitril	-226.000735	-226.033734	-226.006356	0.067129	107.7
Hydrogencyanid + acetonitril	-226.027032	-226.077383	-226.035076	0.059729	-6.9
Hydrogencyanid + isocyanometan	-225.988118	-226.039936	-225.996403	0.059565	91.4

* De energetiske størrelsene er definert på følgende måte:⁷⁵

$$H = E + RT, \quad G = H - TS, \quad E = E_{\text{elektronisk}} + E_{\text{translasjon}} + E_{\text{rotasjon}} + E_{\text{vibrasjon}} + \underset{ZPE,}{E(0\text{ K})} = E_{\text{elektronisk}} + \underset{ZPE}{E(0\text{ K})} +$$

** Fri energi relativ til Z-APN, hvor den frie energien til Z-APN er satt til 0.

Tabell 4.2: Entalpi (H , hartrees), gibbsenergi (G , hartrees), energi ved 0K ($E(0\text{ K})$, hartrees), nullpunktsenergi (ZPE , hartrees) og relativ fri energi (ΔG , kJ/mol) for reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen (MP2/aug-cc-pVTZ; 1 atm, 298.15 K)

	H^*	G^*	$E(0\text{ K})^*$	ZPE	ΔG^{**}
<i>Z</i> -3-amino-2-propennitril	-225.70128	-225.735736	-225.707594	0.068277	0
<i>E</i> -3-amino-2-propennitril	-225.697295	-225.731708	-225.703745	0.068103	10.6
2-imino-propionnitril	-225.694229	-225.728875	-225.700570	0.067333	18.0
2-amino-akrylnitril	-225.690889	-225.725171	-225.697197	0.067459	27.7
3-imino-propionnitril	-225.690095	-225.724470	-225.696254	0.067802	29.6
<i>Z</i> -metylimino-acetonitril	-225.678194	-225.713046	-225.684584	0.067193	59.6
<i>E</i> -metylimino-acetonitril	-225.677451	-225.711983	-225.683887	0.066913	62.4
Metylenamino-acetonitril	-225.673954	-225.708556	-225.680154	0.067303	71.4
Aziridin-2-karbonnitril	-225.663933	-225.697011	-225.669569	0.069022	101.7
Hydrogencyanid + acetonitril	-225.688728	-225.739275	-225.696848	0.061081	-9.3
Hydrogencyanid + isocyanometan	-225.645316	-225.697235	-225.653627	0.061257	101.1

* De energetiske størrelsene er definert på følgende måte:⁷⁵

$$H = E + RT, \quad G = H - TS, \quad E = E_{\text{elektronisk}} + E_{\text{translasjon}} + E_{\text{rotasjon}} + E_{\text{vibrasjon}} + \underset{ZPE}{E(0\text{ K})} = E_{\text{elektronisk}} + \underset{ZPE}{E(0\text{ K})} +$$

** Fri energi relativ til *Z*-APN, hvor den frie energien til *Z*-APN er satt til 0.

4.1.2 Tilnærmet r_e struktur til *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril

Likevektsstrukturene til *Z*- og *E*-APN ble beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ. Ingen symmetrirestriksjoner ble påført, og strukturene konvergente til ordinære konvergenstkriterier i G03W. Disse strukturene er gitt i tabell 4.3.

Tabell 4.3: Bindingslengder (r , Å), bindingsvinkler (A , grader) og diedervinkler (D , grader) til tilnærmede likevektsstrukturer til *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril beregnet (MP2/aug-cc-pVTZ; 1 atm, 298.15 K)^{*}

	<i>Z</i> -APN	<i>E</i> -APN		<i>Z</i> -APN	<i>E</i> -APN
$r(C_1-C_2)$	1.3536	1.3496	$A(C_1N_5H_6)$	118.56	117.64
$r(C_2-C_3)$	1.4172	1.4184	$A(H_7N_5H_6)$	116.46	114.88
$r(C_3-N_4)$	1.1757	1.1744	$A(H_8C_1C_2)$	119.52	119.51
$r(C_1-N_5)$	1.3604	1.3675	$A(H_8C_1N_5)$	115.38	114.89
$r(N_5-H_6)$	1.0085	1.0042	$A(C_1C_2H_9)$	120.72	121.49
$r(N_5-H_7)$	1.003	1.0064	$A(H_9C_2C_3)$	120.01	117.75
$r(C_1-H_8)$	1.0816	1.0826	$D(H_8C_1C_2H_9)$	-0.587	-179.8
$r(C_2-H_9)$	1.0768	1.0817	$D(H_8C_1C_2C_3)$	179.6	-0.292
$r(H_6 - N_4)$	2.8992	-	$D(N_5C_1C_2H_9)$	176.9	-3.01
$A(C_1C_2C_3)$	119.27	120.75	$D(N_5C_1C_2C_3)$	-2.94	176.5
$A(C_2C_3N_4)$	175.32	179.15	$D(H_8C_1H_5H_7)$	-19.03	-167.8
$A(N_5C_1C_2)$	125.05	125.52	$D(H_8C_1N_5H_6)$	-170.9	-22.68
$A(C_1N_5H_7)$	119.03	118.22	$D(H_7N_5C_1C_2)$	163.4	15.32

^{*}For atomnummerering se figur 4.1 på s.37. Diedervinklene er definert slik at synperiplanare atomer har vinkelen 0 grader.

Gjennomsnittsavvik i bindingslengder for små molekyler med atomer fra andre periode beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ sammenlignet på eksperiment er 0.0058 Å og maksimumsavviket er 0.026 Å.⁷³ Avviket øker med antallet atomer involvert, slik at det prosentvise avviket i bindingsvinkler og diedervinkler blir høyere.

Ab initio beregning av plan c_s likevektsstruktur til Z-3-amino-2-propennitril

En geometrioptimering av den plane strukturen til Z-APN ble utført for å få dypere kunnskap om molekylets planhet og formen til potensialenergiflaten i området rundt inversjonen av aminogruppen. Dette ble gjort på nivået MP2/aug-cc-pVTZ, og strukturen var bundet til c_s symmetri. De viktigste resultatene fra denne optimeringen er gjengitt i tabell 4.4.

Tabell 4.4: Entalpi (H , hartrees), gibbsenergi (G , hartrees), relativ fri energi (ΔG , kJ/mol), laveste vibrasjonsfrekvens (cm^{-1}) og rotasjonskonstanter (A , B , C ; MHz) til plan c_s struktur til Z-APN (MP2/aug-cc-pVTZ; 1 atm, 298.15 K)

Energi	H	G	ΔG^1
	-225.702162	-225.736013	-0.7
Rotasjonskonstanter	A	B	C
	12463.14	3809.65	2917.77
Laveste vibrasjonsfrekvens	-243.0783		

1) ΔG relativ til likevektsstrukturen til Z-APN, hvor Z-APN er tilordnet den relative energien 0.

Strukturen er en overgangstilstand og normalmoden som korresponderer til den imaginære frekvensen er inversjonen av aminogruppen.

4.1.3 Substitusjons r_s struktur til Z-3-amino-2-propennitril

Den eksperimentelle substitusjonsstrukturen er utledet fra rotasjonskonstanter til isotopologer til Z-APN (tabell 4.12 på s. 56 og tabell 4.13 på s. 57) og Kraitichmanns ligninger (ligning 32 på s.29).⁶² For to ^{13}C isotopologer (C2 og C3, se figur 4.2 på s. 42 for nummerering) kunne ikke A -rotasjonskonstanten bestemmes. A -rotasjonskonstanten for disse to karbonatomene er utledet fra den observerte

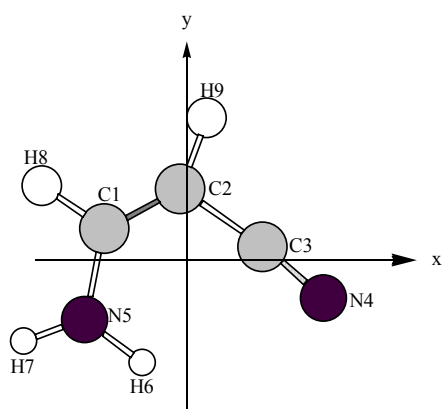
inertialdefekten og er gitt tabell 4.5. Den observerte inertial defekten er tatt til å være 0.1329 MHz, som er et gjennomsnitt av inertialdefektene for ^{15}N isotopologene og isotopologene med D bundet til karbonatomene på dobbeltbindingen.

Tabell 4.5: A -rotasjonskonstantene (A , MHz) til C2 og C3 utledet fra observert inertialdefekt*

	C2	C3
A	12269.57	12574.24

* Konversjonsfaktoren er 505379.1 MHz u m²

Substitusjonskoordinatene i hovedaksesystemet ble beregnet med programmet mb13a som løser Kraitchmanns ligninger og er gitt i tabell 4.6.⁶⁰ Usikkerhetene til disse koordinatene er utledet fra Costains ligning (formel 34 s.30),⁶³ med de empiriske parameterene bestemt av Van Eijk innsatt i denne ligningen.⁶⁴ Det ble ikke bestemt rotasjonskonstanter til det isotopsubstituerte karbonatomet C1 (figur 4.2). Derfor er substitusjonskoordinatene til dette atomet er utledet fra momentligningen (ligning 33 på s. 30). C -koordinatene til alle atomene er små og er satt til null i utledningen av de strukturelle størrelsene som er gjengitt i tabell 4.7. Usikkerheten denne antagelsen medfører er ikke tatt med i usikkerhetene som er oppgitt i tabellen. Figur 4.2 viser den eksperimentelle r_s strukturen i standardorienteringen med nummerering.



Figur 4.2: Substitusjonsstrukturen til Z -3-amino-2-propennitril i standardorienteringen med nummerering

Tabell 4.6: Hovedtreghetsaksesystem substitusjonskoordinater (r_s , Å) og ab initio standardorientering koordinater (r_e , Å) (MP2/aug-cc-pVTZ) til Z-3-amino-2-propennitril

	r_s			r_e		
	a	b	c	a	b	c
C1 ¹⁾	-1.23558(58)	0.4559(18)	0.2537(28)	-1.177203	0.467552	0.005040
C2	0.076(10)	1.02589(78)	0.045(17)	0.060869	1.014738	0.003309
C3	1.12875(71)	0.1813(44)	0.045(18)	1.194445	0.164136	0.000371
N4	2.02094(54)	0.5685(19)	0.054(20)	2.074234	-0.615789	0.003660
N5	1.50875(73)	0.8880(12)	0.060(18)	-1.442283	-0.865533	-0.052962
H6	0.6616(47)	1.5318(20)	0.098(32)	-0.681171	-1.514435	0.076100
H7	2.4171(13)	1.2188(25)	0.153(20)	-2.355801	-1.191635	0.202399
H8	2.1465(14)	1.08882(29)	0.045(68)	-2.045116	1.112954	0.013508
H9	0.291(11)	2.0833(15)	0.063(49)	0.189757	2.083807	0.000788

1) Til utledningen av r_s koordinatene for alle atomer ble standardmasser relativ masse for isotoper fra NIST benyttet.⁷⁶

Tabell 4.7: Substitusjons- og likevekts (MP2/aug-cc-pVTZ) bindingslengder (r , Å), bindingsvinkler (A, grader) og diedervinkler (D, grader) for Z-3-amino-2-propennitril, samt avvik mellom disse verdiene (r_s-r_e)

	r_s	r_e	r_s-r_e		r_s	r_e	r_s-r_e
r(C ₁ -C ₂)	1.2917	1.3536	0.06	A(C ₁ N ₅ H ₇)	121.51	119.03	-2.48
r(C ₂ -C ₃)	1.4717	1.4172	-0.06	A(H ₇ N ₅ H ₆)	122.75	116.46	-6.29
r(C ₃ -N ₄)	1.1654	1.1757	0.01	A(H ₈ C ₁ C ₂)	119.05	119.52	0.47
r(C ₁ -N ₅)	1.3714	1.3604	-0.01	A(H ₈ C ₁ N ₅)	113.27	115.39	2.11
r(N ₅ -H ₆)	1.0640	1.0085	-0.06	A(C ₁ C ₂ H ₉)	135.37	120.72	-14.7
r(N ₅ -H ₇)	0.9667	1.0030	0.04	A(H ₉ C ₂ C ₃)	105.83	120.01	14.2
r(C ₁ -H ₈)	1.1088	1.0816	-0.03	D(H ₈ C ₁ C ₂ H ₉)*	0.0	-0.59	-0.59
r(C ₂ -H ₉)	1.1196	1.0768	-0.04	D(H ₈ C ₁ C ₂ C ₃)	180.0	179.62	-0.38
r(H ₆ -N ₄)	2.8503	2.8992	0.05	D(N ₅ C ₁ C ₂ H ₉)	180.0	176.85	-3.15
r(H ₆ - π)	2.6063	2.6510	0.04	D(N ₅ C ₁ C ₂ C ₃)	0.0	-2.94	-2.94
A(C ₁ C ₂ C ₃)	118.80	119.27	0.48	D(H ₈ C ₁ H ₅ H ₇)	0.0	-19.03	-19.0
A(C ₂ C ₃ N ₄)	174.98	175.32	0.34	D(H ₈ C ₁ N ₅ H ₆)	180.0	-170.93	-9.07
A(N ₅ C ₁ C ₂)	127.67	125.05	-2.62	D(H ₇ N ₅ C ₁ C ₂)	180.0	163.44	-16.6
A(C ₁ N ₅ H ₆)	115.76	118.56	2.81				

*Diedervinklene er definert slik at syn-periplanare atomer har vinkelen 0 grader.

4.1.4 Mulliken ladningsfordeling til Z- og E-3-amino-2-propennitril

Ved mullikenladningsfordeling blir elektronene fordelt mellom atomene ut fra hvordan de atomiske orbitalene bidrar til den totale bølgefunksjonen. Det har vist seg at Mullikenladninger gir best resultater når de er beregnet med små basissett.⁶⁸ Derfor er disse ladningene beregnet med HF/3-21G på strukturene som tidligere er optimert med MP2/aug-cc-pVTZ. Disse resultatene er gjengitt i tabell 4.8.

Tabell 4.8: Mulliken ladning (q , e^a) til Z- og E-3-amino-2-propennitril (MP2/aug-cc-pVTZ//HF/3-21G), og sammenligning av ladning på Z- og E-APN ($q_Z - q_E$)

	q	q	$q_Z - q_E$
	Z-APN	E-APN	
C1	0.22	0.20	0.02
C2	-0.34	-0.31	-0.03
C3	0.29	0.28	0.01
N4	-0.54	-0.54	-0.00
N5	-0.89	-0.87	-0.02
H6	0.37	0.35	0.02
H7	0.35	0.35	0.00
H8	0.27	0.28	-0.01
H9	0.27	0.26	0.01

^a) elementary charge: $e = 1.60217653(14) \cdot 10^{-19}$ C

Ved Mulliken ladningsfordeling fordeles elektronene etter hvor mye hver atomorbital tilfører den totale bølgefunksjonen, og dette kan gi uforutsigbare resultater. Allikevel anses det at disse ladningene kan brukes til å sammenligne ladninger på lignende forbindelser når de er beregnet med lite basissett.⁶⁸

4.1.5 Rotasjonsbarrierene til *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril

Rotasjon rundt den sentrale C=C dobbeltbindingen

Rotasjonen rundt dobbeltbindingen ble undersøkt ved at et ”relaxed scan” ble utført på nivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Dette ble gjort ved at diedervinkelen til atomene $H_8C_1C_2C_3$ (se figur 4.1 på s. 37 for nummerering) til *E*-isomeren ble variert til og holdt fast i trinn på 20 grader, samtidig som resten av strukturen ble optimert i hvert trinn. Videre ble strukturene med høyest energi fra dette scannet, sammen med minimumsstrukturene med dobbeltbindingen rotert 90 grader begge veier optimert til maksimum for begge isomerene på nivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Rotasjonsbarrieren om den sentrale C=C dobbeltbindingen ble beregnet med G3 hvor maksimumsstrukturen med lavest energi ble tatt for å være rotasjonsovergangstilstanden, og er gjengitt i tabell 4.9.

Tabell 4.9: Gibbsenergi for likevekstsstruktur ($G(\text{min})$, hartrees) og rotasjonsovergangstilstand ($G(\text{maks})$, hartrees) og rotasjonsbarriere ($\Delta^\ddagger G$, kJ/mol) for *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril om den sentrale C=C dobbeltbindingen (G3; 1 atm, 298.15 K)

	$G(\text{min})$	$G(\text{maks})$	$\Delta^\ddagger G (G(\text{maks}) - G(\text{min}))$
<i>E</i> -APN	-226.071576	-225.990975	211.62
<i>Z</i> -APN	-226.074767	-225.990975	219.00

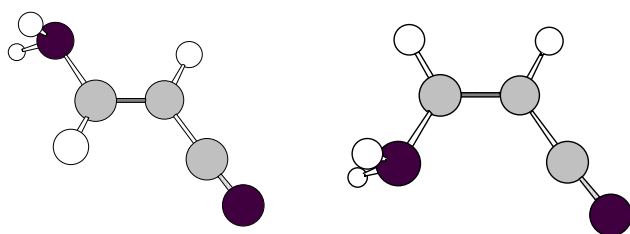
Indre rotasjon av aminogruppen

Den indre rotasjonen av aminogruppen ble først undersøkt med ”relaxed scans”. Disse ble utført ved at diedervinklen til atomene $H_8C_1N_5H_6$ til begge isomerene ble variert til og holdt fast i trinn på 20 grader samtidig som resten av strukturen ble optimert i hvert trinn. Overgangstilstanden for den indre rotasjonen for begge isomerene ble så identifisert ved at strukturene med høyest energi fra scannene sammen med minimumsstrukturene med aminogruppen vridd 90 grader ut av planet ble optimert til maksimum på teorinivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Rotasjonsbarrieren ble så beregnet med G3-teori ved at overgangstilstanden med den laveste energien ble

tatt for å være rotasjonsovergangstilstanden, og er gjengitt i tabell 4.10. Rotasjons-
overgangstilstandene for indre rotasjon for begge isomerene er vist i figur 4.3.

Tabell 4.10: Gibbsenergi for likevektsstruktur ($G(\text{min})$, hartrees) og rotasjonsovergangstilstand ($G(\text{maks})_s$, hartrees) og rotasjonsbarriere ($\Delta^\ddagger G$, kJ/mol) for indre rotasjon av aminogruppen (G3; 1 atm, 298.15 K)

	$G(\text{min})$	$G(\text{maks})$	$\Delta^\ddagger G$ ($G(\text{maks})-G(\text{min})$)
<i>E</i> -APN	-226.071576	-226.058744	33.690
<i>Z</i> -APN	-226.074767	-226.057435	45.505



Figur 4.3: Overgangstilstander for indre rotasjon i *E*- og *Z*-3-amino-2-propennitril

Fra figur 4.3 kan det ses at det er energetisk mest gunstig å rotere i anti-posisjon for begge isomerene.

4.2 Spektroskopiske konstanter, dipolmoment og vibrasjonsfrekvenser til *Z*-3-amino-2-propennitril

Resultatene som er gjengitt i dette kapittelet er utledet fra spektroskopiske studier, og teoretiske resultater er inkludert for sammenligning. Det ble tatt opp spektre av prøver som besto av en blanding av *Z*- og *E*-APN, og av prøver som inneholdt isotopologer av disse to isomere forbindelsene. Alle prøvene ble syntetisert av Guilleminⁱ. Prøvene som inneholdt blandingen av *Z*- og *E*-APN ble laget ved å

ⁱ Laboratory de Synthèses et Activations de Biomolécules, Institut de Chimie de Rennes, Frankrike.

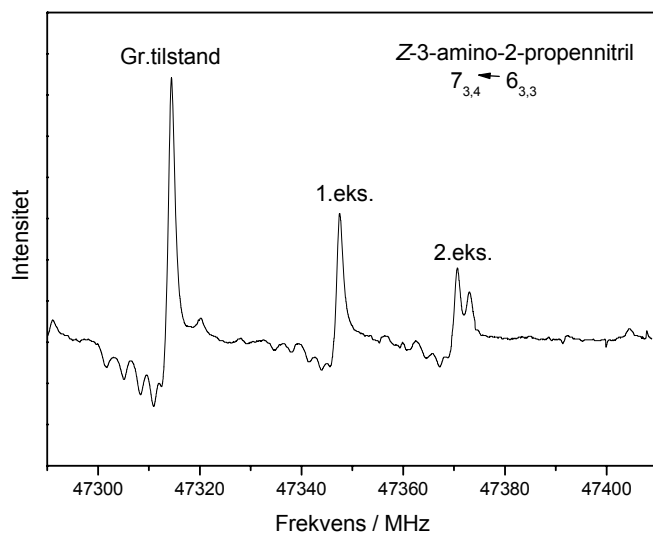
blande like mengder ammoniakk (NH_3) og cyanoacetylen (HCCCN) i vakuum og la det reagere i en dag ved romtemperatur. Forholdet mellom de to isomerene var 1:1 før de ble destillert ved $\sim 100^\circ\text{C}$, og 95:5 etter destillering. En mer detaljert beskrivelse av syntesen er gitt i artikkelen av Benidar *et al.*⁵ Syntesen av isotopologene er beskrevet i artikkelen av Askeland *et al* som er lagt ved i vedlegget.¹⁰ Det er kjent at *Z*- og *E*-APN har lett for å polymerisere, så prøvene var løst i løsningsmidlet diklormetan (CH_2Cl_2) og oppbevart ved temperaturer under -30°C . Diklormetan har et sterkt spekter og det var nødvendig å fjerne dette fullstendig fra prøvene før spektrene til APN kunne registreres. Det ble forsøkt å fjerne løsningsmidlet på en skånsom måte ved å destillere prøvene i vakuum ved -30°C og ved romtemperatur, men det viste seg å være nødvendig å destillere prøven under forholdsvis sterk varme. Til dette formålet ble det brukt en varmekanon til å varme den nederste delen av reagensrøret som prøven var i, samtidig som en ring av tørris var plassert rundt den øverste delen av røret. Det er antatt at ved denne destillasjonen vil polymeriseringsproduktene forbli i reagensrøret på grunn av sitt manglende damptrykk, at APN vil fordampe og så kondensere når det passerer det kalde området og dermed også bli i reagensrøret og at de mest flyktige forbindelsene som diklormetan vil fordampe fra systemet. Under denne destillasjonen skiftet forbindelsen farge fra lys gulbrun til å blir mer dyp rød, og dette er antatt å skyldes polymerisasjon og muligens noe dekomposisjon. Til tross for dette viste metoden seg å være vellykket, spektret til løsningsmidlet kunne nesten ikke observeres og det ble mulig å registrere spektrene til APN.

Etter at prøvene var benyttet en stund skiftet de farge til å bli dypere rød, og denne mørkere og mer viskøse fasen ble også observert på veggene i cellen. Det ble også observert at trykket i cellen avtok de første timene etter at cellen ble fylt, og at trykket deretter steg igjen de neste timene. På grunn av dette ble cellen fylt med ny gass hver 3-4 time. Det er antatt at nedgangen i trykk skyldtes polymerisering og/eller absorpsjon av gassfasen på celleveggen. Økningen i trykket som fulgte etterpå kan forklares ved at forurensning begynte å lekke inn fra utenfor cellen, at forbindelsene som var absorbert på celleveggen desorberte og/eller at APN dekomponerte. APN

har to ^{15}N med spinn kvantetall 1, og dette gir en hyperfin struktur som ikke er oppløst i spektrometret som er brukt i dette arbeidet. Dette medførte at noen av linjene ble asymmetrisk deformert og at målingen av frekvensen til disse linjene fikk en øket usikkerhet. Det ble også observert at en del overganger med samme J og K_{-1} ikke var oppløst, og at enkelte linjer fra vibrasjonssatellitter var delvis sammenfallende med grunntilstandslinjen og ikke oppløst. Alle spektrene ble tatt opp ved romtemperatur, og trykket i cellen var holdt rundt 5 Pa.

4.2.1 Rotasjonskonstanter og sentrifugalstrekningskonstanter

Mikrobølgespektret til prøven med Z/E forholdet høyere enn 95:5 ble tatt opp i hele området fra 7 til 62 GHz ved ca 1100 V/cm, og noen områder med høy K_{-1} ble i tillegg tatt opp ved ca 65 V/cm. E -isomeren kunne ikke observeres i spektret. Et R -gren a -type spekter av Z -APN ble observert, og spektret til grunntilstanden og tre vibrasjonelt eksiterte tilstander ble tilordnet og er gitt i tabell 4.11.



Figur 4.4: Spektret til overgangen $7_{3,4} \leftarrow 6_{3,3}$ for grunntilstanden og to vibrasjonssatellitter til Z -3-amino-2-propennitril

Tabell 4.11: Rotasjonskonstanter (MHz)^{a)}, kvartiske sentrifugalstrekningskonstanter (kHz)^{a)} og interialdefekt (Δ , 10^{-20} u m²) til grunntilstanden og tre vibrasjonseksiterte tilstander til Z-3-amino-2-propennitri^{*}

	Z-APN	Z-APN _(1*)	Z-APN _(2*)	Z-APN _(1**)	Z-APN _{(eq)^{e)}}
A	12583.57(32)	12642.20(40)	12578.04(45)	12700.69(60)	12475.09
B	3766.077(14)	3771.074(20)	3752.741(21)	3774.936(24)	3792.46
C	2896.433(13)	2895.406(21)	2891.413(23)	2894.348(28)	2911.02
Δ_J	4.293(33)	4.213(44)	4.150(52)	4.254(52)	5.030
Δ_{JK}	-30.393(78)	-29.80(10)	-29.52(11)	-28.67(11)	101.6
Δ_K ^{b)}	0	0	0	0	-36.71
δ_J	1.237(56)	1.449(93)	1.53(10)	0.858(77)	1.667
δ_K ^{b)}	0	0	0	0	8.229
κ	-0.82	-0.82	-0.82	-0.82	
Δ	0.1290(20)	0.5550(28)	-0.0626(31)	0.9310(41)	
Antall linjer ^{c)}	72	61	60	51	
RMS	0.140	0.166	0.187	0.196	
max J ^{d)}	8	8	8	9	

*Alle tilpasninger er vist i vedlegget. a) A reduksjon, J' representasjon.⁷⁷ b) Disse konstantene kunne ikke tilordnes, og ble holdt fast på verdien 0. c) Antall linjer som er med i tilordningen. d) Største J -kvantetall som er med i tilordning. e) Ab initio MP2/aug-cc-pVTZ likevektstruktur

Det kan ses fra tabell 4.11 at inertialdefekten øker for hver satellitt for Z -APN, Z -APN_{1*} og Z -APN_{1**}, og at A - og B -rotasjonskonstantene for disse øker proporsjonalt for hver tilstand. Det kan dermed se ut som disse tilstandene er eksiterte tilstander av samme i -planet-bøyebevegelse. Den negative inertia-defekten til den siste satellitten tyder på at den er den første eksiterte tilstanden til den laveste ut-av-planet-bevegelsen. Da det er så liten nedgang i rotasjonskonstantene for denne bevegelsen, er det ikke store bevegelser involvert i vibrasjonen. Denne bevegelsen kan for eksempel være en ut-av-planet strekk av et hydrogenatom på aminogruppen. Disse bevegelsene er konsistente med ab initio vibrasjonsfrekvensene som er gjengitt i tabell 4.15.

4.2.2 Rotasjonskonstanter og sentrifugalstrekningskonstanter til isotopologer

Spektrene til de fire isotopologene Z -3-amino-3-deuterio-2-propennitril ($H_2NCD=CHCN$), Z -3-amino-2-deuterio-2-propennitril ($H_2NCH=CDCN$), Z -3-amino-¹⁵N-2-propennitril ($H_2^{15}NCH=CHCN$) og Z -3-amino-2-propennitril-¹⁵N ($H_2NCH=CHC^{15}N$) tilordnet. Prøvene inneholdt isotopologer av både Z - og E -isomeren, og mengden av isotopolog av Z -isomer i hver prøve ble relativt lav etter destillasjon. Spektrene ble derfor bare tatt opp på frekvenser hvor linjene var sterkest. De spektroskopiske konstantene til disse isotopologene er vist i tabell 4.12.

For å utlede en komplett substitusjonsstruktur til en plan asymmetrisk rotor er det nødvendig å substituere N -2 atomer i molekylet.⁴⁴ Det ble derfor forsøkt å tilordne spektrene til naturlig forekommende ¹³C, men linjene var for svake til at de kunne tilordnes. Spektrene av to av disse ¹³C-isotopologene ble tilordnet med høy-oppløselig MW Fourier Transform spektroskopi av Therese Huet,⁷⁸ og er gjengitt i tabell 4.13. Spektrene til de to isotopologene med deuterium på aminogruppen ble tilordnet av H. Møllendal og er gjengitt i den samme tabell 4.13.⁷⁹

Tabell 4.12: Rotasjonskonstanter (MHz)^{a)}, kvartiske sentrifugalstrekningskonstanter (kHz)^{a)} og interialdefekt (Δ , 10^{-20} u m²) til isotopologe forbindelser av Z-3-amino-2-propennitril^{*}

	H ₂ NCD=CHCN	H ₂ NCH=CDCN	H ₂ ¹⁵ NCH=CHCN	H ₂ NCH=CHC ¹⁵ N
A	12241.88(43)	11367.76(42)	12352.74(38)	12490.05(38)
B	3640.595(18)	3763.699(24)	3704.154(20)	3656.830(16)
C	2804.146(17)	2825.391(20)	2847.464(20)	2826.529(14)
Δ_J	3.544(43)	4.007(67)	4.319(43)	4.073(40)
Δ_{JK}	-23.308(89)	-27.538(98)	-30.533(80)	-28.934(77)
Δ_K ^{b)}	0	0	0	0
δ_J	1.099(52)	1.375(66)	1.421(75)	1.352(47)
δ_K ^{b)}	0	0	0	0
κ	-0.82	-0.78	-0.82	-0.83
Δ	0.1252(29)	0.1360(33)	0.1358(30)	0.1345(24)
Innehold i prøve før destillasjon	90%, hovedsakelig Z-isomer	80%, 50/50 Z/E	10%, hovedsakelig Z	Ikke oppgitt
Antall linjer ^{c)}	47	37	50	46
J ^{d)}	9	9	8	8
RMS (MHz)	0.162	0.1723	0.146	0.1302

* Tilordningene er vist i vedlegget. a) A reduksjon, I representasjon.⁷⁷ b) Ikke tilordnet, holdt fast på 0. c) Antall linjer brukt i tilordningen. d) Største J -kvantetall som er med i tilordningen.

Tabell 4.13: Rotasjonskonstanter (MHz)^{a)}, kvartiske sentrifugalstrekningskonstanter (kHz)^{a)} og interialdefekt (Δ , 10^{-20} u m²) til isotopologe forbindelser av Z-3-amino-2-propennitril

	DHNCH=CHCN ^{e)}	DHNCH=CHCN ^{f)}	H ₂ NCH=13CHCN ^{g)}	H ₂ NCH=CH13CN ^{g)}
A	11894.99(20)	12157.25(24)		
B	3753.381(13)	3607.428(13)	3766.294(4)	3731.456(5)
C	2851.314(13)	2780.622(12)	2879.534(3)	2875.360(3)
Δ_J	4.539(18)	4.202(17)		
Δ_{JK}	-27.667(28)	-32.192(28)		
Δ_K ^{b)}				
δ_J	1.468(28)	1.372(22)		
δ_K ^{b)}				
κ	-0.80	-0.82		
Δ	0.1112(19)	0.0862(19)		
Antall linjer ^{c)}	72	72		
RMS	0.1341	0.1381		

a) *A* reduksjon, *I'* representasjon.⁷⁷ b) Disse konstantene kunne ikke tilordnes. c) Antall linjer som er med i tilordningen. d) Maksimum J-quantetall. e) D-N-C=C i synperiplanar posisjon. Tilordnet av H. Møllendal f) D-N-C=C i antiperiplanar posisjon. Tilordnet av H. Møllendal. g) Tilordnet av T. Huet.

4.2.3 Vibrasjonsfrekvenser

Molekylets vibrasjonsfrekvenser kan utledes fra ligning 39 (s.32). Det er antatt at dipolmomentet er likt i grunntilstanden og i den eksiterte tilstanden. Det er stor spredning i observert intensitet, derfor er gjennomsnittet for forholdet mellom intensiteten til den vibrasjonseksiterte tilstanden og grunntilstanden utregnet for syv overganger og brukt i utledningen. Intensitetene er gjengitt i tabell 4.14.

Tabell 4.14: Observert intensitet til grunntilstand ($I_{gr.}$) og til eksiterte vibrasjonstilstander ($I_{i-plan*}$, $I_{ut-av-plan}$, $I_{i-plan**}$), og forholdet mellom intensiteten til eksitert tilstand og grunntilstanden ($I_{vib.ex} / I_{gr.}$) for syv overganger, samt gjennomsnittet av disse.

Overgang	$I_{gr.}$	I_{i-plan}	$I_{i-plan}/I_{gr.}$	$I_{ut-av-plan}$	$I_{ut-av-plan}/I_{gr.}$	$I_{i-plan*}$	$I_{i-plan*}/I_{gr.}$
$6_{1,5} \leftarrow 5_{1,4}$	7.6	3.4	0.44	3.2	0.42	2.5	0.33
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	11.1	4.6	0.41	2.9	0.26	2.6	0.23
$5_{2,3} \leftarrow 4_{2,2}$	13.1	5.6	0.42	4.5	0.34	3.0	0.23
$6_{2,4} \leftarrow 5_{2,3}$	11.6	6.6	0.56	5.2	0.45	3.5	0.30
$7_{2,6} \leftarrow 6_{2,5}$	12.0	9.4	0.78	4.8	0.40	4.4	0.37
$8_{2,7} \leftarrow 7_{2,6}$	11.5	4.6	0.40	5.0	0.43	3.0	0.26
$9_{2,8} \leftarrow 8_{2,7}$	12.4	7.3	0.59	4.4	0.35	4.9	0.40
Gjennomsnitt			0.51		0.37		0.29

De utledede vibrasjonsfrekvensene er gitt i tabell 4.15 sammen med de to laveste fundamentale vibrasjonsfrekvensene beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ og B3LYP/6-311G(d,p). Usikkerheten i vibrasjonsfrekvensene utledet fra mikrobølgeintensiteter er forventet å være rundt 10-20%.⁴⁴ Middellavviket i vibrasjonsfrekvenser beregnet med B3LYP/6-311G(d,p) på G2-testsettet er 31 cm^{-1} .⁶⁸ Det ble ikke funnet noen data på den antatte usikkerheten i vibrasjonsfrekvenser beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ.

