

# Das Schwingungsspektrum des $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ <sup>1</sup>

Von

**H. Bürger, H. Stammreich und Th. Teixeira Sans**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Braunschweig und dem Laboratorium für Molekülspektroskopie, F. F. C. L. der Universität São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 6. Juni 1966).

Die Infrarot- und Ramanspektren von  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  werden mitgeteilt, zugeordnet und mit den Spektren der analogen Dimethylamino-Verbindungen von Si, Ge und Sn verglichen.

The IR and Raman spectra of  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  are reported, assigned and compared with those of the Si, Ge and Sn analogs.

In den Schwingungsspektren von Tetrakis-[dimethylamiden] der Elemente Si, Ge und  $\text{Sn}^2$  beobachtet man mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms eine synchrone langwellige Verschiebung der Skelett- und Substituentenschwingungen (s. Tab. 2). Hierfür sind die zunehmende Masse des Zentralatoms und, wie Rechnungen zeigen, auch gleichsinnig sinkende Kraftkonstanten<sup>2</sup> verantwortlich.

Um einerseits zu prüfen, wie weit sich die analoge Ti-Verbindung in die Reihe der Tetrakis-[dimethylamide] der 4. Hauptgruppe einpaßt, und um andererseits (unseres Wissens erstmals) eine TiN-Valenzschwingung des Ti der K.Z. 4 zu lokalisieren, haben wir die Schwingungsspektren des von *Bradley* und *Thomas*<sup>3</sup> beschriebenen  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  aufgenommen.

Wegen der tiefgelben Farbe der Substanz ließ sich bei Anregung mit Hg 4358 keine Ramanlinie auffinden. Das vorliegende Ramanspektrum wurde deshalb mit einer He-Lampe angeregt (s. Experimenteller Teil) und durch ein mit einem LASER-Ramangerät aufgenommenes Spektrum überprüft. Das Ramanspektrum ist mit dem im Bereich von 33—4000  $\text{cm}^{-1}$  registrierten IR-Spektrum in Tab. 1 zusammengestellt und zugeordnet.

<sup>1</sup> 4. Mitt. über Titan—Stickstoff-Verbindungen; 3. Mitt. *H. Bürger*, *Mh. Chem.* **95**, 671 (1964).

<sup>2</sup> *H. Bürger* und *W. Sawodny* (in Vorbereitung).

<sup>3</sup> *D. C. Bradley* und *I. M. Thomas*, *J. chem. Soc. (London)* **1960**, 3857.

Tabelle 1. Infrarot- und Ramanspektrum von  $\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ 

IR	Raman	Zuordnung
2959 s	2957 m	
2934 s	2935 wb	
	2914 m	
2907 s	2906 w	
2855 vs	2860 mb	$\nu$ $\text{CH}_3$
	2844 sb	
2838 vs	2837 msh	
	2827 mb	
2814 vs	2811 vs	
2768 vs	2765 vs	
	1464 [21]	
1450 s		
1440 s	1441 [5]	
	1423 [5]	
1413 s	1418 [35]	$\delta$ $\text{CH}_3$
	1399 [17]	
1249 vs	1247 [100] p	
1152	1153 [7]	
1121	1124 [5]	$\rho$ $\text{CH}_3$
	1076 [2]	
1057 m	1057 [2]	$\nu_{\text{as}}$ $\text{NC}_2$
—	962 [45] p	
945 vs	943 [27]	$\nu_{\text{s}}$ $\text{NC}_2$
590 vs	594 [22]	$\nu_{\text{as}}$ $\text{TiN}_4$ ( $\text{F}_2$ )
—	532 [55] p	$\nu_{\text{s}}$ $\text{TiN}_4$ ( $\text{A}_1$ )
365 vs	364 [17]	$\rho$ $\text{NC}_2$
286 m	282 [36] p	$\delta$ $\text{NC}_2$
295 m	295 [21]	
258 w	—	$\gamma, \tau$ $\text{NC}_2$
	204 [12]	$2 \times 102?$
	161 [7,5]	$\rho$ $\text{NC}_2 \equiv \tau(\text{CN})\text{Ti}(\text{NC})$
	102 [85] b	$\delta$ $\text{TiN}_4$ ( $\text{E} + \text{F}_2$ )

Die Zuordnung ergibt sich durch Vergleich mit dem Spektrum des Dimethylamins bzw. den Dimethylamiden der Elemente Si, Ge und Sn sowie aus den für das  $\text{TiN}_4$ -Skelett erwarteten Schwingungen. Der gesamten  $\text{Ti}(\text{NC}_2)_4$ -Einheit kommt zumindest angenähert eine  $\text{D}_{2d}$  oder  $\text{S}_4$ -Symmetrie zu, wobei das  $\text{TiN}_4$ -Skelett streng  $\text{T}_d$ -Auswahlregeln einhält. Während die Zuordnung der  $\text{TiN}$ -Valenzschwingungen unproblematisch ist, bleibt für die beiden in E und  $\text{F}_2$  gelegenen  $\text{TiN}_4$ -Deformationschwingungen nur die breite, von der integralen Intensität her stärkste Ramanlinie bei  $102 \text{ cm}^{-1}$  übrig. Zur Stützung dieser Zuordnung

seien die tetraedrischen Metallcarbonyle angeführt, deren  $\text{MeC}_4$ -Valenzschwingungen denen des  $\text{TiN}_4$ -Skelettes entsprechen: hier fallen die beiden (E und  $F_2$ -)  $\text{CMeC}$ -Deformationen bei ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  zusammen<sup>4</sup>.