Tabell 4.15: Vibrasjonsfrekvenser (cm^{-1}) til Z-3-amino-2-propennitril bestemt fra observerte mikrobølgeintensiteter (MW intensitet) sammenlignet med frekvenser fremkommet fra ab initio beregninger (B3LYP/6-311G(d,p) og MP2/aug-cc-pVTZ)

	MW intensitet ¹⁾	B3LYP/6-311G(d,p)	MP2/aug-cc-pVTZ
ν_1	140 ^{a)}	141 ^{c)}	131.4 ^{c)}
ν_2	207 ^{b)}	203 ^{d)}	269.6 ^{d)}

1) Dette arbeidet. 2) Benidar *et al.*⁵ a) Den laveste i-planet bøyebevegelse b) Den laveste ut-av-planet bøyebevegelsen. c) I-planet bøyebevegelse av skjelett. d) Ut-av-planet bøyebevegelse av hydrogenatomer.

4.2.4 Vibrasjons-rotasjonskonstanter

Hvis den laveste i-planet bøyebevegelsen (tilstand 1* i tabell 4.11) er eksitert, og alle andre de vibrasjonsmodene er i grunntilstanden, kan det ses fra ligning 24 på side 22 at vibrasjons-rotasjonskonstanten kan regnes ut etter uttrykket:

$$B_\nu - B_0 = \alpha_\nu^B$$

hvor B_ν er rotasjonskonstanten til den første eksiterte vibrasjonstilstanden i tilstand ν , og B_0 er rotasjonskonstanten til vibrasjonsgrunntilstanden. De teoretiske vibrasjons-rotasjonskonstantene er regnet ut etter anharmonisk vibrasjon-rotasjonsanalyse på nivået MP2/6-31+G(d,p), og er gjengitt i tabell 4.16.

Tabell 4.16: Vibrasjon-rotasjonskonstanter til Z-APN (α , MHz) beregnet fra observasjon av vibrasjonssatellitt og med MP2/6-31+G(d,p)

	$\alpha_{I^*}^A$	$\alpha_{I^*}^B$	$\alpha_{I^*}^C$
Eksperiment	58.6	5.00	-1.03
MP2/6-31+G(d,p)	-1.80	9.89	4.20
Relativt avvik (%) ^{a)}	103	97.8	508

a) $\frac{|eksp.-teor.}|}{|eksp.}| \cdot 100$

Det kan ses fra tabell 4.16 at det er store avvik mellom de eksperimentelt utledede og beregnede vibrasjons-rotasjonskonstantene. For vekselvirkningen mellom rotasjonen om C -aksen og den laveste i -planet bøyebewegelsen er det relative avviket over 500 %. Det er kjent at det er vanskelig å beregne gode vibrasjons-rotasjonskonstanter.⁸⁰ Dette skyldes hovedsakelig svakheter i bølgefunksjonen som forplanter seg ved derivering.

4.2.5 Dipolmoment

Dipolmomentet er bestemt fra observert starkeffekt og ligning 36 (s. 31). Konstanten K er bestemt til å være 0.196 etter kalibrering. Det er antatt at usikkerhetene i målingene av starkkoeffisientene er 2%. De observerte starkkoeffisienter er gitt i tabell 4.17 sammen med starkkoeffisientene som er bestemt ved andre ordens pertubasjonsteori.

Tabell 4.17: Starkkoeffisienter ($\Delta\nu K/E$, $(A+BM^2)$; 10^{-6} MHz V^{-2} cm^2) utledet fra observasjon av starkeffekt og fra pertubasjonsteori

Overgang	$ M $	$\Delta\nu K/E$	$(A+BM^2)$	Relativt avvik (%) [*]
		Empirisk	Beregnet	
$3_{0,3} \leftarrow 2_{0,2}$	1	-5.54(11)	-6.35	14
$3_{1,3} \leftarrow 2_{1,2}$	1	69.1(1.4)	59.6	14
$4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$	1	-5.65(11)	-5.11	10
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	0	-2.536(51)	-2.477	2.3
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	1	-5.88(11)	-6.59	12
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	2	-20.13(40)	-18.93	6.0
$5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$	1	-3.731(75)	-3.342	10
$5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$	3	5.38(10)	5.65	5.0
$5_{1,4} \leftarrow 4_{1,3}$	0	-3.956(80)	-3.813	3.8

* $\frac{|eksp.-teor. |}{|eksp. |} \cdot 100$

Dipolmomentet blir så beregnet ved lineær tilpasning til de observerte parametrene etter ligning 36 (s.31). A og B er utregnet fra pertubasjonsteori, og kvantetallet M tilordnes ved observasjon og $\Delta\nu$ og E målt. Det er antatt at molekylet er plant, og sterk koeffisientene er vektet med at de er målt med to prosent usikkerhet. Eksperimentelt utledet dipolmoment er gitt i tabell 4.18 sammen med dipolmomentet som er beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ til den tilnærmede likevektsstrukturen til Z-APN.

Tabell 4.18: Total dipolmoment og komponentene av dipolmoment langs hovedtreghetsaksene ($\mu_{a,b,c}$, μ_{tot} ; Debye) utledet fra observerte sterkoeffisienter og fra ab initio beregning (MP2/aug-cc-pVTZ)^{a)}

	Eksperiment	Ab initio	Rel. Avvik (%) ^{b)}
μ_a	4.831(98)	-5.3493	11
μ_b	0.805(59)	1.0129	26
μ_c	0	0.5780	-
μ_{tot}	4.90(10)	5.4750	12

^{a)} 1Debye = 3.33564×10^{-30} C m. ^{b)} $\frac{|eksp.-teor.}|}{|eksp.}| \cdot 100$

Et relativt avvik mellom eksperimentelt og teoretisk dipolmoment på 12 % er forventet, og skyldes at bølgefunksjonen ikke er direkte optimalisert for gode ladningsfordelinger. I tillegg er det en større feil i det eksperimentelle dipolmomentet enn det som er oppgitt, som er forårsaket av antagelsen om at molekylet er plant.

4.2.6 Observasjon av forurensning og andre reaksjonsprodukter

Spektrene er tatt opp fra forskjellige prøver, men ingen signifikante forskjeller er observert i disse spektrene. Spektrene som ble registret i perioden 15.02-15.04 2004 ble registrert på prøver som er destillert under vakuum ved romtemperatur. Spektrene

som er registrert i periodene 28.10-02.11 2004 og 15.12.04-17.12.04 ble registrert på prøver som var destillert med varme.

Tabell 4.19: Identifisering av forurensninger i prøvene og observasjoner av andre reaksjonsprodukter

Forbindelser	Observert?	Kommentarer
Isomere		
E- H ₂ NHC=CHCN	Nei	Forbindelsen har nesten ingen oppsplitting for J og K og linjene skulle være mulig å observere selv i små mengder.
HN=C(CH ₃)CN	Nei	
HN=CHCH ₂ CN	Nei	
HCN ¹⁾	-	Forbindelsen har ingen linjer i observert frekvensområde.
CH ₃ CN ¹⁾	Nei	
Reaktanter		
HCCCN ¹⁾	Nei	
NH ₃ ¹⁾	Ja	
Løsningsmiddel		
CH ₂ Cl ₂ ¹⁾	Ja	Ikke benyttet i alle prøvene.

1)Forbindelsene er sjekket opp mot JPL database som inneholder spektre fra en rekke molekyler.⁸¹

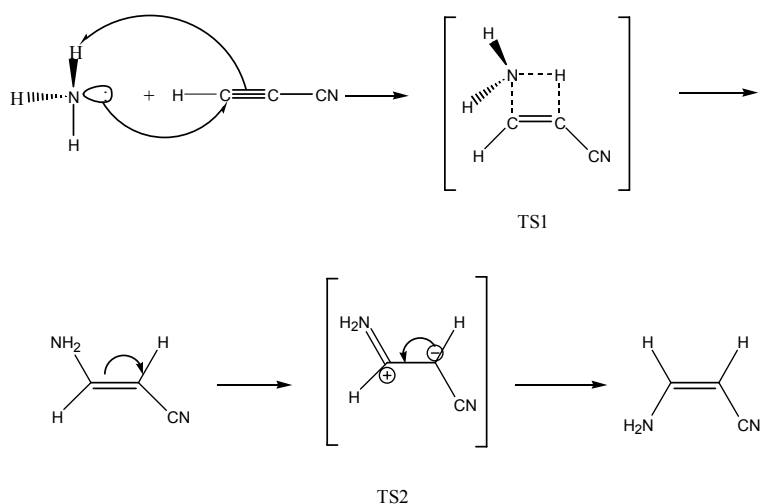
Det er en del uidentifiserte linjer i spektrene. Dette er spektre fra små molekyler (siden linjene er spredt og ikke oppstår i klynger), og kommer fra avgassing fra celleveggene. Det er lite sannsynlig at disse uidentifiserte spektrene tilhører C₃N₂H₄-isomere forbindelser.

4.3 Teoretisk modellering av dannelsen av 3-amino-2-propennitril i gassfase

I laboratoriet ble *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril dannet ved å blande like mengder ammoniakk (NH_3) og cyanoacetylen (HCCCN) som begge er gasser ved romtemperatur, og reaksjonen var ferdig etter et døgn.⁵ Denne reaksjonen ser dermed ut til å foregå raskt og spontant. Det er derfor av interesse å undersøke reaksjonsmekanismen for denne reaksjonen nærmere for å avgjøre om den kan ha noen betydning i en interstellar sammenheng. I tillegg skal analoge molekyl-ion reaksjoner mellom ammoniakk og cyanoacetylen undersøkes, da det er kjent at molekyl-ion reaksjoner har lav aktiveringsenergi.⁵⁶

4.3.1 Nøytral/nøytral reaksjon: $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N} + \text{NH}_3$

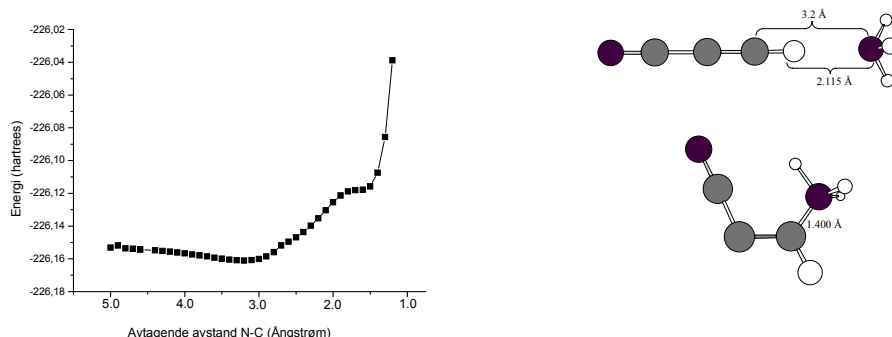
Det er antatt at denne reaksjonen skal foregå ved nukleofil addisjon av ammoniakk til cyanoacetylen etter følgende mekanisme:



Figur 4.5: Hypotetisk reaksjonsmekanisme for addisjon av NH_3 til HCCCN

Reaksjonen er undersøkt ved ab initio beregninger. Først ble ”relaxed scans” utført ved at bindingsavstanden $N_{\text{NH}_3}-C_{\beta,\text{HCCCN}}$ ble skannet på nivået B3LYP/6-31G(d,p). Denne avstanden ble variert mellom 5.0 og 1.2 Å i trinn på 0.1 Å, samtidig som

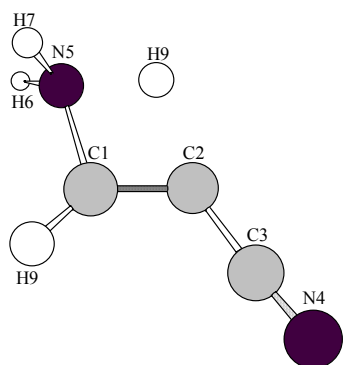
resten av strukturen ble optimert i hvert punkt med denne avstanden fryst. Figur 4.6 viser hvordan energien endrer seg med denne avstanden. Punkt 2, 3 og 38 i figuren er ikke konvergjert etter 100 sykler.



Figur 4.6: Energi som funksjon av avtagende C-N avstand (B3LYP/6-31G(d,p)), og strukturene korresponderende til C-N avstanden 3.2 og 1.4 Å

Atomeringsenergi for G2-testsettet,⁸² som inneholder små molekyler fra første og andre periode beregnet med B3LYP med basissettet 6-31G(d), har et middelavvik på 22 kJ/mol sammenlignet med eksperiment, så energiene i scannet kan forventes å ha en usikkerhet noe høyere enn dette.⁶⁸ Allikevel antas det at formen på kurven er riktig siden systematiske feil vil kanselleres ved sammenligning av energier. Det antas at en *E*-isomer av APN dannes først i denne reaksjonen, fordi det virker enklest at hydrogenet setter seg på samme side som ammoniakkmolekylet. Dette er også konsistent med at de vinklede strukturene med C-N avstand 1.5-1.4 Å (figur 4.6) hadde den laveste uokkuperte molekylorbitalen (LUMO) liggende i planet med loben i trans-posisjon. En overgangstilstand hvor nitrogenet og hydrogenet fra ammoniakk fester seg slik at *E*-APN dannes i et trinn ble undersøkt med MP2/aug-cc-pVTZ og er vist i figur 4.7, og dens strukturelle størrelsene er gjengitt i tabell 4.20.ⁱⁱ

ⁱⁱ Det ble undersøkt muligheten av om det kan være noen reaksjonsintermediater i denne reaksjonen. Disse skulle være analoge til strukturen i figur 4.6, hvor ammoniakkmolekylet adderes i sin helhet *før* protonet går over til C $_{\alpha}$. Det ble funnet et *Z*- og et *E*-intermediat, og en overgangstilstand som fører til *E*-intermediatet. Alle disse lå lavere i G3 gibbsenergi enn den overgangstilstanden som påstås å være den første overgangstilstanden i denne reaksjonen, TS1. Det var ikke konsistens i funnene, og det ble ikke brukt mer tid på denne muligheten, da den reaksjonen som er fremsatt ser plausibel ut.

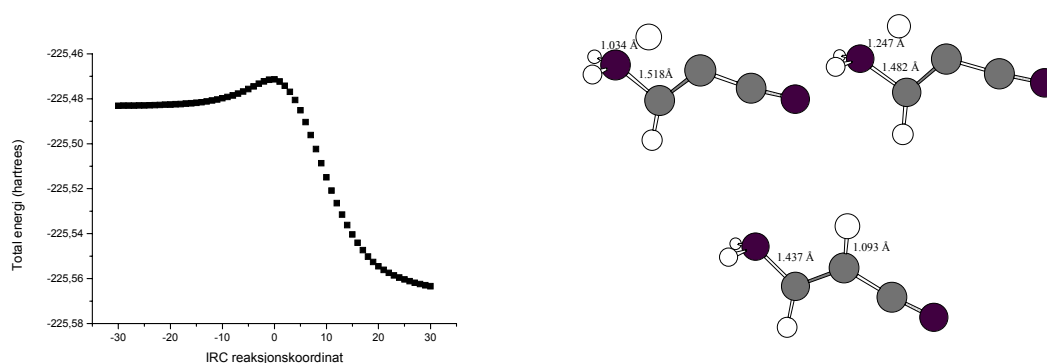


Figur 4.7: Første overgangstilstand (TS I) i reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCN}$ med nummerering

Tabell 4.20: Strukturelle parametere (Å og grader) for overgangstilstanden (TS I) i reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCN}$ (MP2/aug-cc-pVTZ; 1 atm, 298.15 K)

Overgangstilstand		Overgangstilstand	
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.3407	$\text{A}(\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_{10})$	177.60
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.3764	$\text{A}(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5)$	122.76
$r(\text{C}_3\text{-N}_4)$	1.1627	$\text{A}(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_9)$	119.59
$r(\text{N}_4\text{-H}_{10})$	1.0053	$\text{A}(\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_5)$	104.73
$r(\text{C}_1\text{-N}_5)$	1.4626	$\text{A}(\text{C}_3\text{C}_2\text{H}_9)$	152.98
$r(\text{N}_5\text{-H}_6)$	1.0202	$\text{A}(\text{H}_8\text{C}_1\text{H}_9)$	171.95
$r(\text{N}_5\text{-H}_7)$	1.0202	$\text{A}(\text{H}_6\text{N}_5\text{H}_9)$	119.59
$r(\text{C}_1\text{-H}_8)$	1.0826	$\text{D}(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	180.0
$r(\text{C}_2\text{-H}_9)$	1.4221	$\text{D}(\text{H}_9\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	0.0
$r(\text{N}_5\text{-H}_9)$	1.3457	$\text{D}(\text{H}_8\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	0.0
$r(\text{C}_1\text{-H}_9)$	1.721	$\text{D}(\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	180.0
$\text{A}(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	130.02	$\text{D}(\text{N}_5\text{H}_9\text{C}_2\text{C}_3)$	180.0
$\text{A}(\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	171.64	$\text{D}(\text{H}_6\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	116.25
$\text{A}(\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	102.81	$\text{D}(\text{H}_7\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	-116.25
$\text{A}(\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_6)$	114.57	$\text{D}(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_6)$	-63.747
$\text{A}(\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_7)$	114.57	$\text{D}(\text{H}_8\text{C}_1\text{N}_5\text{H}_7)$	63.747
$\text{A}(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_6)$	109.31	$\text{D}(\text{H}_6\text{N}_5\text{H}_9\text{C}_2)$	-110.28
$\text{A}(\text{H}_8\text{C}_1\text{C}_2)$	134.43	$\text{D}(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_9\text{C}_2)$	110.28

Overgangstilstanden har en imaginær vibrasjonsfrekvens på -1469.5 cm^{-1} og normalmoden tilsvarende en strekk av H9 mot C2 og representerer reaksjonskoordinaten. For å sannsynliggjøre at denne overgangstilstanden fører til *E*-3-amino-2-propennitril ble det utført en IRC-beregning 30 punkter hver vei med MP2/aug-cc-pVDZ. Energiprofilen fra denne beregningen er vist i figur 4.8, sammen med strukturene som tilsvarende første, midterste (overgangstilstanden) og siste punkt i profilen.



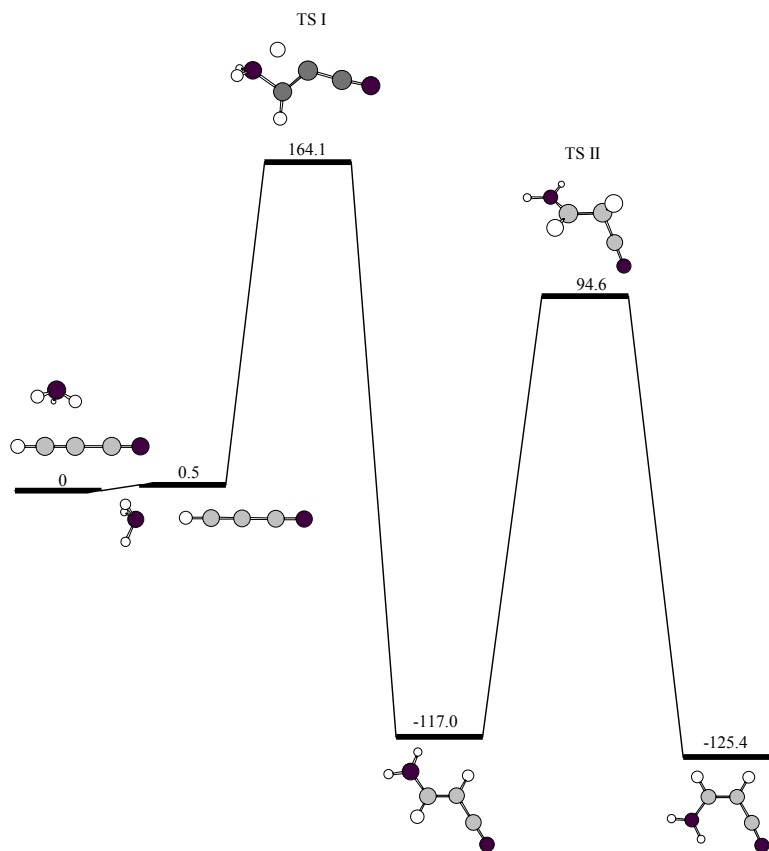
Figur 4.8: Energiprofil langs IRC (MP2/aug-cc-pVDZ), samt strukturene som tilsvarende første, midterste (overgangstilstanden) og siste punkt i profilen

Når *E*-3-amino-2-propennitril har blitt dannet, kan den gå over til *Z*-APN ved direkte rotasjon.⁵ Energien til alle undersøkte stasjonære punkter er gitt i tabell 2.21 og de relative energiene i denne tabellen er visualisert i figur 4.9 og figur 4.10.

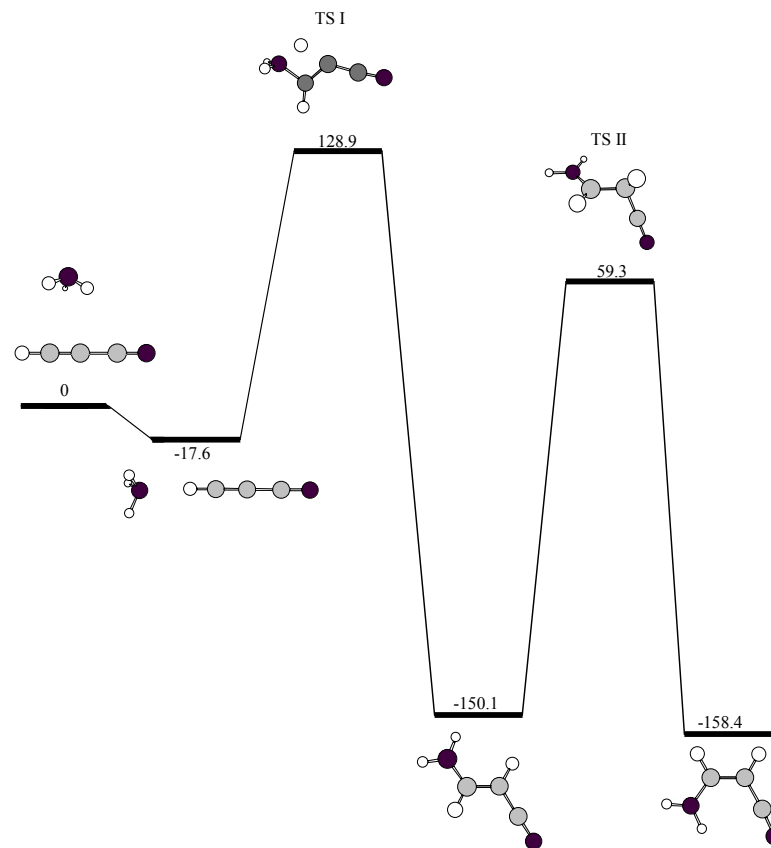
Tabell 4.21: Entalpier (H , hartrees), energi ved 0 K (E_0 , hartrees), gibbsenergier (G , hartrees), entalpi og gibbsenergi relativt til reaktantene (ΔH , kJ/mol), (ΔG kJ/mol) for reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCN}$ (G3; 1 atm, 298.15 K)

	E_0	H	G	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)
$\text{NH}_3 + \text{HCCCN}$	-225.988699	-225.979966	-226.027004	0	0
Reaksjonskompleks	-225.995316	-225.986666	-226.026803	-17.59	0.53
Overgangstilstand, TS I	-225.936852	-225.930854	-225.964516	128.94	164.06
Produkt (<i>E</i> -APN)	-226.043617	-226.037132	-226.071576	-150.09	-117.02
Overgangstilstand, TS II	-225.963215	-225.957361	-225.990975	59.35	94.59
Produkt (<i>Z</i> -APN)	-226.046656	-226.040294	-226.074767	-158.39	-125.40

Energiene er definert som:⁷⁵ $H = E + RT$, $G = H - TS$, $E = E_{\text{el}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + \text{ZPE}$, $E_0 = E_{\text{el}} + \text{ZPE}$



Figur 4.9: Gibbsenergi profil for reaksjonen til dannelsen av *Z*-og *E*-3-amino-2-propennitril, hvor energien til reaktantene ammoniakk og cyanoacetylen er satt til 0 (G3; 298.15 K, 1 atm)



Figur 4.10: Entalpiprofil for reaksjonen til dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril, hvor energien til reaktantene ammoniakk og cyanoacetylen er satt til 0 (G3; 298.15 K, 1 atm)

4.3.2 Ion/molekyl reaksjon: $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N-H}^+ + \text{NH}_3$

Denne reaksjonsveien med en protonert reaktant er særlig interessant for gassfasereaksjoner i det interstellare medium (ISM). Både ammoniakk og protonert cyanoacetylen er påvist i ISM.^{3,83} Reaktantene kan protoneres på flere måter, og protonaffiniteten til reaktantene kan si noe om hvor et proton vil sette seg og hvordan reaksjonen kan foregå. Protonaffiniteten er i følge IUPAC definert som ”den negative av entalpiendringen i gassfasereaksjonen mellom et proton og den kjemiske forbindelsen den gjelder, vanligvis en elektrisk nøytral forbindelse, for å gi den konjugerte syren til den forbindelsen”.⁸⁴ Protonaffinitetene er regnet ut med HF/6-31+G(d) og er gjengitt i tabell 4.22. Elektronkorrelasjonen vil ikke være mye forskjellig fra produkt til reaktant da protonet ikke har med seg noen elektroner, slik at HF-metoden er egnet til å regne ut protonaffiniteter. Protonaffinitetene beregnet med HF med basissett av dobbel- ζ kvalitet og diffuse funksjoner har en nøyaktighet bedre enn 5%.⁶⁸

Tabell 4.22: Protonaffiniteten til HCCCN (ΔH , kJ/mol) etter plassering av H^+ (HF/6-31+G(d); 1 atm, 298.15 K), samt protonaffiniteten til NH_3 fra database

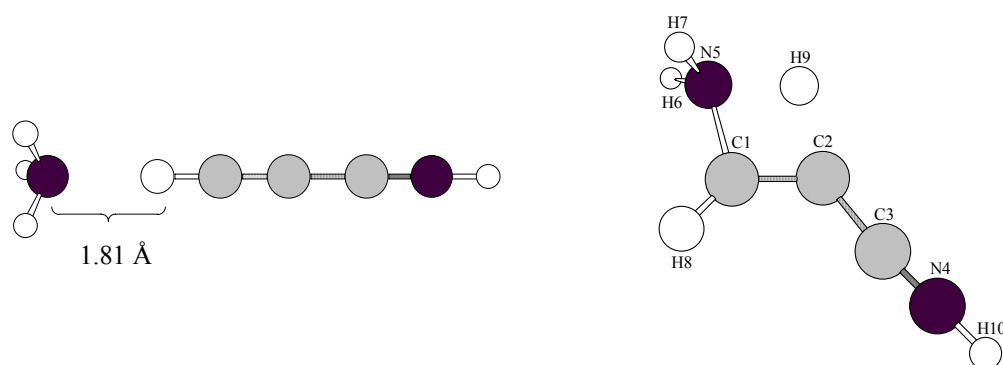
Plassering av proton	$H_{\text{protonert HCCCN}}^{\text{a)}}$	$H_{\text{HCCCN}}^{\text{a)}}$	ΔH
$\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N-H}^+$	-168.848795	-168.555038	-771.3
$\text{H-C}\equiv\text{C-C}(\text{H}^+)\equiv\text{N}^{\text{b)}}$	-	-	-
$\text{H-C}\equiv\text{C}(\text{H}^+)-\text{C}\equiv\text{N}$	-168.776263	-	-580.8
$\text{H-C}(\text{H}^+)\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$	-168.796012	-	-632.7
$\text{NH}_3^{\text{c)}}$	-	-	-853.6

a) $H = E + RT$, $E = E_{\text{el}} + E_{\text{trans}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + \text{ZPE}$.⁷⁵ b) Geometrioptimeringen medførte at protonet ble flyttet over til nitrogen på nitrilgruppen. c) Protonaffiniteten til NH_3 hentet fra database.⁷⁶

Det er mest gunstig å protonere cyanoacetylen på enden til en lineær struktur. Protonering på C_α eller C_β medførte at strukturen ble vinklet. Det kan ses av tabell 4.22 at ammoniakk har høyest protonaffinitet. Det kan derfor forventes at i en kollisjon mellom de to reaktantene vil protonet umiddelbart gå over til ammoniakk

når cyanoacetylen er protonert, med mindre det protonerte cyanoacetylenmolekylet er stabilisert på en overflate eller i et kompleks.

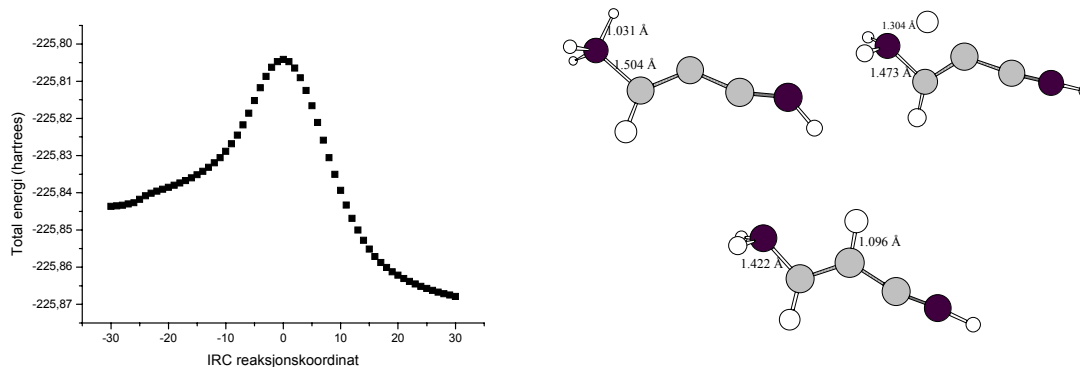
For å undersøke reaksjonsmekanismen til reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N-H}^+$ ble det antatt at den skulle foregå analogt med den uprotonerte reaksjonen som ble studert tidligere. Først ble et "relaxed scan" utført ved at ammoniakkmolekylet ble flyttet mot protonert cyanoacetylen fra 5.0 til 1.2 Å i trinn på 0.1 Å, samtidig som resten av strukturen ble optimert i hvert trinn på nivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Strukturene konvergente ikke i noe trinn, og det så ut som hydrogenet ville flytte seg fra acetylen til ammoniakk, som forventet etter protonaffinitet. Deretter ble det optimert et reaksjonskompleks som er analogt til det hydrogenbundne reaksjonskomplekset i den analoge nøytral/nøytral reaksjonen med G3-metoden. Dette reaksjonskomplekset er vist i figur 4.11.



Figur 4.11: Hydrogenbundet reaksjonskompleks og første overgangstilstand (TS III) i reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCNH}^+$ (G3; 1 atm, 298.15 K)

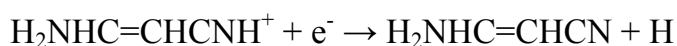
Det ble så forsøkt å utføre et "relaxed scan" ved å bøye vinkelen $\text{N}_{\text{NH}_3}\cdots\text{H-C}$ i trinn på 5 grader og optimere resten av strukturen i hvert trinn på nivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Disse strukturene konvergente ikke i noen trinn. En overgangstilstand analog til den første overgangstilstanden i den uprotonerte reaksjonsmekanismen ble så undersøkt med G3-teori og med MP2/aug-cc-pVTZ. Strukturen til denne overgangstilstanden er vist i figur 4.11, og de strukturelle størrelsene beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ er gjengitt i tabell 4.24. Den imaginære vibrasjonsfrekvensen for denne overgangstilstanden er -1689.26 cm^{-1} (MP2/aug-cc-pVTZ) og tilsvarer en strekk av H9 mot C2 og representerer dermed reaksjonskoordinaten. Denne

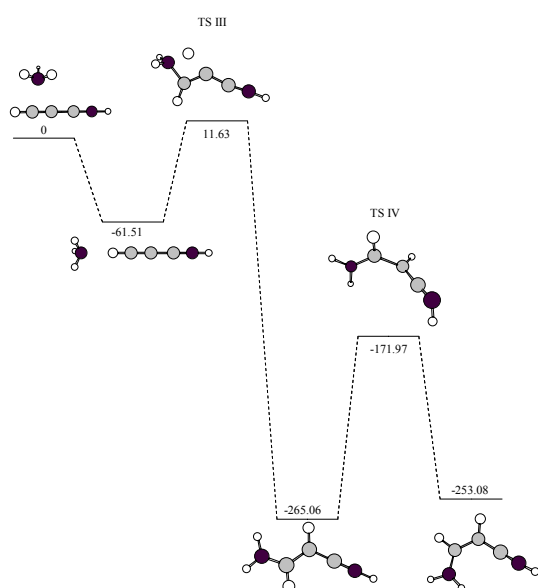
overgangstilstanden ble også undersøkt med IRC 30 punkter hver vei med MP2/aug-cc-pVDZ for å se hvilke minima denne overgangstilstanden knytter seg til. Energiprofil for denne beregningen er vist i figur 4.12, sammen med strukturene som tilsvarer første, midterste (overgangstilstanden) og siste punkt i denne profilen.