Wegen der Vielzahl äquivalenter  $\text{CH}_3$ -Gruppen lassen sich die  $\text{CH}_3$ -Valenz- und Deformationsschwingungen nicht detailliert zuordnen. Es soll aber darauf hingewiesen werden, daß zwischen  $\rho\text{CH}_3$ - und  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$ -Schwingungen sicher starke Kopplungen auftreten. Deshalb ist im Bereich oberhalb  $1000\text{ cm}^{-1}$  die Zuordnung nur summarisch.

Die Frage, ob sich die Ti-Verbindung der Ti-Masse entsprechend spektroskopisch zwischen Si- und Ge-Verbindung einordnen läßt, beantwortet Tab. 2, in der neben den  $\text{TiN}_4$ -Valenzschwingungen auch die bei 2768 gelegenen CH-Valenz-, die bei 1249 gelegenen  $\text{CH}_3$ -Deformations- und die bei 945 gelegenen  $\text{NC}_2$ -Valenzschwingungen zusammen mit den analogen Schwingungen der anderen Moleküle aufgeführt sind.

Tabelle 2. Übergang von Schwingungen in der Reihe  $\text{Me}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$

$\text{Me} =$	$\nu\text{CH}_3$	$\delta\text{CH}_3$	$\nu_{\text{s}}\text{NC}_2$	$\nu_{\text{as}}\text{MeN}_4$	$\nu_{\text{s}}\text{MeN}_4$
Si	2789	1291	987	710	570
Ge	2784	1268	962	578	551
Sn	2775	1252	951	535	516
Ti	2768	1249	945	590	532

Bereits aus der Frequenzlage läßt sich folgern, daß die  $\text{TiN}$ -Valenzkraftkonstante niedriger als die der  $\text{GeN}$ -Bindung sein wird. Bemerkenswert ist in der Ti-Verbindung, verglichen mit der analogen Sn-Verbindung, die deutliche Schwächung der CN- und sogar CH-Bindungen. Hierüber soll eingehender im Zusammenhang mit Kraftkonstantenrechnungen<sup>2</sup> an allen vier Verbindungen berichtet werden.

### Experimenteller Teil

$\text{Ti}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  wurde nach<sup>3</sup> aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{LiN}(\text{CH}_3)_2$  dargestellt und durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt.

$$\text{Sdp.}_{0,001} 43^\circ [\text{Lit.}^3 \text{Sdp.}_{0,05} 50^\circ], n_D^{20} 1,5583, D_4^{20} 0,947$$

Im Protonenresonanzspektrum [60 MHz] tritt zwischen  $-50$  und  $+30^\circ$  nur ein scharfes Signal bei  $95,0 \pm 0,5\text{ Hz}$  Niedrigfeld von Cyclohexan auf;  $\tau = 6,99$  [Lit.<sup>5</sup> 6,967].

Die Infrarotspektren registrierte im Gitter/ $\text{NaCl}/\text{CsBr}$ -Bereich ein Perkin-Elmer-221-Gerät, im Bereich von  $600\text{--}33\text{ cm}^{-1}$  ein Beckman IR 11 von der

<sup>4</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chem., Berlin 1966, S. 158.

<sup>5</sup> K. Moedritzer, Inorg. Chem. **3**, 609 [1964].

zwischen Polyäthylenplatten in wechselnder Schichtdicke aufgetragenen Reinstoffen; die Lage scharfer Banden ist auf  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  exakt.

Das Ramanspektrum wurde durch Anregung mit einer Heliumlampe photographisch mit einem Spektrographen eigener Konstruktion aufgenommen, der mit einem ebenen Reflexionsgitter  $128 \times 102 \text{ mm}$  bei 1800 Furchen/mm und einem Objektiv der Lichtstärke 1:0,87 bei  $f = 76 \text{ mm}$  ausgerüstet ist. Der Bereich unterhalb  $1500 \text{ cm}^{-1}$  wurde durch He 5876,6 angeregt und auf Kodak 103 a E-Platten bei einer Dispersion von  $110 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ , der  $\nu \text{CH}$ -Bereich durch Anregung mit He 6678,1 auf Kodak I N-Platten bei einer Dispersion von  $48 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$  erfaßt. Polarisationsmessungen wurden mit Polaroidfolien durchgeführt; die mit p bezeichneten Linien entsprechen einem Depolarisationsgrad  $< 0,3$ . Die relativen Intensitäten ergaben sich aus den reziproken Belichtungszeiten, die zur Erzeugung von Linien gleicher Schwärzung erforderlich waren. Sie sind auf  $\pm 15\%$  zuverlässig, die Positionen scharfer Ramanlinien auf  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ .

Wir danken Herrn Professor Dr. *J. Goubeau* für die Möglichkeit, Messungen am IR 11 durchzuführen, Herrn Dr. *G. Nonnenmacher*, Perkin-Elmer & Co., Überlingen, für die Aufnahme eines LASER-angeregten Ramanspektrums, Herrn Dr. *J. Schraml*, Cambridge/Mass., für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, sowie der DFG für ein Stipendium an *H.B.*