Figur 4.12: Energiprofil langs reaksjonskoordinaten (IRC)(MP2/aug-cc-pVDZ), samt strukturene som tilsvarer første, midterste (overgangstilstanden)(TS III) og siste punkt i denne profilen

Som for den uprotonerte reaksjonen antas det at protonert *E*-3-amino-2-propennitril roterer direkte til en *Z*-isomer. Denne rotasjonen ble undersøkt med et ”relaxed scan” hvor diedervinkelen $H_8C_1C_2H_9$ i *E*-isomeren ble variert i 36 trinn på 10 grader samtidig som resten av strukturen ble optimert i hvert punkt på nivået B3LYP/aug-cc-pVDZ. Rotasjonsovergangstilstanden ble så identifisert ved at de to høyeste punktene i scannet ble optimert til maksimum. De viktigste strukturelle størrelsene for første og andre overgangstilstand og de to protonerte reaksjonsproduktene i denne reaksjonen, er vist i tabell 4.24. Energien for alle stasjonære punkter på PES for reaksjonen mellom NH_3 og $HCCCN$ som er fremkommet er vist i tabell 4.23, og figur 4.13 viser reaksjonsprofilen. Det er ikke regnet på hvordan de protonerte reaksjonsproduktene skal bli nøytrale igjen, da dette er svært kompliserte beregninger. Det antas at dette skal kunne foregå ved dissosiativ elektronrekombinasjon ved at elektroner fra kosmisk stråling innfanges på følgende måte:





Figur 4.13: Entalpiprofil for reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCNH}^+$ ved 289.15 K, 1 atm

Tabell 4.23: Energi ved 0 K (E_0 , hartrees), entalpi (H , hartrees) og gibbsenergi (G , hartrees) og relativ entalpi (ΔH , kJ/mol) for reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCNH}^+$ (G3; 1 atm, 298.15 K)

	$E_0^a)$	$H^a)$	$G^a)$	ΔH
HCCCNH^+	-169.765168	-169.759941	-169.788680	
NH_3	- 56.507021	- 56.503212	- 56.526054	
Sum reaktanter	-226.272189	-226.263153	-226.314734	0
Reaksjonskompleks	-226.295024	-226.286580	-226.325547	-61.5
Overgangstilstand (TS III)	-226.265154	-226.258725	-226.293119	11.6
Protonert produkt (trans)	-226.371080	-226.364109	-226.399555	-265.1
Overgangstilstand (TS IV)	-226.334547	-226.328654	-226.362294	-171.8
Protonert produkt (cis)	-226.366404	-226.359545	-226.394975	-253.1
Nøytralt produkt (cis)	-226.046656	-226.040294	-226.074767	585.1
Nøytralt produkt (trans)	-226.043617	-226.037132	-226.071576	593.4

a) De energetiske størrelsene er definert på følgende måte:⁷⁵ $H = E + RT$, $G = H - TS$, $E = E_{\text{elektronisk}} + E_{\text{translasjon}} + E_{\text{rotasjon}} + E_{\text{vibrasjon}} + ZPE$, $E_0 = E_{\text{elec}} + ZPE$

Tabell 4.24: De viktigste bindingslengder (r , Å), bindingsvinkler (A , grader) og diedervinkler (D , grader) i de to overgangstilstandene (TS III og TS IV) og reaksjonsproduktene protonert E - og Z -APN i reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{HCCCNH}^+$ (G3, unntatt TSIII som er beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ)

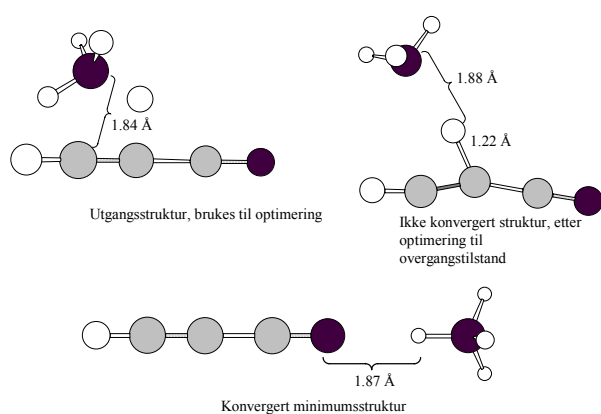
	TSIII	E -APN (protonert)	TSIV	Z -APN (protonert)
$r(\text{C}_1\text{-C}_2)$	1.3407	1.3849	1.4587	1.3875
$r(\text{C}_2\text{-C}_3)$	1.3764	1.3721	1.3337	1.3714
$r(\text{C}_3\text{-N}_4)$	1.1627	1.1787	1.2123	1.1799
$r(\text{N}_4\text{-H}_{10})$	1.0053	1.0125	1.0200	1.0131
$r(\text{C}_1\text{-N}_5)$	1.4626	1.3200	1.2902	1.3224
$r(\text{H}_6\text{-N}_4)$				3.269
$r(\text{H}_6\text{-C}_3)$				2.755
$A(\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3)$	130.02	119.10	120.92	122.97
$A(\text{C}_2\text{C}_3\text{N}_4)$	171.64	174.17	172.63	174.48
$A(\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	102.81	124.68	121.58	128.00
$A(\text{C}_3\text{N}_4\text{H}_{10})$	177.60	152.57	126.27	152.83
$A(\text{H}_7\text{N}_5\text{H}_6)$	109.31	116.85	117.73	116.36
$D(\text{H}_8\text{C}_1\text{C}_2\text{H}_9)$	180.0	179.98	-84.575	0.521
$D(\text{H}_7\text{N}_5\text{C}_1\text{C}_2)$	-116.3	0.035	-178.32	179.69

4.3.3 Ion/molekyl reaksjon: $\text{NH}_4^+ + \text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$

Grunnet den høye protonaffiniteten til ammoniakk er dette den mest interessante molekyl/ion reaksjonen til dannelsen av APN i ISM. Det ble forsøkt å finne en overgangstilstand mellom disse to reaktantene som skulle tilsvare en første kontakt. Optimeringen til en overgangstilstand på nivået HF/6-31G(d,p) konvergente ikke

innen 100 sykler og optimeringen så ut til å flytte protonet over fra ammoniumionet til α -karbon på cyanoacetylen (figur 4.14) til tross for at hverken nulllitenladning eller protonaffinitet skulle tilsi en slik struktur. Den samme strukturen ble så optimert til minimum, og resulterte i et lineært hydrogenbundet kompleks (figur 4.14) hvor ammoniumionet er hydrogenbundet til nitrogenet på nitrilgruppen. Det ble forsøkt å skanne vinkelen $C_{HCCCN}-N_{HCCCN}-H_{NH_4^+}$ på denne strukturen, men skannet konvergente ikke i noen trinn. Videre ble det forsøkt å skanne $N_{NH_4^+}-C_{\beta,HCCCN}$ avstanden fra 2.6 Å i trinn på 0.1 Å. Strukturen konvergente ikke i noe trinn, og energien økte kraftig med avtagende avstand.

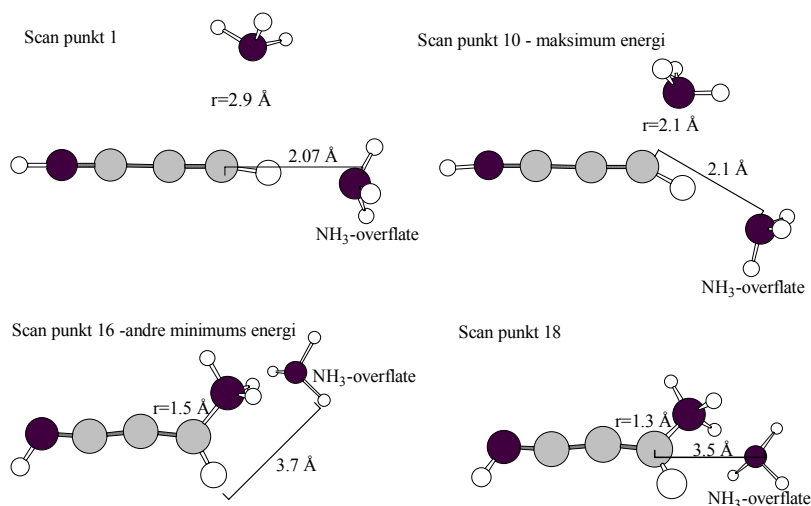
Det lineære hydrogenbundne komplekset ble optimert med G3, og hadde en gibbsenergi, G , på -226.378712 hartrees (1 atm, 298.15 K) og er dermed 140 kJ/mol mer stabilt enn reaksjonskomplekset som dannes når det er cyanoacetylen som er protonert (reaksjonskompleks i tabell 4.23 på s. 67). Det ser ut som denne reaksjonsveien vil foregå helt annerledes enn de to foregående reaksjonsmekanismene, da ammoniakk-molekylet angriper fra en annen kant. Denne reaksjonsveien ble ikke undersøkt nærmere på grunn av at ingen første overgangstilstand ble funnet, og på grunn av tidsbegrensning av arbeidet.



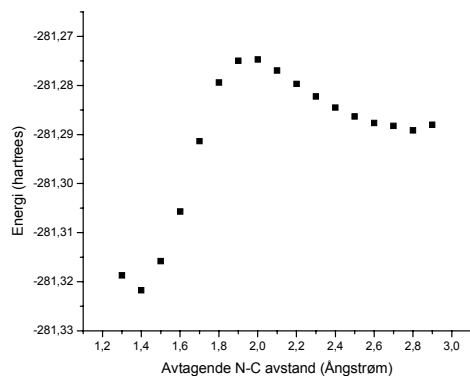
Figur 4.14: Utgangsstruktur, ikke -konvergent overgangstilstand og minimumsstruktur til kontakt mellom reaktantene NH_4^+ og $HCCCN$ (HF/6-31G(d,p))

4.3.4 Stabilisert $\text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N-H}^+$: $\text{NH}_3 \cdots \text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N-H}^+ + \text{NH}_3$

Det protonerte cyanoacetylenmolekylet stabiliseres med et ammoniakkmolekyl ved hydrogenet som er bundet til karbonatom i β -posisjon, C_β . Interstellart kan dette ammoniakkmolekylet representere kontaktflaten til interstellart støv. Et slikt stabilisert kompleks ble optimert med HF/6-31G(d), og videre ble avstanden fra C_β på dette komplekset til nitrogen på et annet ammoniakkmolekyl skannet fra 3.0 til 1.3 Å med HF/6-31+G(d,p). Skannet konvergente i ikke i punktene 1,3,13 og 14 innen 100 sykler, og energiprofil for denne reaksjonen er vist i figur 4.16 på neste side. Det ble også forsøkt å skanne denne avstanden med B3LYP/aug-cc-pVDZ, men det var vanskelig å få de første punktene til å konvergere. Det kan ses at når protonert cyanoacetylen er stabilisert på en overflate representert ved NH_3 -overflate, og et ytterligere ammoniakk molekyl, NH_3 nærmer seg dette komplekset, så vil energien første avta, for så å stige til et maksimum når begge ammoniakkmolekylene er like nær C_β . Når aktiveringsbarrieren på 34 kJ/mol er oversteget, vil energien avta inntil det eksterne ammoniakkmolekylet har festet seg med en bindingsavstand 1.5 Å, og avstanden til ammoniakkmolekylet som representerer overflaten av interstellart støv er 3.7 Å. Ved dette andre minimumet er ammoniakk-molekylet addert og molekylet er desorbent fra overflaten.



Figur 4.15: Strukturer som tilsvarer punkt 1, punkt 10 (høyeste energi), punkt 16 (andre minimumsenergi) og punkt 18 (siste punkt) i skannet av C-N avstanden for komplekset $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCCCNH}^+ + \text{NH}_3$



Figur 4.16: Skanningen av avstanden C-N fra 2.9-1.3 Å for komplekset $\text{H}_3\text{N}\cdots\text{HCCCNH}^+ + \text{NH}_3$ (HF/6-31G(d,p))

Det er ikke beregnet hvordan reaksjonen skal foregå videre. Det kan tenkes at det kan foregå analogt med ion/molekyl reaksjonen mellom NH_3 og HCCCNH^+ som er foreslått over. Disse beregningene ble ikke fullført fordi det var vanskelig å få strukturene til å konvergere og på grunn av tidsbegrensning av arbeidet.

5. Diskusjon

5.1 Termodynamisk analyse av reaksjonsproduktene til reaksjonen $\text{NH}_3 + \text{H-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$

De relative gibbsenergier til reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen er gjengitt i tabell 4.1 (s. 42) og tabell 4.2 (s. 43). Det kan ses at det termodynamisk mest gunstige utfallet av reaksjonen er dannelsen av de to komponentene hydrogencyanid (HCN) og acetonnitril (H_3CCN). Det kan ses fra tabell 4.19 (s. 58) at hydrogencyanid ikke har noen overganger i det spektralområdet som er tatt opp og det kan dermed ikke avgjøres om denne forbindelsen var tilstede i prøvene. Den andre komponenten acetonnitril ble ikke observert i spektrene. Dette tyder på at disse komponentene ikke ble dannet i gassfasereaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen, verken ved romtemperatur eller ved høyere temperatur under destillasjonen. Dette er ventet siden disse to reaksjonsproduktene må dannes ved fullstendig omarrangering av reaktantene og en slik omorganisering av karbonskjelett er forventet å medføre en høy aktiveringsenergi.

De samme tabellene 4.1 og 4.2 viser at *Z*-3-amino-2-propennitril er den termodynamisk sett mest stabile isomeren, da den har den laveste ΔG beregnet med G3 ved 1 atm og 298 K. *E*-APN er 8 kJ/mol og 2-iminopropionnitril har 16 kJ/mol høyere gibbsenergi. Gjennomsnittsavviket sammenlignet med eksperimentelle verdier for G3-metoden på et G3-testsett, som inneholder forbindelser fra 2. og 3. periode for 299 energier inkluderende dannelsesentalpier, ioniseringspotensialer og elektronaffiniteter, er 4.3 kJ/mol og maksimumsavvik er 20.9 kJ/mol.⁷² Maksimumsavvikene i dannelsesentalpiene er observert i forbindelser med ”uvanlige” bindingsforhold, som for eksempel molekyler som inneholder ringer eller fluor. Allikevel venter vi at usikkerheten i energiene vil ligge noe over gjennomsnittsavviket til dannelsesentalpiene, kanskje opp i mot verdien av maksimumsavviket på 21 kJ/mol, fordi molekylene i dette arbeidet inneholder flere

atomer og elektroner enn G3-testsettet. Til tross for dette er det sannsynlig at *Z*-APN er den mest stabile isomeren, siden relative energier har en mindre usikkerhet på grunn av kansellering av feil og fordi *E*-APN og 2-iminopropionnitril ikke ble observert i spektrene (tabell 4.19 på s. 58). Dette er et interessant resultat, da det vanligvis er *E*-isomeren som er den mest stabile isomeren når det bare er en substituent på hver side av dobbeltbindingen. Det er også overraskende at imin-tautomerer 3-imino-propionnitril har en gibbsenergi som er 26 kJ/mol høyere enn *Z*-APN. Det er forventet at iminet er den mest stabile tautomerer når enaminet har hydrogen bundet til sitt nitrogenatom.⁴¹

5.2 Strukturell analyse av *Z*-3-amino-2-propennitril

I det følgende skal effekter som kan påvirke strukturen og stabiliteten til *Z*-3-amino-2-propennitril undersøkes. Før en slik undersøkelse er det nyttig å undersøke påliteligheten i de eksperimentelle og teoretiske resultatene.

5.2.1 Kommentarer til eksperimentelt utledet dipolmoment, spektroskopiske konstanter, vibrasjonsfrekvenser og vibrasjons-rotasjonskonstanter

Det totale dipolmomentet ble eksperimentelt bestemt til å være 4.90(10) D (tabell 4.18 på s. 57). Det totale dipolmomentet beregnet med MP2/aug-ccpVTZ er overestimert med 12 % i forhold til den eksperimentelle verdien (tabell 4.18). Middelavvik i dipolmomenter beregnet med MP2/6-31G(d,p) på 108 molekyler fra første og andre rad relativt til eksperiment er 0.20 D.⁸⁵ Det kan se ut som basissettet aug-cc-pVTZ faktisk er dårligere enn dette. Dette skyldes at bølgefunksjonens koeffisient (α i ligning 42 på s. 34) er optimalisert for å gi gode likevektsstrukturer og dermed ikke er optimalisert for å gi gode ladningsfordelinger. Avviket kan også skyldes at det eksperimentelle dipolmomentet i dette arbeidet har større feil enn det som er oppgitt, siden feilen i antagelsen om at molekylet er plant er ukjent.

Komponentene av dipolmomentet langs b - og c -hovedtreghetsaksene er små og forklarer hvorfor bare et a -type spekter ble observert.

RMS (root-mean-square) i tilpasningene av de observerte frekvensene til rotasjonskonstantene ligger på 0.13-0.19 MHz, med størst avvik i tilpasningen for de vibrasjonseksiterte tilstandene. Usikkerheten i tilpasningen av rotasjonskonstantene er dermed av samme orden som usikkerheten i målingene av frekvensene som er på 0.15 MHz. De eksperimentelt bestemte rotasjonskonstantene er bestemt til fem signifikante sifre, med størst usikkerhet i A -rotasjonskonstanten som har standard avvik på 0.32 MHz (tabell 4.11 på s. 54). Den store usikkerheten i A skyldes at bare et a -type spekter ble observert. Usikkerheten i rotasjonskonstantene er noe høyere enn det som er vanlig med sterkmodulert mikrobølgespektroskopi og det skyldes nok i stor grad kvadrupolkoblingen mellom de to nitrogenkjernene. Dette gjaldt særlig linjene med lav K_{-1} . Dette gir en finstruktur som ikke er oppløst i det spektrometeret som er benyttet. Det medfører at linjene blir brede og skjeve og at frekvensen til overgangen ikke blir korrekt målt. Avviket mellom eksperimentelt bestemte r_0 rotasjonskonstanter og de tilnærmede r_e likevektskonstantene (fra tabell 4.11 på s. 54) omregnet til relativt avvik i prosent er gjengitt i tabell 5.1.

Tabell 5.1: Sammenligning av tilnærmet r_e likevekts-rotasjonskonstanter (MP2/aug-cc-pVTZ) og eksperimentelle r_0 rotasjonskonstanter (MHz)

	A	B	C
B_e (MP2/aug-cc-pVTZ)	12475.09	3792.46	2911.02
B_0 (eksperiment)	12583.57(32)	3766.077(14)	2896.433(13)
Relativt avvik (%)	0.86	-0.70	-0.50

Det relative avviket er mindre enn en prosent, som er den forventede forskjellen mellom r_0 og r_e rotasjonskonstanter. Det er dermed veldig godt samsvar mellom spektroskopisk bestemte rotasjonskonstanter og de som er beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ.

Det kan ses fra tabell 4.11 (s. 54), at den relative usikkerheten i tre av de kvartiske sentrifugalstrekningskonstantene Δ_J , Δ_{JK} og δ_J er større enn for rotasjonskonstantene og de to konstantene Δ_K og δ_K kunne ikke bestemmes. Det er dårlig samsvar mellom den eksperimentelt bestemte kvartiske konstanten Δ_{JK} og den som er beregnet med ab initio MP2/aug-cc-pVTZ.

Det ble tilordnet spekter til tre vibrasjonseksiterte tilstander (tabell 4.11 på s. 54). RMS i tilpasningen av de observerte frekvensene til rotasjonskonstantene til disse eksiterte tilstandene er litt høyere enn RMS i tilpasningen for grunntilstanden. Intensiteten til de vibrasjonseksiterte tilstandene ble benyttet til å regne ut vibrasjonsfrekvenser. Det kan ses fra tabell 4.15 (s. 55) at vibrasjonsfrekvensen til den laveste i-planet bøyebevegelsen er 140 cm^{-1} bestemt fra relative intensitetsmålinger av mikrobølgespektre. Denne frekvensen samsvarer bra med vibrasjonsfrekvensene beregnet med både B3LYP/6-311G(d,p) og MP2/aug-cc-pVTZ, men dette samsvaret kan være et sammenreff siden usikkerheten i vibrasjonsfrekvensene er stor. Når det gjelder den første eksiterte av den laveste ut-av-planet bøyebevegelsen, avviker frekvensen som er utledet fra intensiteter i mikrobølgespektroskopi 63 cm^{-1} fra verdien som ble funnet med MP2/aug-cc-pVT, men samsvarer bra med B3LYP/6-311G(d,p) frekvensen (tabell 4.15). Det kan ses i tabell 4.16 at det også er dårlig samsvar mellom teori og eksperiment også i vibrasjons-rotasjonskonstantene. Det ser dermed ut til at det er en generell trend at det er avvik mellom eksperimentelle og beregnede verdier som er relatert til vibrasjoner og ikke-rigide effekter, siden det er tildels store avvik både i sentrifugalstrekningskonstantene, vibrasjonsfrekvensene og vibrasjons-rotasjons konstantene. Dette skyldes at dette er verdier som inneholder den andre dervierte (sentrifugalstrekningskonstantene og vibrasjonsfrekvensene) og tredje deriverte (vibrasjons-rotasjons konstantene) av energien med hensyn på kjernekoordinatene. Disse medfører at svakheter i bølgefunksjonen forplanter seg og gir mindre pålitelighet for høyere ordens deriverte.

Rotasjonskonstantene fra de isotopologe forbindelsene til Z-APN ble benyttet til å regne ut en substitusjonsstruktur. Usikkerhetene i disse rotasjonskonstantene er av samme orden som for den usubstituerte forbindelsen.

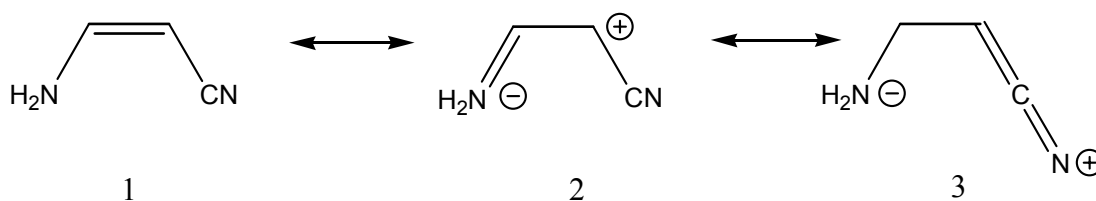
5.2.2 Sammenligning av eksperimentell r_s struktur og tilnærmet ab initio r_e struktur

Det er forventet avvik mellom de eksperimentelle r_s -strukturelle parametere og tilnærmede ab initio r_e -strukturelle parametere, siden de er utledet fra forskjellig definerte strukturer. Det kan ses fra tabell 4.7 (s. 48) at avvikene i bindingslengder er 0.01 – 0.06 Å, i bindingsvinkler 0.3- 15 ° og i diedervinkler 0.4 - 20°. Disse avvikene er større enn forventet og skyldes store usikkerheter i den eksperimentelle strukturen og særlig i c -koordinatene. Dette molekylet har fire hydrogenatomer og c -koordinatene til alle atomene er små (tabell 4.6 på s. 47). I tillegg ligger atomene C2, C3 og H9 (se figur 4.2 på s. 42) nære a - og b -aksene. Samtidig ble det introdusert systematiske feil i den eksperimentelle strukturen ved at A -rotasjonskonstantene for atomene C2 og C3 ble utledet fra den observerte inertialdefekten og ved at strukturen ble satt til å være plan. Til sammen indikerer alle disse faktorene at den eksperimentelt utledede strukturen er lite pålitelig og at den derfor ikke kan brukes til å utlede strukturell informasjon om Z-APN.

Den tilnærmede likevektsstrukturen beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ er anslått til å være svært god. Helgaker *et al* har undersøkt usikkerheten til denne metoden ved å sammenligne bindingslengder til forbindelser fra 2. periode med eksperiment. De fant et gjennomsnittsavvik på 0.0058 Å og maksimumsavvik på 0.026 Å i bindingslengdene på dette teorinivået.⁷³ Det er vist i tabell 5.1 (s. 74) at det er veldig godt samsvar mellom de tilnærmede r_e rotasjonskonstantene som er utledet fra MP2/aug-cc-pVTZ likevektsstrukturen og de eksperimentelt utledede r_0 rotasjonskonstantene. Dette betyr at den beregnede likevektsstrukturen ligger svært nære likevektsstrukturen som tilsvarende de eksperimentelle rotasjonskonstantene.

5.2.3 Konjugasjon

Konjugasjon er en form for elektron delokalisasjon. Konjugasjon blir i følge IUPAC definert som vekselvirkningen mellom p -orbitaler over en σ -binding og er typisk funnet i forbindelser med vekselvis enkel- eller multipl bindinger.⁸⁴ Begrepet er utvidet til også å gjelde den analoge vekselvirkningen som involverer en p -orbital med et fritt elektronpar. Konjugasjon kan observeres ved at σ -bindingene som p -orbitalene vekselvirker over blir forkortet og at dobbeltbindingene mellom de konjugerte p -orbitalene blir forlenget. Det må bemerkes at det kan være vanskelig å skille konjugasjon fra hybridisering. Konjugasjon kan også observeres ved endrede rotasjonsbarrierer eller ved analyse av okkupasjonen av π -orbitalene som kan delta i konjugasjonen. Det er vanligvis også observert at konjugerte forbindelser er mer stabile enn de tilsvarende ikke-konjugerte forbindelser. Denne økte stabiliteten kalles resonansenergi og skyldes at elektron delokalisasjon stabiliserer kjerneladningene bedre. Denne elektron delokalisasjonen kan illustreres ved de forskjellige resonansstrukturer en konjugert forbindelse har. For *Z*-APN er resonansstrukturene vist i figur 5.1.

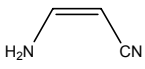

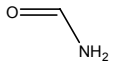


Figur 5.1: Resonansstrukturer til *Z*-APN

Det er grunn til å tro at *Z*-APN er konjugert. I tillegg til å ha resonansformer, kan det ses fra tabell 4.3 på (s. 40) at *Z*-APN har vekselvis enkel- og multiple bindinger. Forbindelsen er også plan eller nær plan (tabell 4.3 og tabell 4.6) og planariteten medfører en gunstig orientering av p -orbitaler for overlapping. Benidar *et al.*⁵ har slått fast at det er en konjugasjon mellom aminogruppen og C=C dobbeltbindingen basert på andre ordens NBO-analyse. For å evaluere graden av konjugasjon i *Z*-APN

vil rotasjonsbarrierer og bindingslengder bli sammenlignet med relaterte forbindelser. Disse resultatene er vist i tabell 5.2.

Tabell 5.2: Sammenligning av bindingslengder (r , Å) og rotasjonsbarrierer (ΔG , kJ/mol) av *Z*-3-amino-2-propennitril med de relaterte forbindelsene akrylnitril, formamid og prototype bindingslengder og rotasjonsbarrierer

	Z-APN	akrylnitril	formamid	prototype CC / CN
				
r_{C-C}	1.417	1.438		1.53
$r_{C=C}$	1.354	1.343		1.34
$r_{C-N(\text{amino})}$	1.360		1.368	1.46
$r_{C\equiv N(\text{nitril})}$	1.176	1.167		1.16
$\Delta G(\text{rot}), C-N_{\text{amino}}$	45.5 ¹⁾		63.6 ²⁾	8.10 ³⁾
$\Delta G(\text{rot}), C=C$	219.0 ¹⁾			249.4 ⁴⁾

Alle bindingslengder er hentet fra Handbook of Chemistry and Physics: 84TH edition,⁸⁶ unntatt *Z*-APN, som er beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ i dette arbeidet. Alle rotasjonsbarrierer er teoretisk bestemt: 1) G3, dette arbeidet 2) CCSD(T)/PVTZ.⁸⁷ 3) Metylamin: Estimert basert på CCSD(T) med cc-pVXZ (X=D,T,Q) med og uten kjernekorrelasjon.⁸⁸ 4) Eten: CASPT2/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d).⁸⁹

Bindingslengdene i tabell 5.2 indikerer at det er konjugasjon både mellom *p*-orbitalene på aminogruppen og C=C dobbelbindingen og mellom *p*-orbitalene i dobbeltbindingen og i C≡N trippelbindingen. Dette er konsistent med alle bindingslengdene og kan særlig ses i enkeltbindingene. Bindingslengden C-N_{amino} i *Z*-APN er 1.36 Å og 0.10 Å kortere enn en prototype C-N enkeltbinding. Denne bindingen har delvis dobbelbindingskarakter av samme grad som C-N bindingen i formamid, hvor det er velkjent at det er konjugasjon mellom aminogruppen og karbonatomet i karboksylgruppen. C-C enkeltbindingen i *Z*-APN er 1.41 Å, 0.12 Å kortere enn en prototype C-C enkeltbinding. Det er ikke grunnlag for å avgjøre om denne forkortningen skyldes konjugasjon eller hybridisering. Siden denne C-C bindingen er 0.02 Å kortere enn en enkel C-C sp-sp² binding som i akrylnitril, er det mulig at begge effekter spiller inn. Vi ser begge multipelbindingene forlenges med

0.015 Å, men denne forlengelsen er ikke signifikant. På grunnlag av bindingslengder ser det ut som resonansform 1 i figur 5.1 er dominerende og at resonansform 2 bidrar mer enn resonansform 3, siden trippelbindingen i resonansform 3 ikke er signifikant lenger enn i prototyp-molekylet.

Barrieren for rotasjon om C-N enkeltbindingen er økt med 37 kJ/mol i forhold til den ikke-konjugerte forbindelsen metylamin, som er tatt for å være en prototype C-N rotasjons barriere. Dette indikerer også at det er konjugasjon mellom *p*-orbitalene på aminogruppen og i dobbeltbindingen. Rotasjonsbarrieren om C=C dobbeltbindingen er 30 kJ/mol mindre i Z-APN enn i den ikke-konjugerte dobbeltbindingen i eten. Dette er konsistent med at det er konjugasjon mellom *p*-orbitalene på aminogruppen og/eller *p*-orbitalene på nitrilgruppen og *p*-orbitalene i dobbeltbindingen. Det må bemerkes at disse endringene i rotasjonsbarrierer kan være forårsaket av andre effekter som steriske effekter og hyperkonjugasjon. For eksempel er det vist at steriske effekter i den rotasjonelle overgangstilstanden bidrar signifikant til den høye rotasjonsbarrieren om C-N bindingen i formamid.⁹⁰


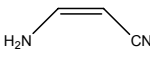
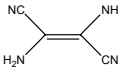
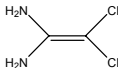
5.2.4 Push-pull-effekten

For å undersøke hvordan og hvor mye substituentene påvirker dette molekylet, kan det være nyttig å undersøke i hvilken grad molekylet er influert av push-pull effekten. Push-pull-effekten er en donor-akseptor vekselvirkning som er observert i forbindelser med en eller to elektrondonerende substituenten på den ene enden av en C=C dobbeltbinding og en eller to elektrontiltrekkende substituenten på den andre enden.^{91,92} APN har en elektrondonerende substituent (NH₂) og en elektrontiltrekkende substituent (CN) bundet til den andre enden av C=C dobbeltbindingen. Push-pull effekten fører til π -elektron-delokalisasjon og endring i π -bindingsordene.⁴⁰ Som følge av push-pull effekten er det observert forlengelse av den sentrale C=C dobbeltbindingen med så mye som 0.5-0.6 Å og en nedgang i rotasjonsbarrieren om den sentrale C=C dobbeltbindingen med så mye som 150 kJ/mol i forhold til eten.⁹¹ Push-pull effekten medfører også en polarisasjon langs

C=C dobbelbindingen som er så stor at forbindelsene er vist til i praksis å være zwitterioniske.⁹³ Denne polariasjonen gir forbindelsene store molekylære dipoler (som er observert i Z-APN) og store kvadrupolmomenter, samt en spesiell reaktivitet ovenfor nukleofiler og elektrofiler.^{94,92} Det er nylig fremsatt at push-pull effekten er best kvantifisert ved forholdet mellom okkupasjonstallene til de bindende og antibindende π -orbitaler.⁴⁰ Bindingslengden til, og rotasjonsbarrieren om den sentrale C=C dobbelbindingen kan også brukes som et mål for push-pull effekten. Det er vist at bindingslengden ikke er et sensitivt mål og at rotasjonsbarrieren kan være influert av andre effekter induisert av substituentene.^{93,40}

For å undersøke i hvilken grad push-pull effekten påvirker Z-APN vil egenskaper ved den sentrale C=C dobbeltbindingen sammenlignes med ikke-push-pull forbindelsene eten og diaminofumaronitril (DAFN) og med push-pull forbindelsen 1,1-diaminodicyanoeten (DADCE).⁹⁵ Disse resultatene er vist i tabell 5.3 på neste side. Gjennomsnittlig avvik for HF bindingslengder beregnet med basissett av samme størrelsesorden som 6-31G* for andre periode forbindelser er 0.02 Å.⁷³ Feilen er i stor grad grunnet overestimering av okkupasjonen av bindende orbitaler.⁶⁸ Det antas at feilen kanselleres til en viss grad ved sammenligning, slik at feilen i forskjellen i bindingslengder er vesentlig mindre enn 0.02 Å. Det kan av tabell 5.3 ses at dobbeltbindingen i Z-APN er forlenget med 0.02 Å i forhold til eten, like mye som de to andre forbindelsene DAFN og DADCE. Forholdet mellom okkupasjonstallene til π^*/π orbitalene er mindre i APN enn i ikke-push-pull forbindelsen DAFN. Det skyldes lavere donoraktivitet, siden okkupasjonen av den antibindende π -orbitalen er lavere og lavere akseptor-aktivitet, siden okkupasjonen av den bindende π -orbitalen er høyere. Dette er ventet siden APN har en donor- og en akseptorgruppe og DAFN har to av hver. Det er grunn til å tro at dette gjelder begge isomerene av APN. Rotasjonsbarrieren om den sentrale C=C bindingen er av samme orden som ikke-push-pull forbindelsen DAFN, og 96 kJ/mol høyere enn i push-pull forbindelsen DADCE.

Tabell 5.3: Bindingslengder (r , Å), okkupasjon av π -bindende orbitaler ($\pi(C^1=C^2)$), okkupasjon av π^* -antibindende orbitaler ($\pi^*(C^1=C^2)$) og forholdet mellom disse ($\pi^*_{C=C}/\pi_{C=C}$), rotasjonsbarrierer (ΔG^\ddagger , kJ/mol) og mullikenladninger (q , a.u.) til den sentrale C=C dobbelbindingen i Z-APN sammenlignet med eten, DAFN og DADCE

	Eten	Z-APN	DAFN	DADCE
				
$r(C=C)$	1.317	1.337	1.335	1.336
$\pi(C^1=C^2)^{1)}$	1.99	1.92	1.89	1.89
$\pi^*(C^1=C^2)^{1)}$	0.0049	0.16	0.22	0.22
$\pi^*_{C=C}/\pi_{C=C}^{1)}$	0.002	0.084	0.12	0.12
$\Delta G^\ddagger_{C=C}^{2)}$	249.4 ^a	219.0 ^b	$\approx 210^c$	122.8 ^d
$q_1, q_2^{3)}$		0.17, -0.33 (0.22, -0.34) ⁴⁾	0.25, 0.25	0.73, -0.18

Alle bindingslengder og okkupasjon av orbitaler er beregnet med HF/6-31G*.⁴⁰ 1) E-APN. 2.a) Eten: CASPT2/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d).⁸⁹ 2.b) G3, dette arbeidet. 2.c) CAS(2,2)/6-31G*.⁹⁵ 2.d) MP2/6-31G*.⁹⁵ 3) Mulliken ladninger på karbonatomene i dobbeltbindingen (HF/6-31G*⁹⁵, Z-APN beregnet i dette arbeidet). 4) MP2/aug-cc-pVTZ//HF/3-21G

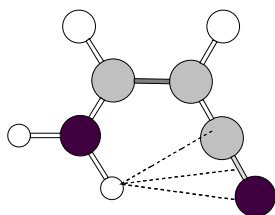
Rotasjonsbarrieren er senket med 30 kJ/mol i forhold til eten, så det er tydelig at substituentene har en innvirkning på rotasjonsbarrieren. Mullikenladninger kan gi vilkårlige resultater og kan bare brukes til et grovt overslag. Det kan se ut som at dobbeltbindingen i Z-APN er mer polarisert enn i ikke-push-pull forbindelsen DAFN, men mindre polarisert enn i push-pull forbindelsen DADCE. Alt i alt ser det ut til at Z-APN ikke kan kalles en push-pull forbindelse. Allikevel kan det sies at push-pull-effekten påvirker denne forbindelsen og kan også tenkes å være årsak til konjugasjon.

5.2.5 Hydrogenbinding

Den klassiske definisjonen av hydrogenbinding ble fremsatt av Pimental og McClellan i 1960 og lyder: "En hydrogenbinding eksisterer mellom den funksjonelle

gruppen A–H og et atom eller en gruppe av atomer, B, i det samme eller i forskjellige molekyler når (a) det er bevis for bindingsdannelse, (b) det er bevis for at denne nye bindingen A–H og B spesielt involverer et hydrogenatom allerede bundet til A”.⁹⁶ Den funksjonelle gruppen A kalles en hydrogenbinding donor og B for hydrogenbinding akseptor. Disse har tradisjonelt bestått av de elektronegative atomene N, O og F fra første periode. Det er de siste 15 årene beskrevet en svak ikke-konvensjonell hydrogenbinding, som kan involvere en rekke andre atomer som C, S og P og π -elektroner fra trippelbindinger.^{97,98} Hydrogenbinding er hovedsakelig elektrostatiske av natur, og den assosierte energien ligger vanligvis i området 10-60 kJ/mol, men kan være så sterk som 170 kJ/mol og så svak som under 1 kJ/mol.^{97,98}

I Z-APN er det muligheter for hydrogenbinding mellom N-H i aminogruppen og C,N eller π -elektronene i nitrilgruppen som vist i figur 5.2.



Figur 5.2: Muligheter for hydrogenbinding i Z-APN

Benidar *et al* har vurdert muligheten av hydrogenbinding i Z-APN på grunnlag av analyse av ladningsfordeling basert på AIM-teori.⁵ Det ble ikke påvist hydrogenbinding mellom amino- og nitrilgruppen, men det ble observert en veldig svak vekselvirkning mellom de positivt ladde hydrogenet på aminogruppen og det negativt ladde nitrogenet på nitrilgruppen. For å vurdere mulighetene av hydrogenbinding i Z-APN, skal enkelte strukturelle egenskaper som beskriver en mulig vekselvirkning undersøkes. Disse er vist i tabell 5.4 på neste side. Fra tabell 5.4 kan det ses at avstandene $N_{NH_2}-C_{CN}$ og $H_{NH_2}\cdots C_{CN}$ er mindre enn summen av Van der Waals radiene for de korresponderende atomene. Bindingsvinkelen $N_{NH_2}H_{NH_2}C_{CN}$ på 97.4 grader er ugunstig. Ved inspeksjon av mulliken ladninger fra tabell 4.8 (s. 45) kan det ses at ladningen til dette atomet (C3) er 0.29 a.u.

Tabell 5.4: Bindingslengder (r , Å) (MP2/aug-cc-pVTZ), sum av Van der Waals radius (r , Å)^{a)} og bindingsvinkler (A , grader) (MP2/aug-cc-pVTZ) relatert til en mulig hydrogenbinding i Z-APN

	Bindingslengde (Å)	Sum Van der Waals radius (Å)	Vinkel (grader)
$r(N_{NH_2}-H)$	1.0085	N+C 3.25	$A(NHN)$ 120.8
$r(N-N)$	3.5258	H+N 2.75	$A(NH\pi)$ 110.1
$r(N-C)$	2.8682	H+ π 2.70	$A(NHC_{CN})$ 97.4)
$r(H\cdots N_{CN})$	2.8992	H+C 2.90	
$r(H\cdots C_{CN})$	2.5182	N+N 3.10	
$r(H\cdots \pi_{CN})$	2.6510		

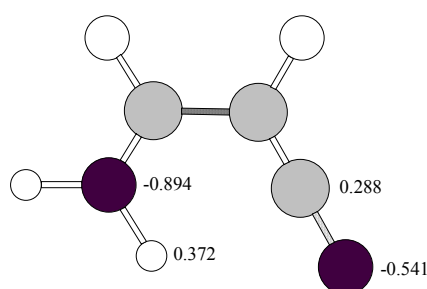
a) Van der Waals radiene er hentet fra Bondi.⁹⁹

Da dette atomet er mindre positivt ladd enn hydrogenatomet som skal delta i denne bindingen, er det ikke umulig med en hydrogenbinding her, selv om betingelsene er dårlige. Når det gjelder N_{CN} som akseptor, er avstandene $N_{NH_2}-N_{CN}$ og $H_{NH_2}\cdots N_{CN}$ henholdsvis 0.43 Å og 0.15 Å større en summen av Van der Waals radiene for de korresponderende atomene. Siden Van der Waals krefter avtar med r^{-6} og elektrostatiske krefter avtar med r^{-3} utelukker ikke denne avstanden en hydrogenbinding.⁹⁸ Bindingsvinkelen $N_{NH_2}H_{NH_2}N_{CN}$ på 120.8 grader avviker mye fra optimal og vanligst forekommende vinkel, som er i underkant av 180°. Det ser ikke ut til å være gode betingelser for hydrogenbinding med N_{CN} som akseptor, men muligheten kan ikke utelukkes. Når π -elektronene er akseptor er avstanden gunstig, siden $H\cdots\pi$ er 0.15 Å mindre enn summen av Van der Waals radiene. Vinkelen $N_{NH_2}H_{NH_2}\pi$ på 110 grader er svært ugunstig og π -akseptorer er svake akseptorer. Selv om forholdene ikke er optimale, kan det være mulighet for hydrogenbinding her. Fra tabell 4.3 (s. 40) kan det ses at $N_{NH_2}-H_{NH_2}$ bindingen er strekt 0.0043 Å i Z-APN i forhold til i E-APN. Dette kan tyde på at hydrogenet er involvert i en hydrogenbinding. Det kan også observeres at N_{CN} er bøyd mot aminogruppen med 4.7° (tabell 4.3), noe som tyder på at den kan være en svak vekselvirkning mellom

disse. Også mullikenladningene i tabell 4.8 kan indikere at det syn-periplanare hydrogenatomet på aminogruppen kan delta i en hydrogenbinding, da dette atomet er 0.021 a.u. mer positiv enn det antiperiplanare hydrogenatomet og de to hydrogenatomene på aminogruppen i *E*-APN (de tre andre atomene har ladning 0.351 a.u. eller 0.350 a.u). Siden de tre mulighetene for hydrogenbinding som er skissert over, har til dels ugunstige avstander og ugunstige vinkler, er det rimelig å anta at bindingsenergien for denne mulige vekselvirkningen skulle ligge godt under de høyeste bindingsenergier for svake hydrogenbindinger som er ca 17 kJ/mol.⁹⁷

5.2.6 Vekselvirkning mellom båndmomenter

Det er mulighet for vekselvirkning mellom bindingsmomentene C-N til nitrilgruppen og N-H til aminogruppen siden de er nesten antiparallele. Dette er illustrert i figur 5.3 hvor mulliken ladningene til disse atomene er oppgitt. Tabell 5.5 gir de viktigste parametrene som beskriver denne mulige vekselvirkningen.



Figur 5.3: Mullikenladninger (a.u.; MP2/aug-cc-pVTZ//HF/3-21G) til N og H på aminogruppen og til C og N på nitrilgruppen

Det kan ses fra tabell 5.5 på neste side at bindingsmomentene er relativt store og avstandene er 0.15 Å større til 0.42 Å mindre enn Van der Waals radius. Det er absolutt betingelser til stede for at det kan forekommene en elektrostatisk vekselvirkning mellom disse dipolene, da energien mellom dipoler avtar med r^{-3} mot r^{-6} for Van der Waalske krefter.

Tabell 5.5: Avstander (Å) (MP2/aug-cc-pVTZ) og sum av Van der Waals radier (Å) mellom amino- og nitrilgruppen og båndmomenter (D) til disse gruppene*

	Avstand	Van der Waals radius	Båndmoment
$r(\text{N}_{\text{CN}} - \text{H}_{\text{NH}_2})$	2.90	2.75	
$r(\text{C}_{\text{CN}} - \text{N}_{\text{NH}_2})$	2.83	3.25	
NH ₂			1.3
CN			3.6

* Van der Waals radiene er hentet fra Bondi,⁹⁹ og båndmomentene fra Exner.¹⁰⁰

Hvis man regner ut den klassiske energien for den potensielle energien mellom to dipoler, vil man få et grovt overslag over hvor mye denne vekselvirkningen stabiliserer forbindelsen. Ved bruk av ligning 40 (s.32), verdiene $A = 121.0^\circ$, $B = 120.4^\circ$, $r = 2.899 \text{ \AA}$ og bindingsmomentene fra tabell 5.5 omregnet til C m, fremkommer det at denne energien er 9.2 kJ/mol. Da forbindelsen er konjugert er det noe usikkerhet i bindingsmomentene som inngår i uttrykket. Allikevel kan det fastslås at det er gode muligheter for en vekselvirkning over denne avstanden. Denne vekselvirkningen stabiliserer forbindelsen og kan forårsake konjugasjon ved å øke aminogruppens elektrondonerende egenskaper og ved å øke nitrilgruppens elektrontiltrekkende egenskaper.

5.2.7 Planaritet og den potensielle energiflaten ved aminogruppen

Den observerte inertialdefekten på 0.13, som er oppgitt i tabell 4.11 (s. 54), tilsier at molekylet er nær plant eller helt plant. For å anslå hvor nært denne strukturen ligger en plan struktur, kan de effektive rotasjonskonstantene (tabell 4.11) og rotasjonskonstantene til den beregnede plane strukturen (tabell 4.4 på s. 41) med c_s symmetri sammenlignes.

Tabell 5.6: Sammenligning av ab initio (MP2/aug-cc-pVTZ) r_e rotasjonskonstanter (B_e , MHz) for plan struktur og observerte effektive r_0 rotasjonskonstanter (B_0 , MHz) for Z-3-amino-2-propennitril

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
B_e (plan, ab initio)	12463.14	3809.65	2917.77
B_0 (Eksperimentell)	12583.57	3766.08	2896.43
Relativt avvik (%)	-0.96	1.16	0.73

Det kan ses i tabell 5.6 at rotasjonskonstantene til den observerte effektive strukturen avviker 0.73-1.16% fra den eksakt plane strukturen med c_s symmetri. Avviket mellom disse er mindre enn forventet avvik mellom effektiv struktur og likevektsstruktur som er rundt en prosent. Dette betyr at strukturen som korresponderer til de effektive rotasjonskonstantene, er svært nær den plane likevektsstrukturen. Likevel ligger strukturen som korresponderer til de effektive rotasjonskonstantene nærmere den tilnærmede likevektstrukturen som er nesten plan, da avviket i rotasjonskonstantene var mindre (tabell 5.1 på s.74).

Det kan ses av de beregnede tilnærmede likevektskoordinatene (tabell 4.6 på s. 47) at det er aminogruppen som avviker fra planaritet. Denne observasjonen er i samsvar med det en finner hvis en sammenligner Z-APN med relaterte forbindelser. Eten som utgjør karbonskjelettet til denne strukturen er helt plan. Vinylcyanid, hvor en nitrilgruppe er substituert for et hydrogenatom i eten, er vist til å være plan.¹⁰¹ Vinyl amin, hvor et hydrogenatom i eten er substituert med en aminogruppe, har en ikke-plan aminogruppe.¹⁰² Det er fremsatt tidligere at konjugasjon favoriserer en plan NH_2 geometri når aminogruppen kommer i tillegg til en elektrofil gruppe.¹⁰³ Avviket i planaritet i aminogruppen i vinyl amin er forklart med steriske effekter.^{103,102}

Det ses av tabell 4.6 at N_{NH_2} ligger under planet og at de to hydrogenatomene på aminogruppen ligger over planet. Det kan ses av tabell 4.3 (s. 40) at H_{anti} avviker 16.6 grader fra planet dobbeltbindingen ligger i og H_{syn} avviker 11.5 grader fra samme

plan. Vinkelen HNH på aminogruppen er 116.5 grader, vinkelen $H_{\text{anti}}\text{NC}$ er 119.0 grader og $H_{\text{syn}}\text{NC}$ er 118.6 grader. Alle disse vinklene er konsistent med en svak pyramidalisering og at denne pyramidaliserte aminogruppen er svakt hellende til syn posisjon.

Det kan ses fra tabell 4.4 (s. 41) at gibbsenergien til den plane c_s strukturen beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ er 0.7 kJ/mol lavere enn for grunntilstanden og at den plane strukturen er en overgangstilstand. Normalfrekvensen som svarer til den imaginære frekvensen, er inversjonen av aminogruppen. Siden mange geometri- og frekvensberegninger er utført for å kartlegge at det ikke er flere minima i nærheten av aminogruppen for den fremkommede likevektsstrukturen, er det grunn til å tro at denne relative energien er feil. Gjennomsnittlig feil i atomeringsenergieer for MP2/6-311+G(3df,2p) på G2 testsettet, som inneholder 55 molekyler med atomer fra første og andre rad er 30.5 kJ/mol.⁶⁸ Det er grunn til å tro at basissettet aug-cc-pVTZ ikke skulle være signifikant bedre. Likevel tyder denne lave energiforskjellen på at den potensielle energiflaten er svært flat i nærheten av den plane strukturen, noe som også er konsistent med den lille kraftkonstanten for inversjonsfrekvensen til aminogruppen på bare 335 cm^{-1} (MP2/aug-cc-pVTZ). I tillegg til å være relativt flat, er den potensielle energiflaten ved aminogruppen et dobbelminimum.

5.3 Relativ stabilitet til Z-3-amino-2-propennitril

5.3.1 Tautomerisme

Tautomerisme er et fenomen som karakteriseres ved rask interkonversjon mellom strukturelle isomere og er oftest observert når et proton skifter fra en atomisk posisjon til en annen i et molekyl.¹⁰⁴ I Z-APN er det muligheter for imin-enamin tautomerisme, ettersom et hydrogenatom på aminogruppen kan migrere og bli addert til C=C dobbelbindingen. Fenomenet er interessant i dette arbeidet, da det vanligvis er imin-

tautomerer som er mest stabil, hvis enaminet har hydrogen på aminogruppen.¹⁰⁴ Det kan ses i tabell 4.1 (s. 42) at det korresponderende iminet til *Z*-APN, 3-iminopropionnitril er 27 kJ/mol høyere i gibbsenergi (G_3 ; 1 atm, 298.15) og fra tabell 4.19 at denne isomeren ikke ble observert i spektrene. Lin *et al* har undersøkt dette iminenamin tautomeriske paret og fant at enamin-tautomerer er den mest stabile tautomerer på grunn av konjugasjon.⁴¹ Dette er begrunnet med at den elektrontiltrekkende kraften til nitrilgruppen forårsaker en nedgang i elektrontettheten og bindingsordenen til C=C dobbeltbindingen. Dermed vil baseegenskapene til α -karbonet minske. Denne effekten destabiliserer iminet og stabiliserer enaminet.

5.3.2 Stereoisomeri

Det kommer frem fra diskusjonen over at *Z*-APN har en økt stabilitet også i forhold til *E*-APN som ikke er forventet, da *E*-isomeren vanligvis er mest stabil når det bare er en substituent på hver side av dobbeltbindingen. Benidar *et al* har tidligere konkludert at denne økte stabiliteten skyldes høyere grad av konjugasjon mellom aminogruppen og dobbeltbindingen i *Z*-APN enn i *E*-APN.⁵ Observasjoner i dette arbeidet støtter denne teorien: Det kan ses i tabell 4.3 (s. 40) at på MP2/aug-cc-pVTZ nivå er C=C dobbeltbindingen og C \equiv N trippelbindingen strukket henholdsvis 0.004 Å og 0.0013 Å mer i *Z*-isomeren enn i *E*-isomeren og at C-C og C-N enkeltbindingene er forkortet med henholdsvis 0.0012 Å og 0.0071 Å i *Z*-isomeren i forhold til *E*-isomeren. Det antas at usikkerhet i relative bindingslengder er mindre enn den gjennomsnittlige usikkerhet i bindingslengder, da noen systematiske feil kanselleres ved sammenligning, slik at disse endringene i bindingslengder er signifikante. Det kan også ses i tabell 4.10 (s. 47) at barrieren for indre rotasjon av aminogruppen er 12 kJ/mol lavere i *E*-isomeren enn i *Z*-isomeren. Barrieren for rotasjon om C=C dobbeltbindingen er 7 kJ/mol lavere i *E*-isomeren enn i *Z*-isomeren (tabell 4.9 s. 46) og dette skyldes at grunntilstanden til *E*-APN er høyere i energi enn *Z*-APN. Dette resultatet er dermed også konsistent med at det er høyere grad av konjugasjon i *Z*-APN enn i *E*-APN. Det er uventet at det er en forskjellig grad av konjugasjon i *Z*- og *E*-isomerene. Dette må skyldes at det er en vekselvirkning

mellom aminogruppen og nitrilgruppen i *Z*-APN. Hvis det ikke hadde vært en slik vekselvirkning så skulle graden av konjugasjon vært den samme i begge isomerene. Denne hypotesen er styrket ved at det er *E*-isomerer som er mest stabile når forbindelsene er protonert. Det er antatt at protonering på nitrilgruppen vil svekke muligheten for hydrogenbinding i *Z*-APN, da protonet tilfører en positiv ladning på nitrilgruppen. Det er ikke utført grundige strukturelle analyser av de protonerte analogene *Z*- og *E*-APN, da dette er utenfor problemstillingen til dette arbeidet.

Vekselvirkningen som gir en økt stabilitet til *Z*-APN, er enten en svak hydrogenbinding og/eller en vekselvirkning mellom båndmomentene. Det kan tenkes at denne bindingen kan være så svak at bindingsenergien i seg selv ikke kan forklare den økte stabiliteten til *Z*-APN, men at den er sterk nok til å forårsake økt grad av konjugasjon. Det kan da tenkes at vekselvirkningen virker som en bro, hvor ladning blir overflyttet fra nitrilgruppen til aminogruppen og at dette øker aminogruppens elektrondonerende egenskaper og øker nitrilgruppens elektrontiltrekkende egenskaper.

5.4 Dannelsen av 3-amino-2-propennitril

5.4.1 Nøytral/nøytral reaksjonsmekanisme

Energiprofiler ved romtemperatur og atmosfæretrykk for denne reaksjonen er vist i figur 4.9 og figur 4.10. Det antas at reaksjonen foregår i to trinn, først et til dannelsen av *E*-APN og så et trinn for *Z/E*-isomeri til dannelsen av *Z*-APN. Det ses av figur 4.6 på (s. 60) at energien avtar med avtagende avstand mellom reaktantene inntil C-N avstanden er 3.2 Å. Ved denne avstanden dannes det et hydrogenbundet reaksjonskompleks med $H_{HCCN} \cdots N_{NH_3}$ avstand 2.1 Å. Denne strukturen er vist i figur 4.6. Dette reaksjonskomplekset dannes med en aktiveringsenergi på 0.5 kJ/mol (ΔG , tabell 4.21 på s. 62: G3; 1 atm, 298,15 K). Usikkerheten i denne energibarrieren forventes å være opp mot 30 kJ/mol, da komplekset inneholder "uvanlige" bindingsforhold og flere atomer enn G3 testsettet. Usikkerheten kan derfor overskride

maksimumsavviket på 21 kJ/mol som er observert i 299 energier inkluderende dannelsesentalpier beregnet med G3 på G3-testsettet som inneholder molekyler med atomer fra andre og tredje periode.⁷² Omron *et al* har observert mikrobølgespektret til dette komplekset etter en blanding av like volumforhold med ammoniakk og cyanoacetylen ved svært lav temperatur.¹⁰⁵ Fra figur 4.6 (s. 60) kan det ses at etter at reaksjonskomplekset er dannet, øker energien med avtagende N-C avstand og molekylet deformeres til å bli ikke-lineært. Energien flater ut når N-C avstanden er 1.7-1.6 Å og øker litt før avstanden er 1.36 Å som den er i Z-APN. Deretter øker energien kraftig på grunn av frastøtning mellom kjernene.

Molekylet vil så gå mye ned i energi ved å få dannet sterkere bindinger ved å passere gjennom overgangstilstanden med anti-stereokjemi over en energi barriere på ΔG^\ddagger 164.1 kJ/mol (G3; 298.15 K, 1 atm) i forhold til reaktantene. Usikkerheten i energien beregnet med G3 til denne overgangstilstanden estimeres også til å være rundt 30 kJ/mol, av samme grunner som over.

Det er ikke helt opplagt at dette første trinnet skal foregå med anti-stereokjemi. Skannet endte i en syn-addisjon (figur 4.6). Dette ignoreres fordi dette er en kunstig optimering med en variabel (N-C avstanden) holdt konstant, fordi kun ammoniakkmolekylet blir addert (ikke aminogruppe og hydrogen samtidig) og fordi skannet ikke ble utført for å finne en overgangstilstand. Det er tidligere antatt at nukleofil addisjon til alkyner generelt foregår ved anti-stereokjemi.^{106,107} I dette tilfellet synes det mest naturlig at ammoniakkmolekylet skal angripe trippelbindingen på motsatt side av nitrilgruppen da det gir minst sterisk frastøtning mellom de to substituentene. I tillegg er dette den mest gunstige konfigurasjonen når ammoniakk og hydrogen skal adderes samtidig, fordi hydrogenet da fester seg på samme side som ammoniakkmolekylet. Tilstedeværelsen av en overgangstilstand kan ikke verifiseres ved observasjon i laboratoriet. Normalfrekvensen som korresponderer til den imaginære frekvensen for den første overgangstilstanden TS I har riktig bevegelse av hydrogen fra aminogruppen til C_α, men aminogruppen er ikke med i vibrasjonen. IRC beregninger kan sannsynliggjøre riktigheten av en slik overgangstilstand, da det er vist ved

testberegninger at metoden er stabil og effektiv.⁶⁷ Det ses i figur 4.8 (s. 62) at IRC for den første overgangstilstanden fører mot riktig minima begge veier. Det ses at N-C avstanden avtar langs reaksjonskoordinaten og at protonet går over fra ammoniakk til cyanoacetylen. Det kan se ut som at overgangstilstanden er en overgangstilstand kun for protonoverførsel og at ammoniakk molekylet allerede er addert i en svak binding. Dette kan bortforklares med at IRC ikke er kommet helt tilbake til det minimumet det startet fra (et vanlig fenomen med IRC),¹⁰⁸ men kan også tyde på at det finnes en mulighet for at det er et intermediat i denne reaksjonen. Også N5-C1 avstanden i den første overgangstilstanden TS I på 1.46 Å (tabell 4.20 på s. 61) kan være konsistent med at det er et reaksjonsintermediat i denne reaksjonen, hvor ammoniakk-molekylet adderes i sin helhet før protonet går over til C_α. Denne muligheten kan ikke utelukkes, men det vil komme frem nedenfor at den fremsatte reaksjonsmekanismen ser plausibel ut uten dette intermediet.

Etter at *E*-isomeren er dannet, går den over til *Z*-isomer ved rotasjon. Barrieren for denne rotasjonen, ΔG^\ddagger , er 211.6 kJ/mol (G3; 298.15 K, 1 atm). Usikkerheten i denne aktiveringsenergien antas, av samme grunner som over, til å være rundt 30 kJ/mol. Rotasjonsbarrieren er konsistent med resultatet til Benidar *et al*, som fant at barrieren for denne rotasjonen er 217.5 kJ/mol beregnet med B3LYP/6-31+G(d,p)/B3LYP/6-311+G(3df,2p).⁵ Det har vist seg tidligere at det har vært problematisk å regne på rotasjonsbarrierene til substituerte etener.¹⁰⁹ Dette er begrunnet med at singel determinantmetoder ikke fanger opp en diradikal natur som rotasjonen til substituerte etylen er kan ha.¹¹⁰ Det kunne derfor ha vært av interesse å beregne denne rotasjonsbarrieren med en metode med større fleksibilitet, som MCSCF eller CI. Allikevel må det påpekes at den fremkommede rotasjonsbarrieren virker rimelig, da den ligger 30 kJ/mol under rotasjonsbarrieren til eten. Tilstedeværelsen av de to substituentene er forventet å senke elektrontettheten i dobbeltbindingen og dermed å senke rotasjonsbarrieren noe i forhold til eten.

Reaksjonsmekanismen som er skissert over, er i overensstemmelse med observasjoner fra laboratoriet. Det ble observert at reaksjonen foregår nærmest fullstendig ved blanding av like mengder ammoniakk og cyanoacetylen i gassfase ved romtemperatur i løpet av et døgn.⁵ Videre ble det observert at forholdet mellom isomerene *Z*- og *E*-APN var 1:1 i reaksjonsblandingen og at dette forholdet økte til 20:1 etter destillasjon i vakuum eller destillasjon rundt 100 °C.^{5,29} Det ble også observert at det er mulig at reaksjonen er selvkatalyserende og at det er vanskelig å vite om reaksjonen foregår på veggene i cellen eller i gassfasen.²⁹ Den foreslåtte nøytral/nøytral reaksjonsmekanismen har $\Delta G = -125.4$ kJ/mol. Dette tilsvarer en likevektskonstant, K_p , på $9.5 \cdot 10^{21}$ og reaksjonen vil foregå spontant og gå helt til høyre. Den relativt høye aktiveringsenergien på $\Delta G^\ddagger = 164.1$ kJ/mol (± 30 kJ/mol) medfører at den vil gå svært sakte ved romtemperatur, med mindre den er katalysert. Dette kan for eksempel skje i kontakt med veggene i cellen som nevnt av Benidar *et al.*⁵ Når først *E*-APN er dannet, kan roteringen til *Z*-APN foregå direkte, siden denne barrieren er 69.5 kJ/mol lavere i gibbsenergi enn den første overgangstilstanden. Produktene kan da dannes i forholdet 1:1. Når stoffet destilleres og varme tilføres, vil kjemisk likevekt innstilles i systemet. Da vil det termodynamisk mest stabile produktet *Z*-APN dominere blandingen. Hvis en antar likevekt i systemet, kan Boltzmannfordelingen benyttes til å beregne forholdet mellom antall molekyler i et energinivå relativt til antall molekyler besatt i et annet energinivå. Boltzmann fordeling ved 298.15 K for molekyler med energiforskjell på 8.4 kJ/mol, gir at forholdet mellom isomerene *E*:*Z* ved likevekt er $\approx 1:25$. Dette stemmer godt overens med det observerte forholdet *E*:*Z* på 1:20 etter destillasjon. Den foreslåtte mekanismen er dermed i samsvar med observasjonene av reaksjonsforløpet i gassfase ved romtemperatur. Denne reaksjonsmekanismen har for høy aktiveringsenergi til at den kan gå i de kalde, tette tåker. Det kan ikke utelukkes at denne addisjonen av ammoniakk kan foregå på overflaten av støv i de varmere deler av de såkalte hot cores.

5.4.2 Ion/molekyl reaksjon

Det kan ses av tabell 4.22 (s. 64) at det er termodynamisk mest gunstig å protonere cyanoacetylen på nitrogenet på nitrilgruppen. Dette er naturlig siden det sterisk sett er enklest for protonet å hekte seg på det frie elektronparet til nitrogen. Dette er konsistent med at denne protoneringen medførte minst endring i strukturen til cyanoacetylen. Det er derfor også rimelig å tro at det er denne protoneringsreaksjonen som har lavest aktiveringsenergi, og at det dermed er denne protonerte forbindelsen av cyanoacetylen som kan forventes å finnes i kalde mørke stjernetåker. Dette er også konsistent med observasjonen om at det bare er denne protonerte forbindelsen av cyanoacetylen som er påvist interstellart,^{83,12} selv om dette kan skyldes at det kun er denne forbindelsen det finnes eksperimentelle data for. Også når det gjelder 3-amino-2-propennitril er det også mest gunstig å protonere molekylet på nitrilgruppen.¹¹¹

Det kommer tydelig frem ved sammenligning av tabell 4.21 (s. 62) og tabell 4.23 (s. 67) at protoneringen senker aktiveringsenergiene betraktelig i forhold til summen av energien til reaktantene. For å forstå hvordan protoneringen påvirker strukturen kan det være nyttig å sammenligne energiene til de protonerte og de nøytrale strukturene. Denne sammenligningen er vist i tabell 5.7.

Tabell 5.7: Sammenligning av entalpier ($H_{\text{protonert}} - H_{\text{nøytral}}$, kJ/mol) for nøytrale ($H_{\text{nøytral}}$, hartrees) og protonerte ($H_{\text{protonert}}$, hartrees) forbindelser som utgjør analoge stasjonære punkter i reaksjonsmekanismene

	$H_{\text{protonert}}$ (hartrees)	$H_{\text{nøytral}}$ (hartrees)	$H_{\text{prot.}} - H_{\text{nøyt.}}$ (kJ/mol)
NH ₃ + HCCCN	-226.263153	-225.979966	-743,5074685
Reaksjonskompleks	-226.286580	-225.986666	-787,424207
TS I, TS III	-226.258725	-225.930854	-860,8253105
<i>E</i> -APN	-226.364109	-226.037132	-858,4781135
TS III, TS IV	-226.328654	-225.957361	-974,8297715
<i>Z</i> -APN	-226.359545	-226.040294	-838,1935005

Det kan ses fra tabell 5.7 at protoneringen generelt stabiliserer forbindelsene med mer enn 700 kJ/mol. Stabiliseringen for den første overgangstilstanden TS III er 74 kJ/mol større enn stabiliseringen for reaksjonskomplekset, slik at den første aktiveringsbarrieren senkes. Videre kan det ses at rotasjonsovergangstilstanden TS IV er stabilisert 117 kJ/mol mer enn *E*-APN ved protoneringen, slik at også denne barrieren senkes ved protonering.

Ved sammenligning av tabell 4.24 (G3; s. 68) og tabell 4.3 (MP2/aug-cc-pVTZ; s. 40) kan det ses at protoneringen medfører en forlengelse på ca 0.4 Å av den sentrale C=C dobbeltbindingen, at enkeltbindingen til aminogruppen (C1-N5) er forkortet med 0.4-0.5 Å og at enkeltbindingen til nitrilgruppen (C2-C3) er forkortet med 0.5 Å. Siden bindingslengder avtar med størrelsen på basissettet for MP2-metoden,⁷³ og G3 metoden bruker MP2(full)/6-31G(d) til optimering av geometri, ser det ut som at forkortningen av C1-N5 og C2-C3 bindingen er signifikant.

Det ble antatt at denne reaksjonen skulle foregå analogt med den nøytrale som er skissert i forrige kapittel. Det er ikke gjort noen undersøkelser for å utelukke andre reaksjonsveier. Entalpi avgis når det første reaksjonskomplekset blir dannet. N-H avstanden i dette komplekset er 1.81 Å (figur 4.11 på s. 65) beregnet med G3 og komplekset er hydrogenbundet. Den første overgangstilstanden i denne reaksjonen ser plausibel ut både fordi energiprofilen og reaksjonskoordinaten i IRC (figur 4.12 på s.66) ser riktig ut. Normalmoden, som korresponderer til den imaginære frekvensen, har riktig bevegelse av hydrogen fra aminogruppen til C_α. Molekylet roterer så til en *Z*-isomer. Den sentrale C=C dobbeltbindingen er 1.39 Å (G3, tabell 4.24 på s. 68). Det kan ses fra tabell 4.21 (s. 62) og tabell 4.23 (s. 67) at rotasjonsbarrieren for rotasjon fra *Z*-isomer til *E*-isomer er senket med 119 kJ/mol sammenlignet med rotasjonsbarrieren om dobbeltbindingen til de nøytrale produktene. Dette kan skyldes at protoneringen stabiliserer den rotasjonelle overgangstilstanden og/eller at rotasjonen foregår rundt en binding med mindre elektrontetthet.

Aktiveringsenergien for det første trinnet i denne reaksjonen, ΔG^\ddagger , er 11.63 ± 30 kJ/mol. Denne barrieren kan godt overkommes selv ved så lave temperaturer som 10 K, siden reaksjonen er en ion/molekyl reaksjon og det er antatt at kinetikken er styrt av Langevins ligning (ligning 31 på s. 26). Den største svakheten ved denne reaksjonsmekanismen er at ammoniakk har høyere protonaffinitet enn cyanoacetylen. Det betyr at dette reaksjonsforløpet ikke vil gå med mindre protonert cyanoacetylen er stabilisert, for eksempel på en overflate. Det ble forsøkt å modellere en slik mekanisme (kapittel 4.3.4), men modelleringen ble ikke vellykket.

Det ser dermed ut som at heller ikke denne reaksjonsmekanismen kan foregå ved gassfasekjemi i de kalde, tette, mørke tåker. Skulle reaksjonen kunne gå, for eksempel ved katalyse og/eller stabilisering på støv, er det ikke sannsynlig at *Z*-isomeren dannes etter denne reaksjonsmekanismen. Det begrunnes med at kjemien er kinetisk styrt i de kalde, tette interstellare tåker, og barrieren for konversjon mellom de to isomerene er 93 kJ/mol. Det ser dermed ut til at for at begge aminosyreprekursorene *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril skal kunne dannes i ISM, må de være dannet ved andre reaksjonsmekanismer enn de som er studert her.

5.4.3 Videre arbeid

Reaksjonsmekanismene til dannelsen av APN i det interstellare rom er studert overfladisk i dette arbeidet og det er fremkommet lite informasjon om hvordan APN kan dannes i ISM. Det fremkommer fra diskusjonen over at reaksjonen mellom ammonium-ionet NH_4^+ og cyanoacetylen er den mest interessante ion/molekylreaksjonen til dannelsen av APN i det interstellare rom. Det hadde derfor vært svært interessant å undersøke denne nærmere. Det ville i den sammenheng også være av interesse å regne på hvordan eventuelle protonerte forbindelser blir nøytrale igjen (rekombinasjonsreaksjoner) og måle eller beregne hastighetskonstanten for denne reaksjonen.

6. Konklusjon

Målet med arbeidet i denne oppgaven var å tilordne mikrobølgespektrene til aminosyreprekursorene *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril med tanke på en mulig påvisning av disse forbindelsene i det interstellare rom i fremtiden. Det var også et mål å undersøke hvordan disse forbindelsene dannes i gassfase-reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen. Reaksjonsmekanismer til dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril ble undersøkt med kvantekjemiske beregninger, både for å forstå dannelsen av forbindelsene i laboratoriet og i de kalde, tette interstellare tåkene. I tillegg ble strukturen og stabiliteten til *Z*-3-amino-2-propennitril undersøkt på grunnlag av mikrobølgespektroskopiske data og kvantekjemiske beregninger.

Struktur og gibbsenergi til de forskjellige reaksjonsproduktene til reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen ble beregnet med G3 og MP2/aug-cc-pVTZ. Reaksjonsproduktene acetonnitril (H_3CCN) og hydrogencyanid (HCN) hadde til sammen den laveste gibbsenergien, men var antatt å ha en høy aktiveringsenergi. De to isomerene *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril lå henholdsvis 7 (± 20) kJ/mol og 15 (± 20) kJ/mol høyere i gibbsenergi enn komponentene acetonnitril og hydrogencyanid (G3; 1 atm, 298.15 K). Det ble derfor konkludert med at *Z*- og *E*-APN er de mest sannsynlige reaksjonsproduktene i reaksjonen mellom ammoniakk og cyanoacetylen i gassfase ved romtemperatur. Dette er i samsvar med observasjonene, da ingen andre reaksjonsprodukter ble observert i prøvene (Benidar *et al.*,⁵ dette arbeidet). Det ble foreslått en reaksjonsmekanisme til dannelsen av *Z*- og *E*-3-amino-2-propennitril som var i samsvar med observasjonene fra laboratoriet. Denne reaksjonsmekanismen hadde en aktiveringsenergi $\Delta^\ddagger G$ på 164 (± 30) kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15 K). I denne reaksjonsmekanismen blir *E*-isomeren dannet i første trinn. Deretter blir denne isomeren konvertert til det mer stabile produktet *Z*-3-amino-2-propennitril ved direkte rotasjon med en aktiveringsenergi på 94 (± 30) kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15K). Denne reaksjonen må foregå ved katalyse på overflate for å kunne forklare observasjonene. Det ble fastslått at denne nøytrale reaksjonen ikke kan

foregå ved gassfase-kjemi i de tette, mørke og ”kalde” tåker. Det ble derfor undersøkt en analog reaksjon, hvor den ene reaktanten cyanoacetylen var protonert. Protoneringen senket aktiveringsenergien med 153 kJ/mol, men det ble fastslått at reaksjonsmekanismen med protonert cyanoacetylen høyst sannsynlig ikke var interessant. Dette var hovedsaklig begrunnet med at ammoniakk har en høyere protonaffinitet enn cyanoacetylen. Det mest sannsynlige utfallet av en kollisjon mellom disse to reaktantene, er derfor at protonet umiddelbart går over til ammoniakk-molekylet. Det ble nevnt at det ikke utelukkes at denne reaksjonen kan foregå på støv hvis protonert cyanoacetylen er stabilisert. Beregningene viste også at det er *E*-isomeren som er mest stabil når denne forbindelsen er protonert, da protonert *E*-APN hadde en ΔG 12.0 kJ/mol lavere enn protonert *Z*-APN.

Det ble funnet at *Z*-APN har en uvanlig høy stabilitet i forhold til isomeren *E*-APN og imin-tautomeren 3-imino-propionnitril. Den strukturelle analysen av *Z*-3-amino-2-propennitril viste at dette i stor grad skyldes at *Z*-APN har en høyere grad av konjugasjon enn de andre forbindelsene. Denne konjugasjonen kunne ses i alle bindinger og særlig i enkeltbindingen mellom aminogruppen og dobbeltbindingen, som hadde dobbeltbindingskarakter (1.36 Å, MP2/aug-cc-pVTZ). Den høye konjugasjonen til *Z*-APN kunne også ses i rotasjonsbarrierene. Rotasjonsbarrieren om den sentrale dobbeltbindingen ble beregnet til å være 219 kJ/mol (G3; 1 atm, 298.15K) og det er rundt 30 kJ/mol lavere enn rotasjonsbarrieren til eten. Dette er i samsvar med at Benidar *et al* og Lin *et al* har påpekt tidligere at *Z*-APN har en høy grad av konjugasjon.^{5,41} Denne konjugasjonen kan skyldes at det er en gunstig vekselvirkning mellom aminogruppen og nitrilgruppen. En slik vekselvirkning kan øke aminogruppens elektrondonerende egenskaper og øke nitrilgruppens elektrontiltrekkende egenskaper, og dermed fremme elektrondelokalisasjon og konjugasjon. Denne vekselvirkningen kan være i form av en hydrogenbinding mellom et hydrogenatom på aminogruppen og π -elektronene, nitrogenatomet eller karbonatomet på nitrilgruppen. Vekselvirkningen kan også forekomme mellom de to motsatt orienterte bindingsmomentene i aminogruppen (1.3 D) og nitrilgruppen (3.6 D), da avstanden mellom disse bindingsmomentene er 2.8 Å og 2.9 Å ved endene av

bindingsmomentene. *Z*-APN ble funnet til å være nær plan ved beregninger på MP2/aug-cc-pVTZ nivå, med et lite avvik fra planaritet i aminogruppen. Dette er i samsvar med den observerte inertiladefekten på $0.1290(20) \cdot 10^{-20} \text{ u} \cdot \text{m}^2$.

Spektret til *Z*-APN ble tatt opp i hele området fra 7-62 GHz og 72 linjer ble tilordnet. Rotasjonskonstantene ble bestemt til $A = 12583.57(32) \text{ MHz}$, $B = 3766.077(14) \text{ MHz}$ og $C = 2896.433(13) \text{ MHz}$. Det ble introdusert en usikkerhet i rotasjonskonstantene fordi spektret hadde en finstruktur som ikke var oppløst i den benyttede spektrografen. Det var ikke mulig å bestemme alle de kvartiske sentrifugalstrekningskonstantene, men Δ_J ble bestemt til $4.293(33) \text{ kHz}$, Δ_{JK} til $-30.393(78) \text{ kHz}$ og δ_J til $1.237(56)$. Spektret til *E*-isomeren ble ikke funnet. Dette var i samsvar med beregningene, da de forutsa at *E*:*Z* forholdet mellom isomerene ved likevekt (etter destillasjon) vil være 1:25. Dipolmomentet ble bestemt eksperimentelt til å være $4.90(10)$ under antagelsen om at forbindelsen var plan og denne verdien var 12 prosent høyere enn dipolmomentet beregnet med MP2/aug-cc-pVTZ på den ikke-plane likevektsstrukturen. Det ble også tilordnet spekter til tre vibrasjonseksiterte tilstander og de to laveste vibrasjonsfrekvensene ble bestemt ved relativ intensitetsmålinger. Det ble også tatt opp spekter til seks isotopologe forbindelser av *Z*- og *E*-APN og forsøkt bestemt en substitusjonsstruktur på grunnlag av disse dataene. Det viste seg at for mange atomer i dette molekylet lå nære hovedtreghetsaksene til at en pålitelig struktur kunne bestemmes.

Referanser

- 1 Y.-B. Xiang, S. Drenkard, K. Baumann, D. Hickey, and A. Eschenmoser,
Helvetica Chimica Acta **77** (8), 2209 (1994).
- 2 J.-C. Guillemin, C. M. Breneman, J. C. Joseph, and J. P. Ferris, Chemistry--A
European Journal **4** (6), 1074 (1998).
- 3 A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch,
Physical Review Letters **21** (25), 1701 (1968).
- 4 B. E. Turner, Astrophysical Journal **163** (1)(Pt. 2), L35 (1971).
- 5 A. Benidar, J.-C. Guillemin, O. Mo, and M. Yanez, Journal of Physical
Chemistry A **109** (21), 4705 (2005).
- 6 S. Drenkard, J. Ferris, and A. Eschenmoser, Helv Chim Acta FIELD Full
Journal Title:Helvetica chimica acta **73**, 1373 (1990).
- 7 S. W. Fox, *The Origins of Prebiological Systems and of Their Molecular
Matrices*. (1965).
- 8 R. A. Sanchez, J. P. Ferris, and L. E. Orgel, Science (Washington, DC, United
States) **154** (3750), 784 (1966).
- 9 J. Hollis, M., Personal communication (2005).
- 10 E. Askeland, H. Mollendal, E. Uggerud, J.-C. Guillemin, J.-R. Aviles Moreno,
J. Demaison, and T. R. Huet, Journal of Physical Chemistry A **110** (46), 12572
(2006).
- 11 R. Steinberg & Family and A. Block.
12 http://www.ph1.uni-koeln.de/vorhersagen/molecules/main_molecules.html, in
Molecules in Space, edited by S. Thorwirth (2006).
- 13 http://www.astrochymist.org/astrochymist_mole.html, in *The Astrochymist*,
edited by D. Woon (2007).
- 14 E. Herbst, Journal of Physical Chemistry A **109** (18), 4017 (2005).
- 15 A. G. G. M. Tielens, *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*.
(2005).
- 16 W. D. Watson, Reviews of Modern Physics **48** (4), 513 (1976).
- 17 M. Guelin, W. D. Langer, R. L. Snell, and H. A. Wootten, Astrophysical
Journal **217** (3, Pt. 2), L165 (1977).
- 18 J. Lequeux, *The Interstellar Medium*. (2003).
- 19 Y.-J. Kuan, S. B. Charnley, H.-C. Huang, Z. Kisiel, P. Ehrenfreund, W.-L.
Tseng, and C.-H. Yan, Advances in Space Research **33** (1), 31 (2004).
- 20 J. M. Greenberg, NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical
Sciences **416** (Chemistry of Life's Origins), 195 (1993).
- 21 W. M. Irvine, Origins of Life and Evolution of the Biosphere **28** (4-6), 365
(1998).
- 22 J. M. Greenberg, Comets, 131 (1982).
- 23 M. J. Mumma, M. A. DiSanti, N. Dello Russo, M. Fomenkova, K. Magee-
Sauer, C. D. Kaminski, and D. X. Xie, Science (Washington, D. C.) **272**
(5266), 1310 (1996).

- 24 W. M. Irvine, D. Bockelee-Morvan, D. C. Lis, H. E. Matthews, N. Biver, J. Crovisier, J. K. Davies, W. R. Dent, D. Gautier, P. D. Godfrey, J. Keene, A. J. Lovell, T. C. Owen, T. G. Phillips, H. Rauer, F. P. Schloerb, M. Senay, and K. Young, *Nature FIELD Full Journal Title:Nature* **383** (6599), 418 (1996).
- 25 K. D. McKeegan, J. Aleon, J. Bradley, D. Brownlee, H. Busemann, A. Butterworth, M. Chaussidon, S. Fallon, C. Floss, J. Gilmour, M. Gounelle, G. Graham, Y. Guan, P. R. Heck, P. Hoppe, I. D. Hutcheon, J. Huth, H. Ishii, M. Ito, S. B. Jacobsen, A. Kearsley, L. A. Leshin, M.-C. Liu, I. Lyon, K. Marhas, B. Marty, G. Matrajt, A. Meibom, S. Messenger, S. Mostefaoui, S. Mukhopadhyay, K. Nakamura-Messenger, L. Nittler, R. Palma, R. O. Pepin, D. A. Papanastassiou, F. Robert, D. Schlutter, C. J. Snead, F. J. Stadermann, R. Stroud, P. Tsou, A. Westphal, E. D. Young, K. Ziegler, L. Zimmermann, and E. Zinner, *Science (Washington, DC, United States)* **314** (5806), 1724 (2006).
- 26 J. Oro, *Nature* **190** (4774), 389 (1961).
- 27 C. Chyba and C. Sagan, *Nature (London, United Kingdom)* **355** (6356), 125 (1992).
- 28 A. H. Delsemme, *Advances in Space Research* **15** (3), 49 (1994).
- 29 J.-C. Guillemin, M. Bouyahyi, and E. Hassan Riague, *Advances in Space Research* **33** (1), 81 (2004).
- 30 S. Chang, *NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences* **416** (Chemistry of Life's Origins), 259 (1993).
- 31 S. L. Miller, *Science FIELD Full Journal Title:Science* **117** (3046), 528 (1953).
- 32 W. R. Kuhn and S. K. Atreya, *Icarus* **37** (1), 207 (1979).
- 33 J. F. Kasting, *Science (Washington, DC, United States)* **259** (5097), 920 (1993).
- 34 A. Eschenmoser and E. Loewenthal, *Chemical Society Reviews* **21** (1), 1 (1992).
- 35 G. Ksander, G. Bold, R. Lattmann, C. Lehmann, T. Frueh, Y. B. Xiang, K. Inomata, H. P. Buser, J. Schreiber, and et al., *Helvetica Chimica Acta* **70** (4), 1115 (1987).
- 36 S. Drenkard, J. Ferris, and A. Eschenmoser, *Helvetica Chimica Acta* **73** (5), 1373 (1990).
- 37 O. Mo, M. Yanez, and J.-C. Guillemin, *ARKIVOC (Gainesville, FL, United States)* (9), 239 (2005).
- 38 R. R. Pappalardo, E. Sanchez Marcos, M. F. Ruiz-Lopez, D. Rinaldi, and J. L. Rivail, *Journal of Physical Organic Chemistry* **4** (3), 141 (1991).
- 39 R. R. Pappalardo, E. Sanchez Marcos, M. F. Ruiz-Lopez, D. Rinaldi, and J. L. Rivail, *Journal of the American Chemical Society* **115** (9), 3722 (1993).
- 40 E. Kleinpeter and A. Schulenburg, *Tetrahedron Letters* **46** (36), 5995 (2005).
- 41 J.-F. Lin, C.-C. Wu, and M.-H. Lien, *Journal of Physical Chemistry* **99** (46), 16903 (1995).
- 42 A. Eschenmoser, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **24** (5), 389 (1994).

- 43 H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*. (1974).
- 44 W. Gordy and R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra (Technique of Organic Chemistry, Vol. 9: Chemical Application of Spectroscopy, Pt. 2)*. (1970).
- 45 J. E. Wollrab, *Rotational Spectra and Molecular Structure Physical Chemistry. Series of Monographs, No. 13*. (1967).
- 46 M. Born and R. Oppenheimer, *Annalen der Physik (Berlin, Germany)* **84**, 457 (1927).
- 47 B. S. Ray, *Zeitschrift fuer Physik* **78**, 74 (1932).
- 48 G. W. King, R. M. Hainer, and P. C. Cross, *Journal of Chemical Physics* **11**, 27 (1943).
- 49 J. K. G. Watson, *Journal of Chemical Physics* **46** (5), 1935 (1967).
- 50 S. Golden and E. B. Wilson, Jr., *Journal of Chemical Physics* **16**, 669 (1948).
- 51 H. S. Liszt, R. Lucas, and J. Pety, *Astronomy and Astrophysics* **448** (1), 253 (2006).
- 52 E. Herbst, *Advances in Gas Phase Ion Chemistry* **3**, 1 (1998).
- 53 L. M. Ziurys, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103** (33), 12274 (2006).
- 54 E. Herbst, *Chemical Society Reviews* **30** (3), 168 (2001).
- 55 E. Herbst, *Astrophysics and Space Science Library* **241** (Millimeter-Wave Astronomy), 341 (1999).
- 56 E. Herbst and W. Klemperer, *Astrophysical Journal* **185** (2)(Pt. 1), 505 (1973).
- 57 I. W. M. Smith, A. M. Sage, N. M. Donahue, E. Herbst, and D. Quan, *Faraday Discussions* **133**, 137 (2006).
- 58 G. Winnewisser and E. Herbst, *Topics in Current Chemistry* **139** (Org. Geo-Cosmochem.), 119 (1987).
- 59 H. Møllendal, A. Leonov, and A. de Meijere, *Journal of Physical Chemistry A* **109** (28), 6344 (2005).
- 60 H. Møllendal, *mx*, personal communication.
- 61 F. J. Wodarczyk and E. B. Wilson, Jr., *Journal of Molecular Spectroscopy* **37** (3), 445 (1971).
- 62 J. Kraitchman, *American Journal of Physics* **21**, 17 (1953).
- 63 C. C. Costain, *Transactions of the American Crystallographic Association* **2**, 157 (1966).
- 64 B. P. Van Eijck, *Journal of Molecular Spectroscopy* **91** (2), 348 (1982).
- 65 D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *Journal of Chemical Physics* **40** (11), 3142 (1964).
- 66 W. J. Duffin, *Electricity and magnetism*. (1990).
- 67 C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *Journal of Chemical Physics* **90** (4), 2154 (1989).
- 68 C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. (2002).
- 69 D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr., *Journal of Chemical Physics* **98** (2), 1358 (1993).
- 70 A. D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **98** (2), 1372 (1993).

- 71 C. Moller and M. S. Plesset, *Physical Review* **46**, 618 (1934).
- 72 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, and J. A. Pople,
73 *Journal of Chemical Physics* **109** (18), 7764 (1998).
- 74 T. Helgaker, J. Gauss, P. Joergensen, and J. Olsen, *Journal of Chemical
Physics* **106** (15), 6430 (1997).
- G. W. T. M. J. Frisch, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, , J. R. C. M. A. Robb, J.
A. Montgomery, Jr., T. Vreven, , J. C. B. K. N. Kudin, J. M. Millam, S. S.
Iyengar, J. Tomasi, , B. M. V. Barone, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, , H. N.
G. A. Petersson, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, , J. H. R. Fukuda, M. Ishida,
T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, , M. K. H. Nakai, X. Li, J. E. Knox, H. P.
Hratchian, J. B. Cross, , J. J. C. Adamo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O.
Yazyev, , R. C. A. J. Austin, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, , G. A.
V. K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, , S. D. V. G. Zakrzewski, A.
D. Daniels, M. C. Strain, , D. K. M. O. Farkas, A. D. Rabuck, K.
Raghavachari, , J. V. O. J. B. Foresman, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, , B.
B. S. J. Cioslowski, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, , R. L. M. I. Komaromi,
D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, , A. N. C. Y. Peng, M. Challacombe, P.
M. W. Gill, , and W. C. B. Johnson, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A.
Pople, , Gaussian 03, Revision B.04 (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003).
- 75 http://www.gaussian.com/g_ur/g03mantop.htm, in *Gaussian 03 Online
Manual* (Gaussian.com, 2006).
- 76 J. S. Coursey, Schwab, D. J. and Dragoset, R.A. , (NIST National Institute of
Standards and Technology, 2005).
- 77 J. K. G. Watson, *Vibrational Spectra and Structure* **6**, 1 (1977).
- 78 T. Huet, personal communication (2006).
- 79 H. Møllendal, personal communication (2006).
- 80 F. Pawlowski, P. Jorgensen, J. Olsen, F. Hegelund, T. Helgaker, J. Gauss, K.
L. Bak, and J. F. Stanton, *Journal of Chemical Physics* **116** (15), 6482 (2002).
- 81 <http://spec.jpl.nasa.gov/>, in *Molecular Spectroscopy*, edited by H. Pickett (Jet
Propulsion Laboratory, 2006).
- 82 L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, and J. A. Pople, *Journal of
Chemical Physics* **94** (11), 7221 (1991).
- 83 K. Kawaguchi, Y. Kasai, S. Ishikawa, M. Ohishi, N. Kaifu, and T. Amano,
Astrophysical Journal **420** (2, Pt. 2), L95 (1994).
- 84 (International Union of Pure and Applied Chemistry).
- 85 A. C. Scheiner, J. Baker, and J. W. Andzelm, *Journal of Computational
Chemistry* **18** (6), 775 (1997).
- 86 Anon, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, Edited by
David R. Lide.* (2004).
- 87 G. Fogarasi and P. G. Szalay, *Journal of Physical Chemistry A* **101** (7), 1400
(1997).
- 88 M. Pelegri, O. Roberto-Neto, and F. B. C. Machado, *Chemical Physics
Letters* **414** (4-6), 495 (2005).
- 89 P. D. Jarowski, F. Diederich, and K. N. Houk, *Journal of Physical Chemistry
A* **110** (22), 7237 (2006).

- 90 Y. Mo, P. v. R. Schleyer, W. Wu, M. Lin, Q. Zhang, and J. Gao, *Journal of Physical Chemistry A* **107** (46), 10011 (2003).
- 91 J. Sandström, *Topics of Stereochemistry*. (1983).
- 92 E. Kleinpeter, *Journal of the Serbian Chemical Society* **71** (1), 1 (2006).
- 93 E. Kleinpeter, S. Klod, and W.-D. Rudolf, *Journal of Organic Chemistry* **69** (13), 4317 (2004).
- 94 R. Evers and M. Michalik, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Universitaet Rostock, Naturwissenschaftliche Reihe* **39** (7), 44 (1990).
- 95 T. J. Dwyer and P. G. Jasien, *Theochem* **363** (2), 139 (1996).
- 96 G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*. (1960).
- 97 G. Desiraju and T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond: Applications to Structural Chemistry and Biology*. (1999).
- 98 G. A. Jeffrey and Editor, *An Introduction to Hydrogen Bonding*. (1997).
- 99 A. Bondi, *Journal of Physical Chemistry* **68** (3), 441 (1964).
- 100 O. Erner, *Dipole Moments in Organic Chemistry*. (1975).
- 101 J. M. Colmont, G. Wlodarczak, D. Priem, H. S. P. Muller, E. H. Tien, R. J. Richards, and M. C. L. Gerry, *Journal of Molecular Spectroscopy* **181** (2), 330 (1997).
- 102 H. M. Badawi, *Theochem* **726** (1-3), 253 (2005).
- 103 F. J. Lovas, F. O. Clark, and E. Tiemann, *Journal of Chemical Physics* **62** (5), 1925 (1975).
- 104 M. B. Smith and J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 5th Edition*. (2000).
- 105 R. M. Omron, A. R. Hight Walker, G. Hilpert, G. T. Fraser, and R. D. Suenram, *Journal of Molecular Spectroscopy* **179** (1), 85 (1996).
- 106 J. I. Dickstein and S. I. Miller, *Chem. Carbon-Carbon Triple Bond* **2**, 813 (1978).
- 107 R. W. Strozier, P. Caramella, and K. N. Houk, *Journal of the American Chemical Society* **101** (5), 1340 (1979).
- 108 E. Rusu and G. Rusu, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Edited by James Foremen and Ellen Frisch*. (1999).
- 109 R. Benassi, C. Bertarini, E. Kleinpeter, and F. Taddei, *Theochem* **498**, 217 (2000).
- 110 R. Benassi, C. Bertarini, F. Taddei, and E. Kleinpeter, *Theochem* **541**, 101 (2001).
- 111 H. Wu and R. Glaser, *Chemical Research in Toxicology* **18** (2), 111 (2005).

Vedlegg

Vedlegg A: Artikkel publisert på bakgrunn av dette arbeidet

12572

J. Phys. Chem. A 2006, 110, 12572–12584

Microwave Spectrum, Structure, and Quantum Chemical Studies of a Compound of Potential Astrochemical and Astrobiological Interest: *Z*-3-Amino-2-propenenitrileEva Askeland,[†] Harald Møllendal,^{*,†} Einar Uggerud,[†] Jean-Claude Guillemin,[‡] Juan-Ramon Aviles Moreno,[§] Jean Demaison,[§] and Thérèse R. Huefi[§]

Department of Chemistry, University of Oslo, Post Office Box 1033 Blindern, NO-0315 Oslo, Norway, UMR CNRS 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, F-35700 Rennes, France, and Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes, et Molécules, UMR CNRS 8523, Université de Lille I, Bat. P5, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France

Received: July 3, 2006; In Final Form: August 25, 2006

Z-3-Amino-2-propenenitrile, H₂NCH=CHCN, a compound of astrochemical and astrobiological interest, has been studied by Stark and Fourier transform microwave spectroscopy along with eight of its isotopologues; the synthesis of five of these are reported. The spectra of the ground vibrational state and of three vibrationally excited states belonging to the two lowest normal modes were assigned for the parent species, whereas the ground states were assigned for the isotopologues. The frequency of the lowest in-plane bending fundamental vibration was determined to be 152(20) cm⁻¹ and the frequency of the lowest out-of-plane fundamental mode was found to be 176(20) cm⁻¹ by relative intensity measurements. A delicate problem is whether this compound is planar or slightly nonplanar. It was found that the rotational constants of the nine species cannot be used to conclude definitely whether the molecule is planar or not. The experimental dipole moment is $\mu_a = 16.45(12)$, $\mu_b = 2.86(6)$, $\mu_c = 0$ (assumed), and $\mu_{\text{tot}} = 16.70(12) \times 10^{-30}$ C m [5.01(4) D]. The quadrupole coupling constants of the two nitrogen nuclei are $\chi_{\text{aa}} = -1.4917(21)$ and $\chi_{\text{cc}} = 1.5644(24)$ MHz for the nitrogen atom of the cyano group and $\chi_{\text{aa}} = 1.7262(18)$ and $\chi_{\text{cc}} = -4.0591(17)$ MHz for the nitrogen atom of the amino group. Extensive quantum-chemical calculations have been performed, and the results obtained from these calculations have been compared with the experimental values. The equilibrium structures of vinylamine, vinyl cyanide, and *Z*-3-amino-2-propenenitrile have been calculated. These calculations have established that the equilibrium structure of the title compound is definitely nonplanar. However, the MP2/VQZ energy difference between the planar and nonplanar forms is small, only -423 J/mol. *Z*-Amino-2-propenenitrile and *E*-3-amino-2-propenenitrile are formed simply by mixing ammonia and cyanoacetylene at room temperature. A plausible reaction path has been modeled. G3 calculations indicate that the enthalpy (298.15 K, 1 atm) of the transition state is about 130 kJ/mol higher than the sum of the enthalpies of the reactants ammonia and cyanoacetylene. This energy difference is comparatively high, which indicates that both *E*- and *Z*-3-aminopropenenitrile are not likely to be formed in the gas phase in cold interstellar clouds via a collision between ammonia and cyanoacetylene. An alternative reaction between protonated cyanoacetylene (H-C≡C-C≡NH⁺) and ammonia is predicted to have a much lower activation energy than the reaction between the neutral molecules. Although protonated *E*- and *Z*-3-aminopropenenitrile in principle may be formed this way, it is more likely that a collision between NH₃ and H-C≡C-C≡NH⁺ leads to NH₄⁺ and H-C≡C-C≡N.

Introduction

It was pointed out in a very recent study¹ that the two isomers of aminopropenenitrile, *Z*- and *E*-3-amino-2-propenenitrile (H₂N-CH=CH-C≡N), might exist in the interstellar medium, in comets, and in the atmospheres of planets, and they may also have existed on primitive Earth. The reason for this suggestion is that this compound is readily formed in a 1:1 *Z*:*E* mixture at room temperature in the gas phase² or in solution³ simply by mixing cyanoacetylene (HC≡C-C≡N) and ammonia (NH₃), two compounds that are prevalent in the Universe. The reactant cyanoacetylene has, for example, been observed in

interstellar space,^{4,5} in comets⁶ and in the atmosphere of Titan.^{7,8} The other precursor, ammonia, is also a ubiquitous extraterrestrial molecule.^{9,10} Moreover, Eschenmoser and co-workers^{3,11–15} have pointed out that aminopropenenitrile may have played a role in prebiotic chemistry in the formation of carbohydrates and amino acids.

Previous investigations^{1,3} of the title compound have shown that the *Z*:*E* ratio, which is roughly 1:1 in the reaction mixture, increases to about 20:1 after distillation in vacuo. Distilled samples were used in the most recent study,¹ in which the infrared (IR) spectrum of aminopropenenitrile was investigated in the 500–4000 cm⁻¹ spectral region in the gas and liquid phases. The spectrum of only the major *Z*-isomer was observed in the gaseous state, whereas the IR spectra of both isomers were observed in the liquid. Quantum-chemical calculations of several physical properties were also performed.¹ G2¹⁶ and

* Corresponding author. Telephone: +47 2285 5674. Fax: +47 2285 5441. E-mail: harald.mollendal@kjemi.uio.no.

[†] University of Oslo.

[‡] Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

[§] Université de Lille I.

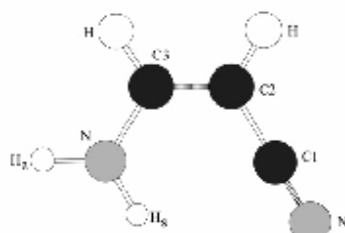


Figure 1. Model of *Z*-3-amino-2-propenenitrile (APN) with atom numbering. Evidence is presented to show that the compound has a slightly nonplanar equilibrium conformation.

density functional theory calculations employing the B3LYP^{17,18} procedure with the 6-311+G(3df,2p) basis set both predict the *Z*-isomer to be approximately 8.0 kJ/mol (Gibbs energy difference at 100 K) more stable than the *E*-isomer.¹ It was also found that a rotation about the double bond is the likely thermal interconversion path between the *Z*- and the *E*-isomers, whereas this isomerization may occur via an enamine–imine tautomerism path in a basic solution. The transition state for the thermal interconversion was predicted to lie approximately 215 kJ/mol above the energy of the *Z*-isomer.¹

Nitriles are among the most commonly reported interstellar organic molecules and have been identified in a number of sources in interstellar space.^{19,20} It is considered likely that nitriles containing an amino group have played a key role in the formation of amino acids, which have been found in certain meteorites.²⁰ A radio astronomical search for the *Z*-isomer of the title compound in the Sagittarius B2 (N) interstellar cloud has recently been performed.²¹ This search concentrated on identifying microwave (MW) signals from this source that coincide with the MW transitions presented in this work, but no identifications could be made.²¹

The likely formation of extraterrestrial aminopropenenitrile and its potentially prebiotic role were the main motivations for undertaking the present MW and quantum chemical study of *Z*-3-amino-2-propenenitrile, henceforth called APN. A model with atom numbering is depicted in Figure 1.

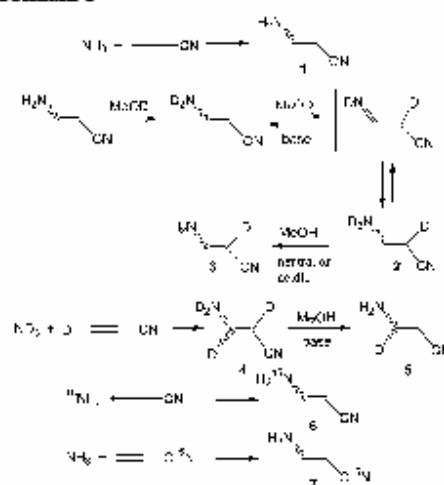
The MW spectrum of APN was investigated because such spectra are very useful for identifying molecules in interstellar space, in the gas jets of comets, and in the atmospheres of planets.¹⁹ Both Stark-modulated (Oslo) and Fourier transform (Lille) MW spectroscopy have been employed, since these techniques yield complementary information.

The MW spectra of several isotopologues have also been investigated because they should be of interest in a possible future identification of APN in the Universe. Another reason for studying isotopologues has been that the rotational constants obtained from their MW spectra can be used to derive information about the structure of this compound.

On aspect of the structure of APN is whether this molecule is exactly planar. Interestingly, the related molecule vinylamine (H₂C=CHNH₂) is definitely nonplanar.^{22–24} The title compound thus offers the possibility of investigating the effect the nitrile substituent may have on the structural properties. The molecular dipole moment and the nuclear quadrupole coupling constants of the two nitrogen nuclei are also important for the determination of the molecular symmetry and bonding properties and have therefore been investigated in the course of this study.

Quantum-chemical calculations at high levels of theory have also been performed primarily to assist in the assignment procedure, to predict an accurate equilibrium structure, dipole

SCHEME 1



moment, and quadrupole coupling constants, and to model the gas-phase reaction between ammonia and cyanoacetylene forming 3-aminopropenenitrile.

Experimental Section

Synthesis of 3-Amino-2-propenenitrile and Its Isotopologues. 3-Amino-2-propenenitrile has been synthesized by mixing gaseous ammonia and cyanoacetylene.¹ The preparations of cyanoacetylene, cyanoacetylene-*d*, and cyanoacetylene-¹⁵N are given in the Supporting Information. ¹⁵N-enriched ammonia was used to synthesize the ¹⁵N species. The syntheses of the 2- and 3-deuterated derivatives were more difficult to perform. This work was complicated by the fast exchange between the hydrogen(s) or deuterium(s) of ammonia and cyanoacetylene. It has already been reported that the thermal *E* → *Z* isomerization does not occur via an enamine–imine tautomerism.¹ However, such tautomerism occurs in the presence of a base. Thus a 95:5 *Z*:*E* ratio of aminopropenenitrile led to a 1:1 *Z*:*E* ratio by addition of small amounts of a base such as sodium hydroxide, triethylamine, or 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU).¹ We used this property to prepare the two deuterated derivatives. All these results are summarized in Scheme 1.

(*Z*+*E*)-3-Amino-*d*₂-2-deuterio-2-propenenitrile (2). (*Z*+*E*)-3-Amino-2-propenenitrile (1; 1.36 g, 20 mmol) was introduced in a flask with 5 mL of methanol-*d*. A few drops of triethylamine were added. After 2 h of stirring at room temperature, the low-boiling compounds were evacuated in vacuo. This sequence was repeated by addition of methanol-*d* and triethylamine. The crude compound 2 in a 1:1 *Z*:*E* ratio was purified by distillation in vacuo (bp_{0.1}, 63 °C) to give 2 (95:5 *Z*:*E* ratio) in a 78% yield (1.10 g). Isot pur > 97%. (*Z*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.78 (t, 1H, ³J_{HD} < 1 Hz, CH–N). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 63.1 (¹J_{CD} = 27.3 Hz, CH–CN); 118.4 (CN); 149.5 (CH–N). (*E*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 6.98 (t, 1H, ³J_{HD} = 1.9 Hz, CH–N). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 65.2 (¹J_{CD} = 27.3 Hz, CH–CN); 122.2 (CN); 151.0 (CH–N). IR (neat, ν, cm^{−1}): 2529 (ν_{N–D}) (m), 2189 (ν_{C≡N}) (s), 1618 (ν_{C=C}) (s), 1308 (s), 977 (s). HRMS. Calcd for C₃H₁D₂N₂: 71.0563. Found: 71.0561.

(*Z+E*)-3-Amino-2-deuterio-2-propenenitrile (3). (*Z+E*)-3-Amino-*d*₂-2-deuterio-2-propenenitrile 2 (710 mg, 10 mmol) was introduced in a flask with 5 mL of methanol. After 5 min of stirring, methanol was removed in vacuo. Compound 3 purified by distillation in vacuo (bp_{0.1}, 63 °C) was obtained in a 85% yield (587 mg). Isot pur > 94%. (*Z*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 4.96 (s brd, 2H, NH₂); 6.77 (t, 1H, ³J_{HH} = 10.6 Hz, ³J_{HD} = 1.3 Hz, CH–N). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 62.6 (¹J_{CD} = 27.1 Hz, CH–CN); 118.5 (²J_{CD} = 12.0 Hz, CN); 149.9 (CH–N). (*E*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 4.96 (s brd, 2H, NH₂); 6.92 (t, 1H, ³J_{HH} = 10.7 Hz, ³J_{HD} = 1.9 Hz, CH–N). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 65.2 (¹J_{CD} = 25.6 Hz, CH–CN); 121.4 (CN); 151.2 (CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-*d*₃-2,3-deuterio-2-propenenitrile (4). Gaseous ammonia-*d*₃ was mixed with cyanoacetylene-*d*, as reported for 1¹ (Supporting Information), and the product was purified by distillation in vacuo (yield: 80%). (*Z*) ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 61.4 (¹J_{CD} = 27.3 Hz, CH–CN); 118.8 (CN); 149.8 (¹J_{CD} = 25.7 Hz, CH–N). (*E*) ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 63.1 (¹J_{CD} = 26.0 Hz, CH–CN); 121.6 (CN); 151.0 (¹J_{CD} = 25.8 Hz, CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-3-deuterio-2-propenenitrile (5). Compound 4 (720 mg, 10 mmol) was introduced in a flask with methanol (10 mL), and a few drops of triethylamine were added. After 2 h of stirring at room temperature, the low-boiling compounds were removed in vacuo and the (*Z+E*)-3-amino-3-deuterio-2-propenenitrile (4) was purified by distillation (bp_{0.1}, 63 °C). Yield: 566 mg, 8.2 mmol, 82%. Isot pur > 94%. (*Z*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 3.97 (s, 1H, CH–CN); 4.86 (s brd, 2H, NH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 63.0 (CH–CN); 118.5 (CN); 149.8 (¹J_{CD} = 25.7 Hz, CH–N). (*E*) ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 4.27 (s, 1H, CH–CN); 4.52 (s brd, 2H, NH₂). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 65.5 (CH–CN); 121.4 (CN); 151.0 (¹J_{CD} = 25.7 Hz, CH–N).

(*Z+E*)-3-Amino-¹⁵N-2-propenenitrile (6).²⁵ This compound was prepared in a 80% yield by the synthesis described for 1¹ (Supporting Information) using ammonia-¹⁵N and cyanoacetylene. ¹⁵N NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ –302.0 (*E*), ¹J_{NH} = 90.5 Hz; –301.0 (*Z*), ¹J_{NH} = 92 Hz.

(*Z+E*)-3-Amino-2-propenenitrile-¹⁵N (7).²⁵ This compound was prepared in a 80% yield by the synthesis described for 1¹ using ammonia and cyanoacetylene-¹⁵N. (*Z*) ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 61.4 (CH–CN); 118.9 (¹J_{CN} = 17.6 Hz, CN); 150.5. (*E*) ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ 63.7 (CH–CN), 122.0 (¹J_{CN} = 18.4 Hz, CN); 151.8 (CH–N). ¹⁵N NMR (CDCl₃, 500.1 MHz): δ –135.4 (*E*); –121.0 (*Z*).

Z-3-Amino-*d*₂-2-propenenitrile (8). There are two rotamers in this case having the H–N–C–C chain of atoms in a syn-periplanar or in an anti-periplanar configuration, respectively. Both these species were produced by exchange between *Z*-3-amino-2-propenenitrile and heavy water in the MW cell. The cell was first conditioned with heavy water. Fumes of the APN were then introduced. The spectra of the syn-periplanar and anti-periplanar forms produced in this manner were each observed to have roughly 25% of the intensity of the spectrum of the pure parent species.

Stark Spectrometer Experiment. The MW spectrum of APN was studied at room temperature in the 10–80 GHz spectral region with the Stark spectrometer in Oslo. The main features of this spectrometer have been described elsewhere.^{26,27}

Preliminary quantum-chemical calculations indicated that APN should have a dipole moment component along the *a*-principal inertial axis of about 17 × 10^{–30} C m [5 D] (see below). This should result in a comparatively strong MW

spectrum. However, it turned out that it was problematic to obtain a sufficiently strong Stark spectrum for several reasons. The samples used in our experiments were synthesized in Rennes, but they had been distilled and transported to Oslo dissolved in dichloromethane. Most of the dichloromethane was first removed by distillation under reduced pressure, leaving behind a brown, viscous residue, which is obviously associated with polymeric material. Dichloromethane has a strong and rich MW spectrum, and it was essential to remove this volatile component completely in order to obtain the MW spectrum of APN. Pumping on the sample by simply using a diffusion pump was not sufficient. It was necessary to heat the sample vigorously with a heat gun while evacuating with a diffusion pump to remove the last dichloromethane completely. The upper part of the sample tube was cooled with dry ice during this operation in order to condense the sample, which contained more than 95% of the *Z*-isomer (APN) of aminopropenenitrile according to the NMR spectroscopy.¹ The measured vapor pressure of APN at room temperature was roughly of the order of 10–25 Pa. The observed spectrum was much weaker than expected for a molecule with a dipole moment of approximately 17 × 10^{–30} C m. It was therefore assumed that a major part of the vapor belongs to gaseous impurities, which were only partly identified. HC≡C–C≡N was searched for using both Stark and Fourier transform techniques but was not found. Ammonia was identified and is one impurity, but the vapor pressure indicated that there had to be additional impurities as well. It was also observed that the intensity of the spectrum diminished rather rapidly in the Stark experiment. It is assumed that this is due to a partial adsorption of the sample onto the cell walls, followed by the formation of polymerization products or similar reactions. The cell therefore had to be refilled frequently with fresh sample.

Microwave Fourier Transform Experiment. The spectrum of APN was recorded in the 4–20 GHz spectral range using the molecular jet microwave Fourier transform spectrometer in Lille.²⁸ A pure sample (not diluted in dichloromethane) was used in this experiment. No extensive searching for impurities was performed. The sample was heated at a temperature of 320 K and mixed with neon at a stagnation pressure of 1.5 bar. The gas was injected into the vacuum tank by means of a pulsed nozzle at a rate of 2 Hz to create a supersonic expansion with a rotational temperature of 1–2 K. The cell is a Fabry–Perot cavity of adjustable length, with a mode bandwidth of about 0.4 MHz. Molecules in the expansion were probed with 2 μs pulses of tunable MW radiation, and the free-induction decay occurring at each resonance frequency was detected and processed. This operation was then automatically repeated every 0.4 MHz in order to cover the desired frequency region. As the nozzle is inserted in the center of the fixed mirror of the Fabry–Perot cavity, the supersonic expansion is parallel to the MW axis of the cavity, and each transition is consequently divided into two Doppler components. The central frequency of each line was determined by averaging the frequencies of the two Doppler components after the transformation of 4096 data points in the time domain signal, leading to an accuracy of 2.4 kHz. The line width of a well-resolved line was 10 kHz.

Assignment of the MW Spectrum Using Stark Spectroscopy. Accurate predictions of the rotational constants and dipole moment components along the principal inertial axis are very useful when assigning MW spectra. It has been shown²⁹ that Møller–Plesset second-order perturbation calculations (MP2)³⁰ using a large basis set predict structures that are close to equilibrium structures. The approximate equilibrium rotational constants calculated from such structures should normally be

H₂NCH=CHCN, of Astrochemical Interest

J. Phys. Chem. A, Vol. 110, No. 46, 2006 12575

close ($\approx 2\%$) to the *effective* rotational constants obtained from the MW spectra. The relatively large 6-311++G** basis set, which is of triple- ζ quality and includes diffuse functions, was employed in a MP2 calculation to predict rotational constants, Watson's quartic centrifugal distortion constants,³¹ and dipole moment components along the principal inertial axes using the Gaussian 03 program.³² The results of these predictions were $A = 12\,521$, $B = 3701$, and $C = 2861$ MHz for the rotational constants, $\Delta_J = 4.32$, $\Delta_{JK} = -31.2$, and $\Delta_K = 94.2$ kHz, $\delta_J = 1.41$ and $\delta_K = 7.96$ kHz for the quartic centrifugal distortion constants, and $\mu_a = 17.7$, $\mu_b = 3.7$, and $\mu_c = 2.8 \times 10^{-30}$ C m for the dipole moment components. APN is therefore predicted to be a near-prolate asymmetric top (Ray's asymmetry parameter,³³ $\kappa = -0.82$).

Searches were first made for the strong *a*-type R-branch transitions using these rotational and centrifugal distortion constants, because this dipole moment component is $\approx 17.7 \times 10^{-30}$ C m [5.2 D]. These lines were readily identified and analyzed employing Watson's Hamiltonian (A reduction I' representation).³¹ The assignments were also confirmed by their characteristic Stark effects.

In Watson's model, the rigid asymmetric rotor is described in the I' representation by the \hat{H}_R part of the Hamiltonian:

$$\hat{H}_R = \left[A - \frac{1}{2}(B + C) \right] \hat{J}_z^2 + \frac{1}{2}(B + C) \hat{J}^2 + \frac{1}{4}(B - C) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (1)$$

where A , B , and C are the rotational constants. The centrifugal distortion corrections were accounted for by Watson's A -reduced \hat{H}_{CD} Hamiltonian:³¹

$$\hat{H}_{CD} = -\Delta_J \hat{J}^4 - \Delta_{JK} \hat{J}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \hat{J}_z^4 - \delta_K (\hat{J}_x^2 \hat{J}_z^2 + \hat{J}_y^2 \hat{J}_z^2 - \hat{J}_y^2 \hat{J}_x^2 - \hat{J}_x^2 \hat{J}_y^2) \quad (2)$$

About 110 *a*-type R-branch transitions with the J principal quantum number between $J = 1$ and 13 were assigned this way and analyzed in a least-squares fit by Sorensen's ROTFIT program.³⁴ The transitions are listed in Table 1S in the Supporting Information. Searches were made for *b*- and *c*-type transitions, but these were not found. This was presumably because of the experimental problems mentioned above as well as much smaller *b*- and *c*-dipole moment components (see below), rendering them too weak to allow definite assignments to be made.

APN has two ¹⁴N nuclei, which have spin = 1, and therefore a nuclear quadrupole moment. This results in a complicated hyperfine structure caused by quadrupole coupling of the spin angular momenta of the two nuclei with the rotation. The resolution of the Stark spectrometer is not sufficiently high to resolve the resulting hyperfine splittings, which produced broad lines that in many cases had a skew shape instead of the normal symmetrical Lorentzian form. The frequencies of the peaks of the lines were measured. These measurements can be reproduced to within about ± 0.05 MHz. The frequencies of the peaks should in most cases be close to the frequencies of transitions not perturbed by nuclear quadrupole interaction. The frequency measurements made by this Stark spectrometer are therefore estimated to have an uncertainty of approximately ± 0.15 MHz.

MP2/6-311++G** rotational constants and dipole moment components were also calculated for the *E* isomer. No transitions attributable to this isomer were identified in the Stark spectrum.

It is concluded that this form cannot be present in high concentrations. This is in accord with previous findings.¹

Fourier Transform MW Spectroscopy. The resolution and sensitivity of this supersonic molecular-jet technique is much higher than in the Stark experiment described above. The rotational temperature is much lower in the supersonic expansion (1–2 K), and this allows only ground-state transitions involving low values of the principal quantum number J and of the pseudo quantum number K_a to be observed.

The preliminary spectroscopic constants obtained in the Stark experiment were used to predict the frequencies of additional transitions. Weak *b*-type lines could be assigned using this technique. *c*-type lines were searched for, but none were identified.

It is found below that the equilibrium conformation is nonplanar. Tunneling between two equivalent forms should lead to a large splitting for the *c*-type transitions and much smaller splittings for the *a*- and *b*-type lines. There is no indication of such splittings in the *a*- and *b*-type lines observed in this experiment, which is characterized by its extreme resolution.

A total of six *a*-type and seven *b*-type lines were observed for the parent molecule and assigned to $J = 0-4$, $K_a = 0-2$ transitions.

To maximize the signal-to-noise ratio, the molecules were polarized with an optimal microwave power of 0.1 and 2.5 mW for the *a*- and *b*-type transitions, respectively. This clearly indicates that the dipole moment components $\mu_a \gg \mu_b$, as predicted in the MP2 calculations and indeed found experimentally (see below).

A complex hyperfine structure caused by the presence of the two nitrogen atoms was seen for each of these transitions. One example is the fully resolved hyperfine structure of the $J_K K_a = 1_{11} \leftarrow 0_{00}$ *b*-type transition, which is shown in Figure 2.

The hyperfine structure was described with the two nuclear quadrupole interaction \hat{H}_Q terms associated with n , the nitrogen nuclei of the cyano and amino groups, respectively, and written as³⁵

$$\hat{H}_Q^{(n)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\beta}^{(n)} V_{\alpha\beta\gamma}^{(n)} \quad (3)$$

Equation 3 describes the interaction between the nuclear electric quadrupole moment $Q^{(n)}$ and the molecular electric field gradient $V^{(n)}$ for the nucleus n . The nuclear quadrupole coupling constants, $\chi_{\alpha\beta}^{(n)}$, are the elements of the quadrupole coupling tensor given by

$$\chi_{\alpha\beta}^{(n)} = e Q_{\alpha\beta}^{(n)} \frac{\partial^2 V^{(n)}}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (4)$$

α and β refer to the coordinates a , b , and c of the principal inertial axis system, and e denotes the elementary charge. The angular momenta associated with the nitrogen nuclear spins were first coupled together, and the resulting momentum \hat{I} was next added to the rotational angular momentum \hat{J} to obtain the total angular momentum \hat{F} . The observed lines satisfy the selection rules $\Delta F = 0, \pm 1$ (F is the quantum number associated with the operator \hat{F}^2).

The 13 lines split by nuclear quadrupole coupling were first fitted to a Hamiltonian, which included only the diagonal elements of the quadrupole coupling constants of each nitrogen nucleus in addition to the rigid rotor (eq 1) and quartic centrifugal distortion parts (eq 2). The least-squares fit was performed with the program SPFIT by Pickett.³⁶ χ_{aa} and χ_{cc} of

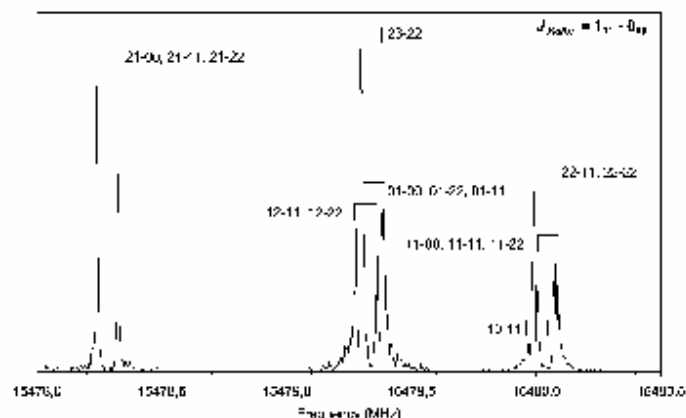


Figure 2. Composite microwave Fourier transform spectrum of the $1_{11} - 0_{00}$ rotational transition of Z-3-amino-2-propenenitrile. The hyperfine structure associated with the two nitrogen nuclei is shown in detail. The lines are assigned with the I, F quantum numbers.

TABLE 1: Spectroscopic Constants^a of the Ground and Vibrationally Excited States of Z-3-Amino-2-propenenitrile

state	ground	first excited out-of-plane	first excited in-plane	second excited in-plane
A (MHz)	12583.056(35)	12577.65(20)	12641.95(25)	12700.34(35)
B (MHz)	3766.1252(31)	3752.7271(63)	3771.0753(81)	3775.015(12)
C (MHz)	2896.3784(28)	2891.4408(62)	2895.3996(74)	2894.252(13)
Δ_J (kHz)	4.416(17)	4.339(12)	4.325(16)	4.261(21)
Δ_K (kHz)	-31.068(98)	-30.210(26)	-30.499(36)	-29.041(45)
Δ_K (kHz)	46(35)	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f
δ_J (kHz)	1.4487(52)	1.372(14)	1.420(18)	1.375(28)
δ_K (kHz)	6.4(14)	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f
Δ^b	0.1324(4)	-0.0660(11)	0.5546(14)	0.9475(22)
rms^c	2.22 ^e	0.094 ^e	0.111 ^e	0.125 ^e
no. ^d	113	86	77	59

^a A , reduction; I' , representation.³¹ Uncertainties represent one standard deviation. ^b $\Delta = I_c - I_a - I_b$. I_a , I_b , and I_c are the principal-axis moments of inertia. Conversion factor: $505\,379.05 \times 10^{-20}$ MHz u m^2 . ^cRoot-mean-square deviation. ^dNumber of transitions. ^eRoot-mean-square deviation of weighted fit. ^fFixed. ^gRoot-mean-square deviation (MHz) of fit with unit weights.

the two nuclei were varied in the least-squares fit. χ_{bb} was calculated from the relation $\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc} = 0$.

These 13 microwave lines were now "corrected" for quadrupole interactions. A weighted least-squares fit using ROTFIT³⁴ was then performed. The inverse squares of the estimated standard deviations of the measured frequencies were employed in a diagonal weight matrix. The frequencies corrected for quadrupole interaction of the transitions observed with the Fourier transform spectrometer were all assigned a standard deviation of 3 kHz, whereas the transitions observed using the Stark spectrometer were assigned a standard deviation of 50 kHz. Watson's Hamiltonian (A reduction I' representation),³¹ including quartic centrifugal distortion constants (eqs 1 and 2) were employed in a least-squares fit of all observed transitions. The resulting spectroscopic constants are listed in Table 1, and the spectrum is shown in Table 1S in the Supporting Information.

Comparison of the experimental rotational constants in this table with their MP2/6-311++G** counterparts given in the previous paragraph shows that the agreement is better than 2%, as expected. It is seen (Table 1) that three of the quartic centrifugal distortion constants (Δ_J , Δ_{JK} , and δ_J) are accurately

determined, while Δ_K and δ_K are rather inaccurate. The experimental values of Δ_J , Δ_{JK} , and δ_J are in satisfactory agreement with the MP2 values given above.

Interestingly, the inertial defect Δ defined by $\Delta = I_c - I_a - I_b$, where I_a , I_b , and I_c are the principal moments of inertia is $\Delta = 0.1324(4) \times 10^{-20}$ u m^2 (Table 1). Δ is zero for a completely rigid and planar molecule. This relatively small deviation from zero is taken as an indication that the molecule is planar, or nearly planar³⁷ (see discussion below).

The final values of the quadrupole coupling constants were now determined. The values of the rotational and centrifugal distortion constants shown in Table 1 were kept fixed in the least-squares fit employing the SPFIT program.³⁶ The fit is shown in Table 2S in the Supporting Information. The results were $\chi_{aa} = -1.4917(21)$ and $\chi_{cc} = 1.5644(24)$ MHz for the nitrogen atom of the cyano group and $\chi_{aa} = 1.7262(18)$ and $\chi_{cc} = -4.0591(17)$ MHz for the nitrogen atom of the amino group. These values are also listed in Table 2 together with the corresponding χ_{bb} values. In addition, this table contains the experimental and theoretical HF/VTZ quadrupole coupling constants for acrylonitrile and vinylamine together with the corresponding values of APN. A discussion of the nuclear quadrupole constants is found in the Theoretical Section.

Vibrationally Excited States. The ground-state spectrum was accompanied by spectra that were presumed to belong to vibrationally excited states. The spectra of three such states were assigned using Stark spectroscopy, as seen in Tables 3S–5S in the Supporting Information. A least-squares fit of these spectra, assuming unit weights for the transitions, yielded the spectroscopic constants displayed in Table 1. As the quartic constants Δ_K and δ_K are rather poorly determined, they were held fixed in the fit at the values found for their counterparts of the ground vibrational state.

The vibrationally excited state that has the inertial defect $\Delta = -0.0660(11) \times 10^{-20}$ u m^2 , is presumed to be the first excited state of the lowest out-of-plane vibration, because of the way in which Δ changes upon excitation of this mode.³⁷ The frequency of this fundamental vibration was determined to be $176(20)$ cm^{-1} by relative intensity measurements of MW transitions performed largely as described by Esbitt and Wilson.³⁸

TABLE 2: Quadrupole Coupling Constants (MHz) for Z-3-Amino-2-propenenitrile, Vinyl Cyanide, and Vinylamine

	experimental			ab initio ^a						
	χ_{aa}	χ_{bb}	χ_{cc}	χ_{aa}	χ_{bb}	χ_{cc}	χ_{xy}	χ_{yz}	χ_{zx}	η^b
APN(CN)	-1.4917	-0.0727	1.5644	-1.21	0.064	1.145	-3.66	2.52	1.14	-0.377
vinyl cyanide	-3.7891	1.6861	2.1030	-3.44	1.620	1.816	-3.89	2.07	1.82	-0.065
APN(NH ₂)	1.7262	2.3329	-4.0591	1.56	1.972	-3.53	1.58	2.06	-3.64	0.132
vinylamine	2.0722	2.0751	-4.1473	1.64	1.873	-3.51	2.12	1.80	-3.92	-0.082

^a HF/VTZ level. ^b Asymmetry parameter for quadrupole coupling defined by $\eta = (\chi_{aa} - \chi_{bb})/\chi_{cc}$.

TABLE 3: Spectroscopic Constants^a Isotopologues of Z-3-Amino-2-propenenitrile

species:	DHNCN=CHCN ^b	DHNCN=CHCN ^c	H ₂ NCH=CDCN	H ₂ NCD=CHCN	H ₂ ¹³ NCH=CHCN	H ₂ NCH=CHC ¹³ N	H ₂ NCH= ¹³ CHCN	H ₂ NCH=CH ¹³ CN
<i>A</i> (MHz)	11894.99(20)	12157.25(24)	11367.33(44)	12241.57(40)	12352.11(27)	12489.74(38)	<i>a</i>	<i>a</i>
<i>B</i> (MHz)	3753.381(13)	3607.428(13)	3763.719(26)	3640.609(17)	3704.155(14)	3656.845(16)	3773.787(4)	3731.693(4)
<i>C</i> (MHz)	2851.314(13)	2780.622(12)	2825.378(21)	2804.133(16)	2847.459(14)	2826.514(14)	2872.039(3)	2875.130(3)
Δ_J (kHz)	4.539(18)	4.202(17)	4.178(70)	3.6560(40)	4.421(30)	4.196(38)	4.42 ^f	4.42 ^f
Δ_{JK} (kHz)	-27.667(28)	-32.192(28)	-28.43(10)	-24.020(83)	-31.224(55)	-29.664(76)	-31.07 ^f	-31.07 ^f
Δ_K (kHz)	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f	45.5 ^f
δ_J (kHz)	1.468(28)	1.372(22)	1.427(69)	1.120(48)	1.395(51)	1.387(47)	1.449 ^f	1.449 ^f
δ_K (kHz)	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f	6.42 ^f
Δ^{\ddagger}	0.1112(19)	0.0862(19)	0.1359(35)	0.1255(27)	0.1341(20)	0.1350(24)	<i>a</i>	<i>a</i>
<i>m</i> ^g	0.134	0.138	0.180	0.152	0.100	0.129	0.019	0.013
<i>no.</i> ^h	72	72	38	48	48	48	3	3

^a *A*, reduction representation. ^b Uncertainties represent one standard deviation. ^c Inertial defect. Same units as in Table 1. ^d Root-mean-square deviation. ^e Number of transitions. ^f D–N–C=C in the synperiplanar configuration. ^g Fixed. ^h D–N–C=C in the antiperiplanar configuration. ⁱ Not determined.

Two successively excited states of the lowest in-plane bending vibration were also assigned, as shown in Table 1. This assignment is in accord with the fact that Δ becomes larger and positive upon excitation.³⁷ Relative intensity measurements³⁸ yielded a value of 152(20) cm⁻¹ for this fundamental vibrational mode.

The harmonic vibrational frequencies have been calculated at various theoretical levels below. The results were 140 and 208 cm⁻¹ (B3LYP/VTZ), 42 and 140 cm⁻¹ (B3LYP/AVTZ), 136 and 267 cm⁻¹ (MP2/6-311++G**), and 132 and 272 cm⁻¹ (MP2/VTZ). These uncorrected values of the vibrational frequencies are therefore seen to vary considerably with the method used to derive them. The best agreement is found in the B3LYP/VTZ calculations (140 and 208 cm⁻¹) compared with the experimental values (152(20) and 176(20) cm⁻¹).

Assignments of Isotopologues. The changes of the MP2 rotational constants caused by isotopic substitution were added to the experimental rotational constants. The resulting rotational constants were used to predict the MW spectrum of the isotopologues. In this manner, the spectra of the isotopically enriched species (3, 5–8) were found close to the predicted frequencies using Stark spectroscopy and readily assigned. The spectra of these species are found in Tables 6S–11S in the Supporting Information. The spectroscopic constants derived from them using unit weights in the least-squares fits are shown in Table 3.

The Stark spectra are fairly crowded and comparatively weak and could therefore not be employed to assign ¹³C isotopologues in natural abundance. By use of the more sensitive Fourier transform spectroscopy, the spectra of two ¹³C isotopologues were detected in their natural abundance (1.1%) after a careful search. They are associated with the ¹³C isotopologues of the C2 and C3 atoms (Figure 1). Only three weak α -type rotational lines were detected for each species. Unfortunately, the spectrum associated with the ¹³C isotopologue of the C1 atom could not be assigned because the signal-to-noise ratio was insufficient.

The spectra of the ¹³C species are found in Tables 12S and 13S in the Supporting Information. Only the *B* and *C* rotational constants of each species could be determined from these

TABLE 4: Second Order Stark Coefficients^a and Dipole Moment of Z-3-Amino-2-propenenitrile

transition	<i>M</i>	stark coefficients $\Delta E^{-2}/(10^{-6} \text{ MHz V}^{-2}) \text{ cm}^2$	
		obsd	calcd
$4_{1,4} \leftarrow 3_{1,3}$	0	-5.70(30)	-5.84
	1	3.90(20)	3.64
$4_{0,4} \leftarrow 3_{0,3}$	1	-5.30(20)	-5.31
$4_{1,3} \leftarrow 3_{1,2}$	0	-2.40(10)	-2.37
	1	-6.30(30)	-6.71
	2	-19.9(8)	-19.7
$5_{1,5} \leftarrow 4_{1,4}$	1	-2.00(10)	-1.99
$5_{0,5} \leftarrow 4_{0,4}$	1	-3.30(20)	-3.49

Dipole Moment
 $\mu_a = 16.45(12)$, $\mu_b = 2.86(6)$, $\mu_c = 0$,^b and $\mu_{\text{tot}} = 16.70(12) \times 10^{-30}$ C m

^a Uncertainties represent one standard deviation. 1 D = 3.33564 $\times 10^{-30}$ C m. ^b Preset at this value in the least-squares fit.

spectra. The centrifugal distortion constants were fixed at the values of the parent species. The *B* and *C* rotational constants obtained in this manner are listed in Table 3.

Dipole Moment. The dipole moment was determined in a least-squares fit using the second-order Stark coefficient shown in Table 4. The weight of each Stark coefficient was taken to be the inverse square of its standard deviation, which is also shown in the same table. The cell was calibrated using OCS, whose dipole moment was taken to be 2.3857(68) $\times 10^{-30}$ C m.³⁹ The theoretical values of the second-order Stark coefficients were calculated as described by Golden and Wilson,⁴⁰ employing the computer program MB04.⁴¹

The dipole moment along the *c*-principal inertial axis, μ_c , should be exactly zero if APN were completely planar. A nonplanar molecule should have a nonzero μ_c , whose size should increase with increasing deviation from planarity. Care was therefore exercised to find Stark coefficients that are sensitive to this dipole moment component. Some of the Stark coefficients used in this fit depend strongly on μ_c .

All three principal-axis dipole moment components were initially varied in the fit. However, a small but negative value of $\mu_c^2 = -0.004 \times (10^{-30} \text{ C m})^2$ with a comparatively large

TABLE 5: Cartesian Coordinates for Z-3-Amino-2-propenenitrile (pm)

	MP2/VQZ			experimental ^a		
	a	b	c	a ₀	b ₀	c ₀
N _{nitro}	149.8	-88.7	-3.5	150.58(10)	-88.51(17)	-3.0(49) ^b
C3	125.4	45.3	1.1	112.3(15)	17.0(10)	1.0(53)
C2	2.8	102.0	-0.1	8.0(22) ^b	101.9(16)	-3.0(14)
C1	-112.3	18.7	-0.1	-102.3 ^c		
N _{cyano}	-200.7	-56.6	0.4	-201.73(7)	-56.55(27)	3.7(40) ^b
H _a	240.3	-122.4	23.2	241.70(12)	-121.73(25)	15.9(19)
H _b	72.6	-152.0	9.9	66.16(45)	-153.06(20)	10.6(28)
H(C3)	213.1	108.3	1.8	214.63(14)	108.71(28)	6.1(50)
H(C2)	-8.4	209.1	-1.5	-29.0(10)	208.27(14)	-4.4(68) ^b

^a From Kraitchman equations, the uncertainties are calculated from Costain's rule: $\sigma(x) = 0.15/|x|$; for the H coordinates, this value is multiplied by 2. ^b Imaginary coordinate. ^c From first moment equation.

standard deviation of $0.050 \times (10^{-30} \text{ C m})^2$ was found. The fit thus resulted in a small but imaginary μ_x with a relatively large uncertainty.

It is not possible to conclude from this result whether the molecule is completely planar or not. However, it can be stated that any deviation from planarity would not be large. In the final fit, which is shown in Table 4, μ_x has arbitrarily been fixed at zero. This has very little influence on the values of $\mu_x = 16.46(11) \times 10^{-30} \text{ C m}$ [4.93(4) D] and $\mu_b = 2.86(6) \times 10^{-30} \text{ C m}$ [0.862(2) D], which were obtained in this manner.

The dipole moment has been calculated below at various levels of theory, with MP2/VQZ as the highest level. The results of the MP2/VQZ calculations were $\mu_x = 17.9$, $\mu_b = 3.26$, and $\mu_c = 1.96 \times 10^{-30} \text{ C m}$. Two conclusions can be drawn: The theoretical dipole moment components are typically higher than their experimental counterparts. The MP2/VQZ value of μ_c is calculated to be comparatively small, since a nonplanar equilibrium conformation is predicted (see below).

Attempts To Calculate the Structure from the Experimental Rotational Constants. One aim of this work has been to derive an accurate molecular structure of APN. According to Costain,⁴² the rotational constants of the ground vibrational state of the parent molecule and of isotopologues can be used to calculate a set of Cartesian coordinates, so-called substitution (r_s) coordinates, for atoms that have been substituted by an isotope. Kraitchman's equations⁴³ are employed for this purpose. The coordinates obtained in this manner could be obtained for all atoms of APN but C1. The coordinates are listed in Table 5 together with the MP2/VQZ values. Four of the small Kraitchman coordinates were imaginary (Table 5). Kraitchman's equations yield the absolute values of the coordinates. The signs assigned to the r_s coordinates in Table 5 have been chosen to make them consistent with the signs obtained in the MP2/VQZ calculations.

The spectrum of H₂NCH=CH¹³CN could not be assigned. It was therefore not possible to calculate Kraitchman's coordinates for this atom. The a -coordinate of C1 appearing in Table 5 was instead calculated using the first moment equation.⁴² The b - and c -coordinates of this atom can be derived in the same manner, but they have not been listed in this table because they are small and have large uncertainties.

Costain⁴⁴ and van Eijck⁴⁵ have discussed the accuracy of substitution coordinates. The uncertainties of the r_s coordinates of the carbon and nitrogen atoms shown in Table 8 have been calculated using Costain's rule,⁴⁴ $\sigma(x) = (0.15 \text{ pm}^2)/|x|$, where $\sigma(x)$ is the uncertainty and x is the Kraitchman coordinate. The uncertainties of the hydrogen atoms have been calculated using $\sigma(x) = (0.30 \text{ pm}^2)/|x|$.

The existence of a near-symmetry plane in APN results in a series of small c -coordinates with relatively large uncertainties

(Table 5). There is also a small a - (C2 atom) and a small b -coordinate (C1 atom).

There is a satisfactory agreement between the r_s and the MP2/VQZ coordinates shown in Table 5. However, the delicate question of whether the compound is planar or not cannot be settled using the r_s coordinates of this table, because all c -, one a -, and one b -coordinate have comparatively large uncertainties. It was discovered during the course of this work that the ab initio calculations presented in the next section were able to yield an equilibrium structure that is superior to the r_s structure that can be calculated from the experimental rotational constants obtained in this study. These calculations were also able to resolve the planarity problem. A full r_s structure is therefore not presented here. The reader is instead referred to the ab initio structure presented in the next section.

Theoretical Section

Strategy To Derive the Equilibrium Structure. A major objective of this study has been to derive an accurate equilibrium structure of APN using quantum chemical methods. Ab initio calculations are in principle limited in scope and will consequently not predict the exact equilibrium structure. However, using small model molecules, it is now possible to extrapolate to their very accurate equilibrium structures.⁴⁶⁻⁴⁸ The differences between the bond lengths obtained in high-level ab initio calculations and their equilibrium counterparts will be called offsets. It is a reasonable assumption that offsets obtained for a small molecule can be transferred to a larger, closely related, molecule. This is the strategy that will be used to obtain the equilibrium structure of APN.

One way of obtaining useful offsets for APN would be to transfer them from CH₂=CHCN and vinylamine, CH₂=CHNH₂, since the title compound may be considered either as an amino derivative of vinyl cyanide or as a cyano derivative of vinylamine. The procedure has therefore been to first calculate accurate equilibrium structures both for vinyl cyanide and for vinylamine, because these two compounds are more easily amenable to high-level ab initio calculations than APN, since they consist of fewer first-row atoms than H₂NCH=CHCN. The offsets obtained in these calculations will then be transferred to APN.

Methods of Calculations. Most of the correlated-level ab initio electronic structure computations conducted during the course of this study of the equilibrium structure have been carried out at two levels: second-order Møller–Plesset perturbation theory (MP2)³⁰ and coupled cluster (CC) theory with single and double excitation⁴⁹ augmented by a perturbational estimate of the effects of connected triple excitations [CCSD-(T)].³⁰ The Kohn–Sham density functional theory⁵¹ using

TABLE 6: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Vinyl Cyanide^a

	MP2					CCSD(T)					<i>r_e^d</i>	old <i>r_e^d</i>	<i>r_e^e</i>
	VTZ	VQZ	AVQZ	wCVQZ	wCVQZ(sa)	VDZ	VTZ	VQZ	VZ ^{o,b}				
<i>r</i> (C=C)	133.74	133.49	133.50	133.45	133.13	135.62	134.13	133.84	133.76	133.52	133.7	133.3(3)	
<i>r</i> (C-C)	142.91	142.73	142.74	142.7	142.37	145.22	143.84	143.65	143.61	143.32	143.2	142.9(3)	
<i>r</i> (CN)	117.27	116.97	117.01	116.92	116.63	117.96	116.47	116.13	116.02	115.84	115.7	115.7(3)	
<i>r</i> (C-H _a)	107.92	107.83	107.83	107.82	107.67	109.66	108.16	108.08	108.07	107.93	108.0	108.8(1)	
<i>r</i> (C-H _b)	107.98	107.89	107.89	107.88	107.73	109.70	108.21	108.13	108.12	107.98	108.1	109.7(2)	
<i>r</i> (C-H _c)	108.06	107.99	107.99	107.99	107.84	109.72	108.23	108.17	108.17	108.02	108.2	109.3(4)	
∠(CCC)	122.191	122.088	122.044	122.073	122.105	122.051	122.126	122.040	122.040	122.072	122.1	122.5(5)	
∠(CCN)	179.117	179.184	180.000	180.000	180.000	179.382	179.067	179.125	179.125	179.125	179.2	180.7(9)	
∠(CCH _a)	120.311	120.296	120.295	120.298	120.321	120.378	120.406	120.385	120.385	120.408	120.3	120.3(fixed)	
∠(CCH _b)	121.220	121.189	121.185	121.189	121.196	121.440	121.375	121.345	121.319	121.352	121.5	120.2(1)	
∠(CCH _c)	121.265	121.362	121.417	121.371	121.338	121.657	121.647	121.730	121.730	121.697	121.5	121.7(2)	

^a Frozen core approximation unless otherwise stated; sa = all electrons correlated. g = geminal, c = cis to CN, and t = trans to CN. ^b Exponential extrapolation to infinite basis set. ^c CCSD(T)/VQZ + MP2(sa)/wCVQZ - MP2(fc)/wCVQZ. ^d Reference 63. ^e Reference 64.

Becke's three-parameter hybrid exchange functional,⁵² and the Lee-Yang-Parr correlation functional,¹⁸ together denoted as B3LYP, was also used in this study. The G3 method⁵³ was employed in the calculations of reaction paths.

The correlation-consistent polarized *n*-tuple ζ basis sets cc-pVnZ⁵⁴ with *n* ∈ {D, T, Q, 5} were employed extensively in this study. In this paper, these basis sets are abbreviated as VnZ. For several CCSD(T) calculations, a mixed basis set denoted as V(T,D)Z was utilized. It is composed of VTZ on all non-hydrogen atoms and VDZ on H. Such a basis set reduces the computation time significantly and has been shown to be able to predict the structure of the heavy atom skeleton accurately.⁵⁵ To account for the electronegative character of the N atom, the augmented VnZ (aug-cc-pVnZ, AVnZ in short) basis sets⁵⁶ were also employed, particularly at the MP2 level. The combination of an AVQZ basis on all non-hydrogen atoms and of VQZ on H is denoted hereafter as AVQZ.

To estimate the core-core and core-valence correlation effects on equilibrium geometries,⁵⁷ the correlation-consistent polarized weighted core-valence *n*-tuple ζ (cc-pwCVnZ)^{58,59} basis sets were employed. As for the effect of inclusion of diffuse functions in the basis set, it is sufficient to use the MP2 method to estimate this correction.⁴⁸ The frozen core approximation (hereafter denoted as fc), i.e., keeping the 1s orbitals of C, N, and O doubly occupied during correlated-level calculations, was used extensively.

The CCSD(T) calculations were performed with the MOL-PRO⁶⁰⁻⁶² electronic structure program packages, while most other calculations utilized the GAUSSIAN 03 program.³²

Equilibrium Structure of Vinyl Cyanide. The structure of vinyl cyanide has been the subject of previous investigations. An ab initio structure was calculated at the MP2 level, and a near-equilibrium structure was estimated using corrections derived empirically.⁶³ More recently, the pure rotational spectra of 13 isotopologues of vinyl cyanide have been measured, and the derived rotational constants have been used to evaluate the molecular geometry using various methods.⁶⁴ It was found that the empirical substitution (*r_s*)⁶² and *r_{mf}*⁶⁵ structures⁶⁵ are in general in excellent agreement with the ab initio values.

It has been established that vinyl cyanide is planar; its geometry was therefore optimized with the constraint of *C_v* symmetry. The details of the computed geometries are given in Table 6. The coupled cluster *T₁* diagnostic⁶⁶ at the CCSD(T)/VQZ of theory is 0.014, indicating that the CCSD(T) results should be reliable. Improvement of the basis set from VTZ to VQZ leads to negligible changes for the bond angles as well as for the C-H bond lengths. For the CC and CN bond lengths, there is a decrease of about 0.2–0.3 pm, indicating that

convergence is nearly achieved but that these ab initio bond lengths may be slightly too long. Addition of diffuse functions on all heavy atoms leads to negligible changes in the bond lengths and angles.

To estimate the inner-shell correlation, the MP2 method was used. It leads to the expected shortening of the bonds: C-H (0.15 pm), CC (0.32 pm), and CN (0.29 pm). The effect on the angles is negligible. The most reliable ab initio structure is obtained by correcting the CCSD(T)/VQZ values for the effects of inner-shell correlation. It is given in Table 6. If an exponential extrapolation to infinite basis size is tried, it has a significant effect on the C≡N bond length only, which is shortened by 0.1 pm.

The *r_e* structure (Table 6) is in excellent agreement with the previous one,⁶³ which is also given in the same table. Comparison of this structure with the MP2/VQZ results shows that there is a good agreement for the bond angles and the C=C bond length, but the MP2 C-C, C≡N, and C-H bond lengths are too short by 0.6, 1.1, and about 0.1 pm, respectively. These offsets will be used in the derivation of the equilibrium structure of APN below, for which MP2/VQZ calculations were performed.

The equilibrium structures of two compounds related to vinyl cyanide, namely, Z-pent-2-en-4-ynenitrile (N≡C-CH=CH-C≡CH) and maleonitrile (N≡C-CH=CH-C≡N) have been reported.⁶⁷ The *r_e* lengths of the C≡N bonds in these two molecules are 115.7 and 115.8 pm, respectively, compared to 115.8 pm in vinyl cyanide (Table 6), whereas the C=C equilibrium bond lengths are 134.5 pm in Z-2-en-4-ynenitrile and 134.1 in maleonitrile, slightly longer than 133.5 pm in vinyl cyanide.

Equilibrium Structure of Vinylamine. Vinylamine is the simplest enamine and is thought to be a constituent of interstellar molecular clouds.⁶⁸ Although it is a short-lived transient species, which is difficult to generate, it has been studied by microwave,^{22,24} infrared,⁶⁹ and ultraviolet⁷⁰ spectroscopies. The structure was first determined by microwave spectroscopy, and the molecule was found to be nonplanar.²¹ The nonplanarity was confirmed by a combined semirigid bender analysis of vibrational satellite shifts in the microwave spectrum and infrared data.⁷⁰ The ab initio structure was also calculated in a number of investigations,⁶⁹ but the highest level of calculation was MP2/6-311G**, which is not always sufficient to obtain an accurate geometry.

The structure was first calculated at the MP2 level with the VTZ and VQZ basis sets and the CCSD/VTZ and CCSD(T)/V(T,D)Z levels. All these calculations indicate that the vinyl group H₂C=CH is planar. Finally, the structure was calculated

TABLE 7: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Vinylamine^a

	MP2/VTZ	MP2/VQZ	MP2/wCVQZ	MP2(ae)/wCVQZ	CCSD/VTZ	CCSD(T)/V(D,T)Z	CCSD(T)/VTZ plan	r_e^b	r_h
O=C	133.79	133.56	133.52	133.21	133.48	134.05	134.11	133.57	133.5
C-H _{dir}	108.10	108.02	108.01	107.86	108.21	108.96	108.36	108.13	109.0
C-H _{trans}	107.70	107.62	107.61	107.45	107.81	108.57	107.95	107.71	109.0
C-N	139.33	138.95	138.91	138.54	139.94	140.19	140.21	139.46	139.7(40)
C-H _{gem}	108.25	108.17	108.16	108.01	108.27	109.04	108.42	108.19	109.0
N-H _{dir}	100.83	100.67	100.67	100.53	100.77	101.82	101.01	100.71	101.0
N-H _{trans}	100.66	100.49	100.49	100.35	100.64	101.70	100.87	100.56	101.0
∠CCH _{dir}	121.585	121.620	121.622	121.630	121.757	121.641	121.721	121.763	
∠CCH _{trans}	119.987	119.925	119.928	119.943	120.224	120.298	120.182	120.136	
∠HCH	118.417	118.445	118.441	118.418	118.009	118.051	118.097	118.103	118.0
∠CCN	126.131	126.040	126.035	126.066	126.149	125.974	126.019	125.959	125.2(20)
∠CCH _{gem}	119.944	120.005	120.001	119.959	120.073	120.196	120.127	120.146	
∠NCH	113.795	113.838	113.847	113.865	113.656	113.689	113.698	113.759	
∠CNH _{dir}	113.807	114.475	114.501	114.772	113.312	113.030	113.166	114.104	
∠CNH _{trans}	114.074	114.728	114.756	115.040	113.412	113.170	113.289	114.227	
∠HNH	110.985	111.549	111.580	111.849	110.364	110.182	110.327	111.160	114.0
∠H ₂ CCN	-4.023	-3.807	-3.799	-3.688	-3.881	-4.315	-4.824	-4.498	
∠H ₂ CCH ₂	-179.617	-179.616	-179.614	-179.621	-179.602	-179.726	180.000	180.000	
∠H ₂ CCN	174.728	175.045	175.058	175.193	174.922	174.508	175.176	175.629	
∠H ₂ CCH ₂	-0.866	-0.764	-0.758	-0.740	-0.799	-0.903	0.000	0.000	
∠CCNH ₂	18.875	18.368	18.366	18.089	19.152	18.958	20.293	19.510	
∠CCNH ₂	147.619	149.208	149.305	150.000	145.987	145.095	146.844	149.127	
∠H ₂ CNH ₂	-165.297	-165.599	-165.596	-165.764	-164.890	-165.372	-164.263	-164.734	
∠H ₂ CNH ₂	-36.553	-34.760	-34.657	-33.853	-38.056	-39.236	-37.712	-35.116	

^a Frozen core approximation unless otherwise stated; ae = all electrons correlated. ^b CCSD(T)/VTZ + MP2/VQZ - MP2/VTZ + MP2(ae)/wCVQZ - MP2(fc)/wCVQZ. ∠(CNH₂) + ∠(CNH₂) + ∠(HNH) = 339.5° (360° for a planar molecule)

TABLE 8: Ab Initio Geometries (Distances, pm; Angles, deg) of Z-3-Amino-2-propenenitrile^a

method:	Z-3-amino-2-propenenitrile				vinyl cyanide MP2/VQZ	vinylamine MP2/VQZ
	B3LYP/VTZ	MP2/VTZ	MP2/VQZ	r_e^b		
r(C3-N)	135.39	136.18	135.75	136.26		138.95
r(NH ₂)	100.19	100.26	100.10	100.15		100.49
r(NH ₂)	100.66	100.76	100.64	100.69		100.67
r(C2=C3)	135.31	135.27	135.09	135.11	133.49	133.56
r(C3-H)	108.21	108.11	108.03	108.06	107.83	108.17
r(C1-C2)	141.27	141.78	141.54	142.12	142.73	
r(C2-H)	107.80	107.60	107.53	107.63	107.99	107.62
r(C1-N)	115.66	117.51	117.22	116.09	116.97	
∠(C3NH ₂)	120.19	118.15	118.92			114.73
∠(C3NH ₂)	119.92	117.70	118.42			114.48
∠(HNH)	117.27	115.77	116.47			111.55
∠(C2C3N)	126.29	125.33	125.13			126.04
∠(NC3H)	114.80	115.29	115.38			113.84
∠(C2C3H)	118.90	119.33	119.45		120.30	120.01
∠(C1C2C3)	121.29	119.59	119.23		122.09	
∠(C3C2H)	120.00	120.66	120.82		121.36	119.93
∠(NC2H)	118.70	119.75	119.94			
∠(C2C1N) ^d	177.47	176.03	175.50		179.18	
∠(H ₂ NC3C2)	-168.94	-160.38	-163.11			-149.21
∠(H ₂ NC3H)	12.59	22.49	19.34			34.76
∠(H ₂ NC3C2)	-7.79	-13.47	-11.72			-18.37
∠(H ₂ NC3H)	173.74	169.40	170.73			165.60
∠(NC3C2C1)	1.97	3.43	2.95			
∠(NC3C2H)	-177.85	-176.19	-176.74			-175.05
∠(C1C2C3H)	-179.61	-179.55	-179.59			
∠(HC2C3H)	0.57	0.83	0.72			
Σ ^c	357.4	351.6	353.8			340.8

^a See Figure 1 for atom numbering. ^b Estimated from the MP2/VQZ structure using offsets derived from acrylonitrile and vinylamine. ^c ∠(CNH₂) + ∠(CNH₂) + ∠(HNH) (360° for a planar molecule). ^d N atom approaches the amino group.

at the CCSD(T)/VTZ level assuming planarity of the vinyl group. Then, the CCSD(T)/VQZ values were estimated using the following approximate formula $CCSD(T)/VQZ \approx CCSD(T)/VTZ + MP2/VQZ - MP2/VTZ$. There is indeed large, documented evidence that this formula is a good approximation,⁴⁶⁻⁴⁸ and this was again verified here in the particular case of vinyl cyanide (see Table 6).

As in the previous case of vinyl cyanide, the equilibrium structure is obtained by correcting the CCSD(T)/VQZ values

for the effects of inner-shell correlation calculated at the MP2/wCVQZ level; see Table 7. Vinylamine is confirmed to be nonplanar, and the N-H bond lengths are characteristic of a nonplanar NH₂ group.⁵⁵ It may also be noted that the gem C-H bond length is shorter than the other two, which are almost identical.

Comparison of this structure with the MP2/VQZ results shows that there is good agreement for the bond angles and the C=C

H₂NCH=CHCN, of Astrochemical Interest

J. Phys. Chem. A, Vol. 110, No. 46, 2006 12581

and N–H bond lengths, but the MP2 C–N bond length is too short by 0.5 pm, which is taken to be the offset for this distance.

Equilibrium Structure of APN. The structure has been calculated at the MP2/VQZ level of theory (Table 8). The use of the MP2 method significantly reduces the complexity of the determination of the electron correlation energy, whereas it gives structural parameters with an accuracy just slightly inferior to that of the CCSD(T) method, at least for molecules including only first-row atoms.^{29,31} This was confirmed above for vinyl cyanide and vinylamine (Tables 6 and 7).

MP2 calculations may give reliable equilibrium bond angles, with an accuracy of a few tenths of a degree.⁴⁶ On the other hand, the offset error, which is due to the finite size of the basis set, and to the partial consideration of electron correlation, remains in bond lengths. For example, for the C–H bond length, the offset is nearly independent of the environment and may thus be easily estimated.⁶³ This remains true for the N–H bond length of different molecules, with exceptions, such as HNO.⁴⁷

The structure of APN is shown in Table 8 together with the structures of vinyl cyanide and vinylamine. An equilibrium structure of APN has been estimated using the offsets determined for the bond lengths found for vinyl cyanide and vinylamine, as described in the preceding two paragraphs. The offsets of bond angles are assumed to be zero. The bond lengths and bond angles of the equilibrium structure are estimated to be accurate to within ± 0.2 pm and $\pm 0.2^\circ$, respectively. The accuracy of the dihedral angles is more difficult to estimate exactly and could be as large as a few degrees.

It is concluded that the equilibrium structure of APN is definitely nonplanar, since the sum of the $\angle\text{CNH}_a + \angle\text{CNH}_b + \angle\text{HNH}$ angles is significantly less than 360° (Table 8). This sum is even less in vinylamine, which is therefore more nonplanar than APN. One consequence of this difference is that the $\angle(\text{HNH})$ and $\angle(\text{C}_2\text{NH})$ angles are larger in APN than in vinylamine. Interestingly, the H_a of the amino group is more out of plane than the H_b atom.

The rotational constants of APN calculated from the r_g structure in Table 8 are $A = 12514.24$, $B = 3803.94$, and $C = 2920.01$ MHz. They agree to within better than 1% with the r_0 rotational constants (Table 1), which are 12583.056(35), 3766.1252(31), and 2896.3784(28) MHz, respectively. This difference was expected since the equilibrium (r_g) and effective (r_0) rotational constants are defined differently.

Quadrupole Coupling Constants. If the molecule has a symmetry plane and if the C[≡]N bond lies in this symmetry plane, the quadrupole coupling constant χ_{ac} (c being the principal axis perpendicular to the plane) is expected to be close to 2 MHz as, for instance, in vinyl cyanide⁶⁴ where $\chi_{\text{ac}} = 2.10$ MHz, or its methyl derivatives.⁷² Likewise, if the NH₂ group lies in the symmetry plane, χ_{ac} is expected to be negative and larger than -4 MHz.⁵⁵

For these reasons, it is interesting to compare the quadrupole coupling constants of APN with those of vinyl cyanide and vinylamine. However, if the molecule is not planar (which seems to be the case for APN), this comparison is made difficult by the fact that these constants are given for the principal inertial axis system. To circumvent this difficulty, we have calculated the quadrupole coupling tensors of these molecules at the HF/VTZ level of theory. This level was chosen because, in a previous work on amides,⁵⁵ we found that it gives satisfactory results. The results are given in Table 2. For the cyano group, the χ_{ac} principal component is much larger in vinyl cyanide than in APN and the asymmetry much lower. It has also to be noted that, in APN, the angle $\angle(\text{CC}^{\equiv}\text{N})$ is significantly different from

180° (Table 8), whereas it is nearly linear in vinyl cyanide. Likewise, for the amino group, the χ_{ac} principal component is also significantly larger in vinylamine. Thus, it may be concluded that the bonding is different in APN compared to both vinyl cyanide and vinylamine.

Planarity. The principal inertial axis dipole moment components, the substitution coordinates, and the inertial defect are experimental parameters often used to decide whether a compound is planar or not. A small, positive value for the inertial defect, as observed for APN, is often interpreted as evidence that a molecule is planar, or nearly planar.⁵⁵ The small, imaginary experimental value of μ_c (see above) and the fact that no c -type transitions were assigned might also be an indication that APN is planar. However, a small degree of nonplanarity should lead to a small dipole moment along the c -axis. The MP2/VQZ calculations predict for example $\mu_c = 1.96 \times 10^{-30}$ C m [0.59 D]. It should be noted that the ab initio values of dipole moments tend to be too large, so 1.96×10^{-30} C m is presumably an upper limit of the dipole moment. Moreover, the dipole moment is *not* measured in the equilibrium conformation but in the effective ground-state conformation. This difference may obscure the physical significance of a small dipole moment component. It is interesting to note that the energy difference between the planar form and the minimum of the nonplanar form is indeed quite small. A value of only -423 J/mol (35.4 cm⁻¹) was obtained for this difference in the MP2/VQZ calculations. This indicates that the barrier is well below the zero-point level. The NH₂ group would therefore have equal amplitudes above and below the plane, and the vibrationally averaged c -component of the dipole moment should be zero. This could perhaps explain why μ_c is indistinguishable from zero and why no c -type lines were observed.

It was noted above the r_g coordinates (Table 5) cannot be used to decide whether the molecule is planar or not. However, the ground-state inertial defect of APN is as small as $0.1324(4) \times 10^{-20}$ u m² (Table 1). The equilibrium inertial defect calculated from the equilibrium structure in Table 7 is $\Delta_0 = -0.167$ (same units), and the vibrational contribution calculated from the MP2/VTZ harmonic force field is $\Delta_0 = +0.22$ ($+0.15 \times 10^{-20}$ u m²) were found at the B3LYP/VTZ level of theory, giving $\Delta_0(\text{calc}) = +0.05 \times 10^{-20}$ u m², not widely different from the experimental value ($0.1324(4) \times 10^{-20}$ u m²). The vibrational contribution to the inertial defect is therefore of the same order of magnitude, but of opposite sign of Δ_0 . It is concluded that even if the experimental ground-state inertial defect is quite small ($0.1324(4) \times 10^{-20}$ u m² in the present case), it is not necessarily in conflict with a slightly nonplanar structure. The present discussion once more shows how difficult it is to use ground-state observations to form conclusions about the equilibrium conformation of a compound, especially when an easily distortable group, such as the amino group, is involved.

Formation of APN via a Neutral–Neutral Reaction. It was noted above that *Z*- and *E*-3-amino-2-propenenitrile is formed in an approximately 1:1 mixture simply by mixing gaseous ammonia and cyanoacetylene at room temperature.^{2,3} A mechanism suggested for this reaction is sketched in Figure 3. The relative enthalpy values (298.15 K, 1 atm) listed on this figure were calculated using the G3 method,⁵³ which is tailored to calculate energy differences accurately. The sum of the enthalpies of the reactants ammonia and cyanoacetylene were assigned a value of zero.

In the first step of this mechanism, a hydrogen-bonded complex (H₂N...H–C≡C–C≡N) is formed between ammonia and cyanoacetylene, where the dots represent the hydrogen bond.

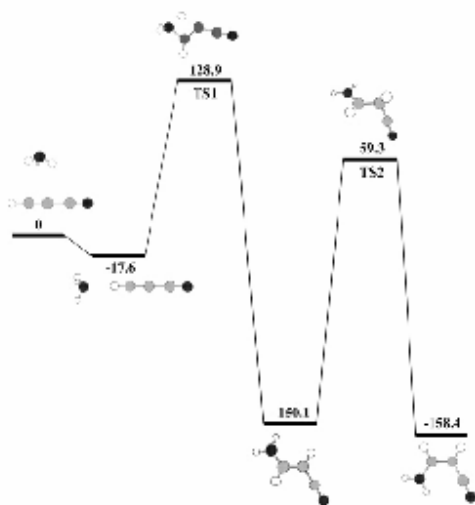


Figure 3. Reaction profile of the reaction between NH_3 and $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ forming *Z*- and *E*-3-amino-2-propanenitrile ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$), as calculated using the G3 method. The numbers in the figure are enthalpy differences (298.15 K, 1 atm) in kilojoules per mole relative to the sum of the enthalpies of ammonia and cyanoacetylene, which has been assigned the value of zero.

The MW spectrum of this complex has been reported.⁷³ It is stabilized by $\Delta H = -18$ kJ/mol relative to the reactants ammonia and cyanoacetylene according to the G3 calculations. B3LYP/6-31G(d,p) calculations yield $\Delta E = -24$ kJ/mol for this energy difference, where ΔE is the energy of the hydrogen-bond formation corrected for zero-point vibrational effects, basis set superposition error, and relaxation correction.⁷⁴ MP2 calculations of the structure of this complex have been performed using Dunning's⁵⁴ correlation-consistent wave function of triple- ζ quality with polarized valence electrons, aug-cc-pVTZ. The complex is a symmetrical top with C_{3v} symmetry. The bond lengths were calculated to be $r(\text{N}\equiv\text{C}1) = 117.5$, $r(\text{C}1-\text{C}2) = 137.2$, $r(\text{C}2\equiv\text{C}3) = 122.0$, $r(\text{C}3-\text{H}) = 107.7$, and $r(\text{N}-\text{H}) = 101.3$ pm, whereas the NHN angle was 106.5° . The hydrogen bond length was $r(\text{H}\cdots\text{N}) = 213.7$ pm. The *B* rotational constant calculated from this structure is 1102.62 MHz, compared to 1095.4628(11) MHz found experimentally for the ground vibrational state.⁷³

This complex passes through a transition state (TS1) whose G3 enthalpy is 129 kJ/mol higher than the sum of the enthalpies ammonia and cyanoacetylene. MP2/aug-cc-pVTZ calculations of the structure and vibrational frequencies of TS1 have been performed. A model of the TS1 with atom numbering is shown in Figure 4 and its structure is given in Table 9. One imaginary vibrational frequency of -1469 cm^{-1} was calculated for this proper transition structure. This vibration is associated with the breaking of the H9–N5 bond and the formation of the H9–C2 bond.

It was shown¹ that a thermal interconversion path exists between the *Z*- and *E*-forms. The transition structure associated with this transformation is denoted TS2 (Figure 3). The MP2/6-311+G(3df,2p) structure of TS2 has been reported elsewhere.¹ The G3 enthalpy of TS2 is 59 kJ/mol higher than that of the reactants (Figure 3). However, the enthalpy of TS2 is significantly lower than that of TS1 (129 kJ/mol). This implies

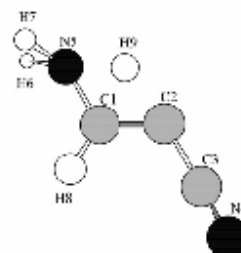


Figure 4. Model of TS1 with atom numbering.

that TS1 can be transformed to *both* the *E*- and the *Z*-forms, even if the *E*-configuration is about 8 kJ/mol less stable. This is in accord with the observation^{2,3} that a 1:1 mixture of *E* and *Z* is formed at room temperature.

The temperature varies in the interstellar space, being typically a few kelvin in cold interstellar clouds. Spontaneous formation of APN can hardly occur in such clouds because of the high activation energy (about 129 kJ/mol). However, it is possible that this mechanism might produce APN in regions in space where the temperature is relatively high, on surfaces of interstellar grain, or in solution. Heating incidents might release APN from the grain to the gas phase.

Formation of APN via a Neutral-Cation Reaction. It is assumed that many of the compounds found in cold interstellar clouds have been formed spontaneously via a reaction between a cation and a neutral molecule.⁷⁵ These reactions occur because the activation energy is often low or nonexistent.

An alternative reaction path could in our case be that ammonia reacts with protonated cyanoacetylene ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}^+$) following a mechanism analogous to that outlined in the previous paragraph. The reaction profile based on G3 calculations is sketched in Figure 5. The energies shown in this figure are enthalpy differences (298.15 K, 1 atm).

The first step is the formation of a hydrogen-bonded complex, $\text{H}_2\text{N}\cdots\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}^+$, stabilized by $\Delta H = -62$ kJ/mol relative to the enthalpies of the reactants. The first transition state, TS3, has $\Delta H = 12$ kJ/mol compared to the combined enthalpies of ammonia and protonated cyanoacetylene. This represents a substantial reduction of the activation energy (from about 129 kJ/mol) of the neutral–neutral reaction, as expected. The transition state for the *Z* → *E* interconversion (TS4) has $\Delta H = -172$ kJ/mol. Interestingly, the *E* isomer of the protonated 3-amino-2-propanenitrile ($\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHCNH}^+$) is predicted to be favored by $\Delta H = 12$ kJ/mol (Figure 5) relative to the *Z*-form, which is the opposite of what is found for their counterparts in the neutral–neutral reaction. Neutral APN might then be formed in an electron recombination reaction.

APN might be formed by this mechanism in interstellar space at low temperatures since the activation energy is relatively low (+12 kJ/mol). However, a collision between protonated cyanoacetylene and ammonia might easily lead to the formation of cyanoacetylene and the ammonium cation instead, because of the high proton affinity of ammonia. The mechanism of Figure 5 is therefore considered to be of minor importance for the generation of interstellar APN.

Discussion

The bonding situation in APN is interesting. Comparison with vinylamine and vinyl cyanide is informative. The title compound is definitely flatter than vinylamine. The quadrupole coupling

H₂NCH=CHCN, of Astrochemical Interest

TABLE 9: MP2/aug-cc-pVTZ Geometry of Transition Structure II^a

bond length (pm)	angle (deg)		dihedral angle (deg)	
r(C ₁ -C ₂)	133.8	∠(C ₁ C ₂ C ₃)	124.2	∠(H ₂ C ₂ N ₁ H ₃)
r(C ₂ -C ₃)	141.2	∠(C ₂ C ₃ N ₄)	175.0	∠(H ₂ C ₂ N ₁ H ₃)
r(C ₂ -N ₁)	117.8	∠(N ₁ C ₂ C ₃)	103.9	∠(C ₁ C ₂ N ₁ H ₃)
r(C ₁ -N ₂)	148.2	∠(C ₁ N ₂ H ₄)	115.3	∠(H ₂ N ₂ C ₁ C ₂)
r(N ₂ -H ₄)	101.8	∠(C ₁ N ₂ H ₇)	115.3	∠(H ₂ C ₁ C ₂ C ₃)
r(N ₂ -H ₇)	101.8	∠(H ₂ N ₂ H ₄)	110.2	∠(N ₂ C ₁ C ₂ C ₃)
r(C ₁ -H ₅)	108.3	∠(H ₅ C ₁ C ₂)	136.6	∠(H ₂ C ₁ N ₁ H ₃)
r(C ₂ -H ₆)	137.0	∠(H ₆ C ₂ N ₁)	119.5	∠(H ₂ N ₂ C ₁ C ₂)
r(N ₂ -H ₈)	121.9	∠(C ₁ C ₂ H ₆)	72.4	
		∠(H ₂ N ₂ H ₄)	117.2	
		∠(C ₁ N ₂ H ₄)	78.8	
		∠(H ₂ N ₂ H ₇)	117.2	

^a See text.

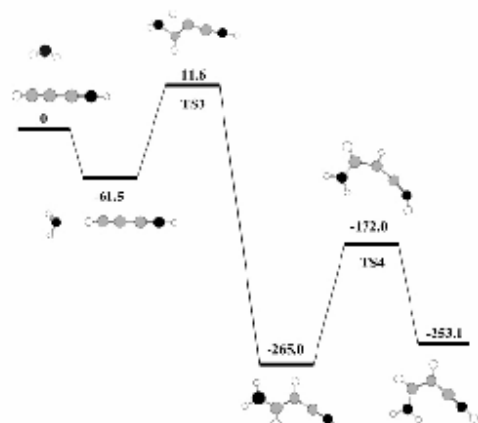


Figure 5. Reaction profile of the reaction between NH₃ and H-C≡C-C≡N-H⁺ forming *Z*- and *E*-H₂N-CH=CH-C≡N-H⁺, as calculated using the G3 method. The numbers indicated on this figure are enthalpy differences (298.15 K, 1 atm) relative to the sum of the enthalpies of ammonia and protonated cyanoacetylene, which has been assigned the value of zero.

constants of the nitrogen atom of the cyano group is remarkably different in the two molecules, as noted above. Inspection of Table 8 reveals that the C₂=C₃ bond length is longer in APN than in both vinylamine and vinyl cyanide. It is also noted that the C₁-C₂ bond length is shorter in APN than in vinyl cyanide, whereas the C₁=N bond is longer. The C₃-N bond has its longest value in vinylamine. It is also seen the C₂C₁N angle is more bent in APN than in vinyl cyanide. These differences indicate that electron delocalization is considerably more prevalent in APN than in both vinylamine and vinyl cyanide.

The energy difference¹ between the *Z*- and the *E*-forms of about 8 kJ/mol warrants comments. The effects of electron delocalization should be rather similar in the two forms, so this cannot be the explanation. A major part of the 8 kJ/mol energy difference is perhaps due to intramolecular hydrogen bonding between the nearest hydrogen atom of the amino group (H₄) and the π electrons of the cyano group. This interaction is of course only possible in the *Z*-form.

The internal hydrogen bond in APN is characterized by the following: The nonbonded H₄...C₁ and H₄...N distances are 252 and 290 pm, respectively (from structure in Table 8), compared to the sum of the van der Waals distances of hydrogen (120 pm)²⁶ and aromatic carbon (170 pm),²⁶ which is 290 pm.

J. Phys. Chem. A, Vol. 110, No. 46, 2006 12583

The distance from H₄ to the π electron clouds of the triple bond of the nitrile group is therefore comparatively short.

Moreover, the bond moments of both the C≡N and N-H bonds are relatively large with the nitrogen atoms as the negative end in each case.⁷⁷ The C₁=N and N-H₄ bonds are calculated to be 7.5° from being parallel, using the structure in Table 8. The bond moments are consequently nearly antiparallel, which is ideal for dipole-dipole stabilization.

Acknowledgment. We thank Anne Horn for her most helpful assistance and George C. Cole for reading the manuscript and correcting and improving the language. A grant from the French-Norwegian Aurora Program to J.-C.G. and H.M. is gratefully acknowledged. The Research Council of Norway (Program for Supercomputing) is thanked for a grant of computer time. J.-C.G. thanks the PCMI (INSU-CNRS) and the CNES for financial support. The Lille group was supported by the Institut du Développement des Ressources en Informatique Scientifique (Contract IDRIS 51715), and by the Program National de Physico-Chimie du Milieu Interstellaire (PCMI).

Supporting Information Available: Preparation procedures of cyanoacetylenes and microwave spectra of the parent molecule and eight isotopologs. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- (1) Bañdar, A.; Guillemin, J.-C.; Mo, O.; Yañez, M. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 4705.
- (2) Guillemin, J.-C.; Brønsmann, C. M.; Joseph, J. C.; Ferris, J. P. *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 1074.
- (3) Xiang, Y.-B.; Dreukard, S.; Brønsmann, K.; Hickey, D.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* 1994, 77, 2209.
- (4) Mann, A. P. C.; Williams, D. A. *Nature (London)* 1980, 283, 721.
- (5) Ungerechts, H.; Walmley, C. M.; Wimmer, G. *Astron. Astrophys.* 1980, 88, 259.
- (6) Bockelée-Morvan, D.; Lis, D. C.; Wink, J. E.; Despois, D.; Crovisier, J.; Bachiller, R.; Benford, D. J.; Birvar, N.; Colom, P.; Davies, J. K.; Gerard, E.; Germain, B.; Houde, M.; Mehring, D.; Moreno, R.; Peubert, G.; Phillips, T. G.; Ramer, H. *Astron. Astrophys.* 2000, 353, 1101.
- (7) Kunde, V. G.; Aikin, A. C.; Hanel, R. A.; Jennings, D. E.; Maguire, W. C.; Samuelson, R. E. *Nature (London)* 1981, 292, 656.
- (8) Constantin, A.; Encarnaz, T.; Bazard, B.; Bjoraker, G.; Gerner, G.; Dang Nhu, M.; Aria, E. *Icarus* 1993, 162, 240.
- (9) Wyckoff, S.; Tagler, S. C.; Engel, L. *Astrophys. J.* 1991, 368, 279.
- (10) Huebner, W. F. *Earth, Moon, Planets* 2002, 89, 179.
- (11) Ksander, G.; Bold, G.; Lattmann, R.; Lehmann, C.; Frueh, T.; Xiang, Y. B.; Inomata, K.; Buser, H. P.; Schreiber, J.; Ziss, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* 1987, 70, 1115.
- (12) Dreukard, S.; Ferris, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* 1990, 73, 1373.
- (13) Wagner, E.; Xiang, Y. B.; Brønsmann, K.; Gueck, J.; Eschenmoser, A. *Helv. Chim. Acta* 1990, 73, 1391.
- (14) Eschenmoser, A. *Origins Life Evol. Biosphere* 1994, 24, 389.
- (15) Eschenmoser, A.; Loewenthal, E. *Chem. Soc. Rev.* 1992, 21, 1.
- (16) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 7221.
- (17) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 1372.
- (18) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- (19) Dickens, J. E.; Irvine, W. M.; Nummelin, A.; Mollendal, H.; Saito, S.; Thorwirth, S.; Hjalmarsson, A.; Oishi, M. *Spectrochim. Acta, Part A* 2001, 57A, 643.
- (20) Bernstein, M. P.; Ashbourn, S. F.; Sandford, S. A.; Allamandola, L. J. *Astrophys. J.* 2004, 601, 365.
- (21) Hollis, J. T. Personal communication, 2005.
- (22) Lovas, F. J.; Clark, F. O.; Tiesmann, E. *J. Chem. Phys.* 1975, 62, 1925.
- (23) Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B. *J. Mol. Spectrosc.* 1987, 124, 21.
- (24) Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Kleibömer, B.; Pielot, A. P.; McNaughton, D. *J. Mol. Spectrosc.* 1990, 142, 195.
- (25) Ammonia-¹⁵N (10% isotopic purity) purchased from Aldrich was used to minimize the cost. Thus, all the ¹⁵N-products (cyanoacetylene-¹⁵N,

both isomers of zminopropenitrile-¹⁵N and amino-¹⁵N-propenitrile) have a 10% isotopic purity.

- (26) Mollendal, H.; Leonov, A.; de Meijere, A. *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 6344.
- (27) Mollendal, H.; Cole, G. C.; Guillemin, J.-C. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 921.
- (28) Kassi, S.; Petitprez, D.; Wlodarczak, G. *J. Mol. Struct.* 2000, 517–518, 375.
- (29) Helgaker, T.; Gauss, J.; Jorgensen, P.; Olsen, J. *J. Chem. Phys.* 1997, 106, 6430.
- (30) Muller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934, 46, 618.
- (31) Watson, J. K. G. *Vibrational Spectra and Structures*; Elsevier: Amsterdam, 1977; Vol. 6.
- (32) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
- (33) Ray, B. S. *Z. Physik* 1932, 78, 74.
- (34) Sorensen, G. O. ROTFIT. Personal communication, 1972.
- (35) Gordy, W.; Cook, R. L. *Microwave Molecular Spectra*; Techniques of Chemistry, Vol. 18; John Wiley & Sons: New York, 1984.
- (36) Pickett, H. M. *J. Mol. Spectrosc.* 1991, 148, 371.
- (37) Lauris, V. W.; Harschbach, D. R. *J. Chem. Phys.* 1962, 37, 1687.
- (38) Erbitt, A. S.; Wilson, E. B. *Rev. Sci. Instrum.* 1963, 34, 901.
- (39) Muszter, J. S. *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 4544.
- (40) Golden, S.; Wilson, E. B., Jr. *J. Chem. Phys.* 1948, 16, 669.
- (41) Marstokk, K.-M.; Mollendal, H. *J. Mol. Struct.* 1969, 4, 470.
- (42) Costain, C. C. *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 864.
- (43) Kraitchman, J. *Am. J. Phys.* 1953, 21, 17.
- (44) Costain, C. C. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 1966, 2, 157.
- (45) Van Eijck, B. P. *J. Mol. Spectrosc.* 1982, 91, 348.
- (46) Margulés, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2000, 500, 245.
- (47) Margulés, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *Struct. Chem.* 2000, 11, 145.
- (48) Margulés, L.; Demaison, J.; Rudolph, H. D. *J. Mol. Struct.* 2001, 599, 23.
- (49) Purvis, G. D., III; Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 1910.
- (50) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* 1989, 157, 479.
- (51) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.
- (52) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
- (53) Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Radfern, P. C.; Rassolov, V.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1998, 109, 7764.
- (54) Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 1007.
- (55) Demaison, J.; Császtr, A. G.; Kleiser, I.; Mollendal, H. To be submitted for publication.
- (56) Kendall, R. A.; Dunning, T. H., Jr.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 6796.
- (57) Császtr, A. G.; Allen, W. D. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 2746.
- (58) Peterson, K. A.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 10548.
- (59) Basis sets were obtained from the Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 6/19/03, as developed and distributed by the Molecular Science Computing Facility, Environmental and Molecular Sciences Laboratory, which is part of the Pacific Northwest Laboratory Richland, WA, and funded by the U.S. Department of Energy. The Pacific Northwest Laboratory is a multi-program laboratory operated by Battelle Memorial Institute for the U.S. Department of Energy under Contract DE-AC06-76RLO 1830. Contact David Feller or Karen Schuchardt for further information.
- (60) Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Amos, R. D.; Bernhardson, A.; Berning, A.; Celani, P.; Cooper, D. L.; Deegan, M. J. O.; Dobbyn, A. J.; Eckert, F.; Hampel, C.; Hatzzer, G.; Lindh, R.; Lloyd, A. W.; McNicholas, S. J.; Manby, F. R.; Meyer, W.; Mura, M. E.; Nicklass, A.; Palmieri, P.; Pitzer, R.; Rauhut, G.; Schättz, M.; Stoll, H.; Stone, A. J.; Tarroni, R.; Thorsteinsson, T. *MOLPRO*; University College Cardiff Consultants, Ltd.: Cardiff, U.K., 2000.
- (61) Hampel, C.; Peterson, K. A.; Werner, H. *J. Chem. Phys. Lett.* 1992, 190, 1.
- (62) Deegan, M. J. O.; Knowles, P. J. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 321.
- (63) Demaison, J.; Cosléon, J.; Bocquet, R.; Lesari, A. G. *J. Mol. Spectrosc.* 1994, 167, 400.
- (64) Colmont, J. M.; Wlodarczak, G.; Prism, D.; Müller, H. S. P.; Tien, E. H.; Richards, R. J.; Garry, M. C. L. *J. Mol. Spectrosc.* 1997, 181, 330.
- (65) Harmony, M. D.; Taylor, W. H. *J. Mol. Spectrosc.* 1986, 118, 163.
- (66) Lee, T. J.; Taylor, P. R. *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* 1989, 23, 199.
- (67) Halter, R. J.; Fimmen, R. L.; McMahon, R. J.; Peebles, S. A.; Kuczkowski, R. L.; Stanton, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 12353.
- (68) Kissel, J.; Krueger, F. R. *Nature (London)* 1987, 326, 755.
- (69) McNaughton, D.; Evans, C. J. *J. Mol. Spectrosc.* 1999, 196, 274.
- (70) Pillsbury, N. R.; Drucker, S. J. *J. Mol. Spectrosc.* 2004, 224, 188.
- (71) Margulés, L.; Demaison, J.; Boggs, J. E. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 7632.
- (72) Lesari, A. G.; Cosléon, J.; Li, X.; Wlodarczak, G.; Demaison, J. *J. Mol. Spectrosc.* 1995, 172, 520.
- (73) Omron, R. M.; Hight Walker, A. R.; Hilpert, G.; Frasar, G. T.; Suenram, R. D. *J. Mol. Spectrosc.* 1996, 179, 85.
- (74) Dimitrova, V.; Ilieva, S.; Galabov, B. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 11801.
- (75) Herbst, E.; Klempere, W. *Phys. Today* 1976, 29, 32.
- (76) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: New York, 1960.
- (77) Smyth, C. P. *Dielectric Behavior and Structure*; McGraw-Hill: New York, 1955.

Vedlegg B: Posterrepresentasjon av dette hovedfagsarbeidet

Presentert på den 6. årlige konferansen for det norske metasenter for beregningsvitenskap, NOTUR 2006.

Interstellar Amino Acid Precursors as Studied with Microwave Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations

Eva Therese Askeland¹⁾, Harald Møllendal¹⁾, Einar Uggerud¹⁾, Jean-Claude Guillemin²⁾

1) Department of Chemistry, University of Oslo 2) Laboratoire de Synthèse et Activités de Biomolécules, Institut de Chimie de Rennes

Chemical Compounds in Interstellar Space

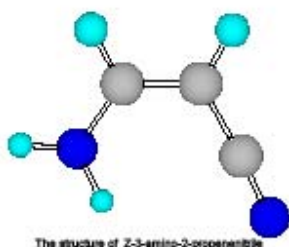
The main objective of the work for this thesis is to establish the foundation for detection of the amino acid precursor 3-amino-2-propanenitrile in interstellar space. Up to date about 130 molecules have been detected in this extremely diffuse (particle density as low as 10^2 per cm^3) and cold (temperature about 10 K) medium, usually via observation of rotational emission spectra. The motivation behind the investigation of this compound, is that it is likely to be formed in the interstellar medium. This is based on the observation that 3-amino-2-propanenitrile is easily formed from ammonia and cyanoacetylene, which are detected in significant amounts in interstellar space¹.



The Horsehead Nebula is a dark and dense part of the interstellar medium where molecules are likely to be detected²

Problem Definition: Assign Spectra and Evaluate the Formation of the Compound

For a prospective detection of 3-amino-2-propanenitrile in interstellar space it is necessary to assign its microwave spectra. Due to the extraordinary low temperatures in interstellar space it is also of interest to investigate the reaction mechanism leading to the formation of this compound.



The structure of Z-3-amino-2-propanenitrile

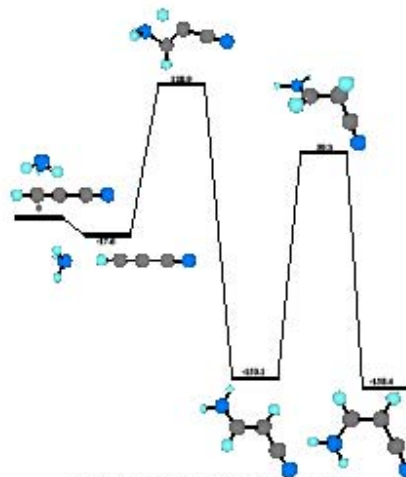
Assigned Spectrum: Foundation for Detection

Theoretical analysis at the GS-level of the nine isomers of 3-amino-2-propanenitrile indicated that the Z-isomer is the most thermodynamical favorable isomer, with the E-isomer 8 kJ/mol higher in energy. The spectra of the Z-isomer is assigned due to high level theoretical rotation constants calculated at the MP2/aug-cc-pVTZ-level. The E-isomer could not be observed in the laboratory spectra.

¹ Benker, A., et al., Journal of Physical Chemistry A, 2005.
² Ryan Steinberg and Family, Adam Block, NOAO, AURA, NSF

Proposed Reaction Mechanism

The reaction mechanism can give information about the presence of 3-amino-2-propanenitrile in interstellar space. The reaction between ammonia and cyanoacetylene is modeled³ with the experimental observations⁴ in mind. Preliminary investigation of the potential energy surface are performed with B3LYP/6-311(d,p) relaxed scans and MP2/aug-cc-pVDZ intrinsic reaction coordinate paths. The final energies of the stationary points on the surface are optimized with the G3 theory. These energies are visualized in the figure below in an enthalpy profile.



The formation of Z- and E-3-amino-2-propanenitrile

This reaction profile is consistent with the observations from the laboratory. As the necessary activation energy (128.9 kJ/mol) is high, it is not likely that this reaction can occur in the cold interstellar clouds.

Lower Activation Energy: Neutral-Cation Reaction

The same mechanism, with cyanoacetylene protonated is also investigated. The activation energy is significantly lower (16.5 kJ/mol), so there is a probability that this reaction can occur in low-energy environments. But as ammonia has the highest proton affinity of the reactants, this is supposed to be a minor channel to the formation of 3-amino-2-propanenitrile in the interstellar space.

Conclusion

The microwave spectrum of 3-amino-2-propanenitrile is a foundation for the detection of this compound in space, and is investigated and assigned due to high level quantum chemical calculations. The theoretical reaction mechanism for the neutral reaction can explain the observations from laboratory, but can not predict a possible presence of 3-amino-2-propanenitrile in the interstellar clouds. The investigation of the theoretical reaction mechanism for the protonated reaction is not completed, and should be evaluated further.

³ All the calculations were performed in the Gaussian 03W program package.
⁴ Guillemin J.-C., et al., A European Journal, 1996.

Vedlegg C: Utdrag av utdata fra MX: Observerte overganger og avvik fra beregnet overgang

Z-3-amino-2-propennitril, grunntilstanden

OVERGANG						OBS.FREKV. O.-C.		OVERGANG						OBS.FREKV. O.-C.	
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}			J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}		
1	0	1	2	0	2	13263.890	0.206	6	3	3	7	3	4	47314.450	0.134
2	0	2	3	0	3	19744.280	-0.011	6	3	4	7	3	5	46989.250	-0.020
2	1	1	3	1	2	21251.740	-0.155	6	4	2	7	4	3	46949.910	-0.171
2	1	2	3	1	3	18646.190	0.261	6	4	3	7	4	4	46938.370	-0.024
2	2	0	3	2	1	20230.350	-0.220	6	5	1	7	5	2	46859.950	0.005
2	2	1	3	2	2	19987.820	0.025	6	5	2	7	5	3	46859.950	0.183
3	0	3	4	0	4	26054.330	-0.224	6	6	0	7	6	1	46818.650	0.047
3	1	2	4	1	3	28257.390	0.048	6	6	1	7	6	2	46818.650	0.049
3	1	3	4	1	4	24795.470	-0.069	7	0	7	8	0	8	49621.320	-0.072
3	2	1	4	2	2	27196.720	0.167	7	1	6	8	1	7	55213.540	0.154
3	2	2	4	2	3	26602.450	0.184	7	1	7	8	1	8	48890.060	-0.011
3	3	0	4	3	1	26781.990	0.048	7	2	5	8	2	6	56196.180	-0.075
3	3	1	4	3	2	26765.990	0.189	7	2	6	8	2	7	52558.170	-0.012
4	0	4	5	0	5	32169.240	0.282	7	3	4	8	3	5	54359.500	0.167
4	1	3	5	1	4	35187.360	0.080	7	3	5	8	3	6	53731.210	-0.059
4	1	4	5	1	5	30896.280	-0.109	7	4	3	8	4	4	53747.250	-0.058
4	2	2	5	2	3	34316.071	-0.321	7	4	4	8	4	5	53715.620	0.125
4	2	3	5	2	4	33175.480	-0.255	7	6	1	8	6	2	53539.770	-0.117
4	3	1	5	3	2	33552.670	0.096	7	6	2	8	6	3	53539.770	-0.110
4	3	2	5	3	3	33496.550	0.066	7	7	0	8	7	1	53505.800	0.065
5	0	5	6	0	6	38100.020	-0.188	7	7	1	8	7	2	53505.800	0.065
5	1	4	6	1	5	42012.870	-0.006	8	0	8	9	0	9	55323.790	0.013
5	1	5	6	1	6	36944.860	0.034	8	1	7	9	1	8	61521.470	-0.010
5	2	3	6	2	4	41566.310	0.149	8	2	7	9	2	8	58882.120	0.207
5	2	4	6	2	5	39698.600	0.050	8	3	5	9	3	6	61545.520	-0.009
5	3	2	6	3	3	40388.090	0.032	8	3	6	9	3	7	60452.110	-0.224
5	3	3	6	3	4	40240.480	0.068	8	4	4	9	4	5	60589.790	-0.012
5	4	1	6	4	2	40187.260	-0.282	8	4	5	9	4	6	60514.540	-0.040
5	4	2	6	4	3	40183.860	-0.152	8	5	3	9	5	4	60367.290	-0.309
5	5	0	6	5	1	40133.680	-0.064	8	5	4	9	5	5	60365.580	0.274
5	5	1	6	5	2	40133.680	-0.032	8	6	2	9	6	3	60274.410	0.030
6	0	6	7	0	7	43896.890	-0.093	8	6	3	9	6	4	60274.410	0.066
6	1	5	7	1	6	48700.220	-0.043	8	7	1	9	7	2	60223.820	0.030
6	1	6	7	1	7	42941.480	0.108	8	7	2	9	7	3	60223.820	0.031
6	2	4	7	2	5	48884.870	-0.006	8	8	0	9	8	1	60195.060	-0.032
6	2	5	7	2	6	46161.890	0.021	8	8	1	9	8	2	60195.060	-0.032

Z-3-amino-2-propennitril, første eksiterte av laveste i-planet bøybevegelse

OVERGANG						OBS.FREKV. O.-C.		OVERGANG						OBS.FREKV. O.-C.	
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}			J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}		
3	0	3	4	0	4	26065.970	0.057	6	4	3	7	4	4	46968.460	0.027
3	1	2	4	1	3	28284.090	-0.129	6	5	1	7	5	2	46889.270	-0.024
3	2	1	4	2	2	27216.740	0.131	6	5	2	7	5	3	46889.270	0.156
3	2	2	4	2	3	26617.840	0.059	6	6	0	7	6	1	46847.640	0.128
3	3	0	4	3	1	26799.170	0.357	6	6	1	7	6	2	46847.640	0.129
4	0	4	5	0	5	32180.180	-0.038	7	0	7	8	0	8	49626.890	0.000
4	1	3	5	1	4	35219.530	-0.289	7	1	6	8	1	7	55257.020	0.019
4	1	4	5	1	5	30899.410	-0.084	7	1	7	8	1	8	48891.260	-0.255
4	2	2	5	2	3	34343.900	0.060	7	2	5	8	2	6	56248.570	-0.170
4	2	3	5	2	4	33194.310	-0.250	7	2	6	8	2	7	52584.750	0.223

4	3	1	5	3	2	33574.440	0.171	7	3	4	8	3	5	54399.370	-0.045
4	3	2	5	3	3	33517.650	-0.056	7	3	5	8	3	6	53766.130	-0.080
5	0	5	6	0	6	38110.060	-0.093	7	4	3	8	4	4	53782.550	0.054
5	1	4	6	1	5	42050.130	-0.131	7	4	4	8	4	5	53750.340	-0.055
5	1	5	6	1	6	36947.530	-0.142	7	6	1	8	6	2	53573.200	-0.021
5	2	3	6	2	4	41601.620	-0.222	7	6	2	8	6	3	53573.200	-0.013
5	2	4	6	2	5	39720.320	0.002	8	1	7	9	1	8	61566.070	0.010
5	3	2	6	3	3	40414.960	-0.137	8	2	7	9	2	8	58910.090	0.261
5	3	3	6	3	4	40266.300	0.085	8	3	5	9	3	6	61593.700	0.077
5	4	1	6	4	2	40212.670	-0.258	8	3	6	9	3	7	60491.520	-0.110
5	4	2	6	4	3	40209.980	0.615	8	4	4	9	4	5	60630.370	-0.027
5	5	0	6	5	1	40158.670	0.041	8	4	5	9	4	6	60554.550	0.048
5	5	1	6	5	2	40158.670	0.074	8	5	3	9	5	4	60406.230	0.105
6	0	6	7	0	7	43904.830	-0.016	8	5	4	9	5	5	60404.430	0.411
6	1	5	7	1	6	48741.430	0.006	8	6	2	9	6	3	60312.170	0.082
6	1	6	7	1	7	42943.610	-0.036	8	6	3	9	6	4	60312.170	0.045
6	2	4	7	2	5	48929.000	-0.096	8	7	1	9	7	2	60261.040	0.052
6	2	5	7	2	6	46186.320	0.163	8	7	2	9	7	3	60261.040	0.051
6	3	3	7	3	4	47347.520	0.101	8	8	0	9	8	1	60231.850	0.111
6	3	4	7	3	5	47019.570	-0.107	8	8	1	9	8	2	60231.850	0.111
6	4	2	7	4	3	46980.260	0.033								

Z-3-amino-2-propennitril, første eksiterte av laveste ut-av-planet bevegelse

OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.			OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.						
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}	J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}				
2	1	1	3	1	2	21185.060	-0.058	6	4	2	7	4	3	46815.340	-0.008
2	2	0	3	2	1	20170.750	-0.070	6	4	3	7	4	4	46804.000	-0.116
3	0	3	4	0	4	25992.190	-0.219	6	5	1	7	5	2	46727.040	-0.033
3	1	2	4	1	3	28169.720	-0.151	6	5	2	7	5	3	46727.040	0.136
3	1	3	4	1	4	24741.020	0.007	7	1	6	8	1	7	55066.480	0.224
3	2	1	4	2	2	27112.750	-0.080	7	1	7	8	1	8	48793.060	-0.050
3	3	0	4	3	1	26705.670	-0.193	7	2	5	8	2	6	56010.120	-0.046
4	0	4	5	0	5	32097.620	-0.452	7	2	6	8	2	7	52425.830	0.049
4	1	3	5	1	4	35080.710	0.005	7	3	4	8	3	5	54189.220	0.199
4	1	4	5	1	5	30830.260	0.203	7	3	5	8	3	6	53578.390	-0.102
4	2	2	5	2	3	34206.510	0.004	7	4	3	8	4	4	53591.500	0.144
4	2	3	5	2	4	33086.290	-0.350	7	4	4	8	4	5	53560.870	0.092
4	3	1	5	3	2	33455.810	-0.022	7	5	2	8	5	3	53450.550	-0.209
4	3	2	5	3	3	33401.960	0.586	7	5	3	8	5	4	53450.550	0.466
5	0	5	6	0	6	38022.470	-0.031	7	6	1	8	6	2	53388.290	0.003
5	1	4	6	1	5	41889.480	0.004	7	6	2	8	6	3	53388.290	0.010
5	2	3	6	2	4	41429.220	-0.060	7	7	0	8	7	1	53355.090	0.334
5	2	4	6	2	5	39593.960	0.126	7	7	1	8	7	2	53355.090	0.334
5	3	2	6	3	3	40269.190	0.062	8	1	7	9	1	8	61368.350	-0.061
5	3	3	6	3	4	40125.710	-0.041	8	2	7	9	2	8	58737.630	0.021
5	4	1	6	4	2	40073.060	-0.149	8	3	5	9	3	6	61345.450	0.034
5	5	0	6	5	1	40020.420	-0.055	8	3	6	9	3	7	60281.670	0.011
5	5	1	6	5	2	40020.420	-0.024	8	4	4	9	4	5	60411.540	0.068
6	0	6	7	0	7	43812.840	0.094	8	4	5	9	4	6	60338.710	-0.448
6	1	5	7	1	6	48563.260	0.153	8	6	2	9	6	3	60102.910	-0.103
6	1	6	7	1	7	42854.000	0.051	8	6	3	9	6	4	60102.910	-0.068
6	2	4	7	2	5	48722.030	-0.056	8	7	1	9	7	2	60053.270	-0.097
6	2	5	7	2	6	46042.790	0.110	8	7	2	9	7	3	60053.270	-0.097
6	3	3	7	3	4	47171.090	0.045	8	8	0	9	8	1	60025.040	-0.131
6	3	4	7	3	5	46855.120	-0.158	8	8	1	9	8	2	60025.040	-0.131

Z-3-amino-2-deuterio-2-propennitril ($H_2NCH=CD_2CN$)

OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.		OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.			
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}	J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}
5	0	5	6	0	6	7	6	2	8	6	3
5	1	4	6	1	5	7	7	0	8	7	1
5	1	5	6	1	6	7	7	1	8	7	2
5	2	3	6	2	4	8	0	8	9	0	9
5	2	4	6	2	5	8	1	8	9	1	9
6	3	4	7	3	5	8	2	7	9	2	8
6	4	2	7	4	3	8	3	5	9	3	6
6	6	0	7	6	1	8	3	6	9	3	7
6	6	1	7	6	2	8	4	4	9	4	5
7	0	7	8	0	8	8	4	5	9	4	6
7	1	6	8	1	7	8	6	2	9	6	3
7	1	7	8	1	8	8	6	3	9	6	4
7	2	5	8	2	6	8	7	1	9	7	2
7	2	6	8	2	7	8	7	2	9	7	3
7	3	4	8	3	5	8	8	0	9	8	1
7	3	5	8	3	6	8	8	1	9	8	2
7	4	3	8	4	4	9	0	9	10	0	10
7	4	4	8	4	5	9	1	9	10	1	10
7	6	1	8	6	2						

Z-3-amino- ^{15}N -2-propennitril ($H_2^{15}NCH=CHCN$)

OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.		OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.			
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}	J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}
5	0	5	6	0	6	7	2	6	8	2	7
5	1	4	6	1	5	7	3	4	8	3	5
5	1	5	6	1	6	7	3	5	8	3	6
5	2	3	6	2	4	7	4	3	8	4	4
5	2	4	6	2	5	7	4	4	8	4	5
5	3	2	6	3	3	7	6	1	8	6	2
5	3	3	6	3	4	7	6	2	8	6	3
5	4	1	6	4	2	7	7	0	8	7	1
5	4	2	6	4	3	7	7	1	8	7	2
5	5	0	6	5	1	8	1	7	9	1	8
5	5	1	6	5	2	8	1	8	9	1	9
6	0	6	7	0	7	8	2	6	9	2	7
6	1	5	7	1	6	8	2	7	9	2	8
6	1	6	7	1	7	8	3	5	9	3	6
6	2	4	7	2	5	8	3	6	9	3	7
6	2	5	7	2	6	8	4	4	9	4	5
6	3	3	7	3	4	8	4	5	9	4	6
6	4	2	7	4	3	8	5	3	9	5	4
6	4	3	7	4	4	8	5	4	9	5	5
6	5	1	7	5	2	8	6	2	9	6	3
6	5	2	7	5	3	8	6	3	9	6	4
6	6	0	7	6	1	8	7	1	9	7	2
6	6	1	7	6	2	8	7	2	9	7	3
7	1	6	8	1	7	8	8	0	9	8	1
7	1	7	8	1	8	8	8	1	9	8	2

Z-3-amino-2-propennitril- ^{15}N ($\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHC}^{15}\text{N}$)

OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.			OVERGANG			OBS.FREKV. O.-C.						
J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}	J'	K_{-1}	K_{+1}	J''	K_{-1}	K_{+1}				
5	0	5	6	0	6	37172.360	-0.132	7	1	7	8	1	8	47686.290	0.131
5	1	4	6	1	5	40873.030	0.000	7	2	6	8	2	7	51189.120	0.005
5	1	5	6	1	6	36022.520	0.066	7	3	4	8	3	5	52821.120	-0.092
5	2	3	6	2	4	40369.030	0.007	7	3	5	8	3	6	52270.120	-0.142
5	2	4	6	2	5	38648.000	0.181	7	4	3	8	4	4	52273.040	-0.163
5	3	2	6	3	3	39273.670	-0.011	7	4	4	8	4	5	52246.910	0.220
5	3	3	6	3	4	39144.920	0.101	7	6	1	8	6	2	52085.910	0.011
5	4	1	6	4	2	39093.680	-0.164	7	6	2	8	6	3	52085.910	0.017
5	4	2	6	4	3	39091.110	0.204	7	7	0	8	7	1	52054.980	-0.040
5	5	0	6	5	1	39045.020	-0.056	7	7	1	8	7	2	52054.980	-0.040
5	5	1	6	5	2	39045.020	-0.030	8	1	7	9	1	8	59954.840	-0.171
6	1	5	7	1	6	47401.320	0.334	8	2	7	9	2	8	57362.230	0.116
6	1	6	7	1	7	41877.010	0.031	8	3	5	9	3	6	59776.970	-0.198
6	2	5	7	2	6	44949.290	0.076	8	4	4	9	4	5	58918.750	0.143
6	3	3	7	3	4	45994.000	-0.056	8	4	5	9	4	6	58856.100	0.261
6	3	4	7	3	5	45709.720	-0.095	8	6	2	9	6	3	58634.750	-0.067
6	4	2	7	4	3	45667.920	-0.076	8	6	3	9	6	4	58634.750	-0.039
6	4	3	7	4	4	45658.280	0.016	8	7	1	9	7	2	58589.040	0.046
6	5	1	7	5	2	45586.260	-0.210	8	7	2	9	7	3	58589.040	0.046
6	5	2	7	5	3	45586.260	-0.068	8	8	0	9	8	1	58563.210	0.044
6	6	0	7	6	1	45548.960	-0.020	8	8	1	9	8	2	58563.210	0.044
6	6	1	7	6	2	45548.960	-0.019	9	0	9	10	0	10	59577.940	-0.126
7	0	7	8	0	8	48439.530	-0.154	9	1	9	10	1	10	59192.190	0.081

Vedlegg D: Forkortelser

APN	(<i>Z/E</i>) - 3-amino-2-propennitril
B3LYP	Beckes 3-parameter hybrid exchange funksjonal
HF	Hartree-Fock metoden
G3	G3-metoden
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
ISM	Det interstellare medium
MP2	Møller-Plesset andre ordens pertubasjonsteori
MW	Mikrobølge
PES	Potensiell energiflate