

DIE IR-SPEKTREN DES N-METHYLMETHYLENIMINS  
UND DER CIS UND TRANS AETHYLIDENIMINE

A B H A N D L U N G

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

E I D G E N Ö S S I S C H E N T E C H N I S C H E N

H O C H S C H U L E Z Ü R I C H

vorgelegt von

I G N A C I O S T O L K I N

Dipl. Chem. Ing. Universität Uruguay

geboren am 29. April 1933

von Montevideo (URUGUAY)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Hs. H. Günthard, Referent

Prof. Dr. K. Dressler, Korreferent

1975

Abstract

The pyrolytic decomposition of Trimethyl-s-triazine was observed in a flow reactor with controllable temperature, concentration and contact time. At contact times of the order of  $10^{-3}$  sec and temperatures in the range of 350 to 400 °C  $\text{CH}_2\text{NCH}_3$  was obtained with a very small amount of impurities. From this product IR gas and matrix spectrums were recorded. Using an earlier published spectrum of  $\text{CH}_2\text{NCD}_3$  a NCA was made (rms error  $10.2 \text{ cm}^{-1}$ ). It was possible to give a new interpretation for many bands of the spectrum of  $\text{CH}_2\text{NCH}_3$  compared with earlier works. Band envelopes have also been calculated and compared with the observed envelopes.

The spectrum of the photolysis products of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3$  and  $\text{C}_2\text{D}_5\text{N}_3$  in Ar matrix were also observed and interpreted as  $\text{CH}_3\text{CHNH}$  and  $\text{CH}_3\text{CDND}$  cis and trans.

A NCA from these molecules was intended as well. The rms error was  $7.7 \text{ cm}^{-1}$  for the cis and  $16.4 \text{ cm}^{-1}$  for the trans molecule. Thermodynamic functions of the 3 molecules were calculated.

### Zusammenfassung

Eine geeignete Methode für die Herstellung eines IR-Gasspektrum des N-Methylmethylidenimines ist entwickelt worden. Kern des dazu gehörenden Apparates ist ein Glas-Reaktor, in dem die katalytische Pyrolyse von NTMST bei sehr kleinen Verweilzeiten ( $6 \cdot 10^{-3}$  s) erfolgt. Erst bei Verweilzeiten dieser Grössenordnung ist es möglich, Spektren frei von Ammoniak zu erhalten. Auch für die Entfernung von Polymerisationsprodukten vor der Gaszelle ist gesorgt. Auch Ar-Matrix-Spektren wurden aufgenommen.

Auf diese Art und Weise ist es gelungen, aus einem Spektrum mit sehr wenig und bekannten Verunreinigungen, die Rotationsstruktur des grössten Teiles der Banden aufzulösen, was zur Interpretation des Spektrums sehr beigetragen hat. So konnten die Zuordnungsfehler von früheren Arbeiten korrigiert werden. Als Beispiel gilt die  $\delta(\text{CNC})$  Schwingung eine bei  $484 \text{ cm}^{-1}$  liegende typische B-Bande, die in früheren Arbeiten als  $\tau(\text{C=N})$  interpretiert wurde. Weitere Korrekturen konnten durch die Durchführung einer Normal Koordinaten Analyse gemacht werden.

Für die NKA sind Werte des Spektrums des  $\text{CH}_2\text{NCD}_3$  anderer Autoren übernommen worden. Die Analyse selber hat keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Bei der Anpassung des Kraftfeldes an das beobachtete Spektrum ergab sich die Schwierigkeit, dass nicht alle Kraftkonstanten zusammen variiert werden konnten, sodass ein Kompromiss bei der Wahl des Singularitätskriterium akzeptiert werden musste. Er wurde bei  $10^{-4}$  festgelegt. Die rms-Abweichung betrug  $10.2 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Versuch dieselbe Methode anzuwenden, um ein Gas-Spektrum des Aethylidenimines zu erhalten, ist nicht gelungen. Dafür ist es möglich geworden, ein Ar-Matrix-Spektrum des Photolysen-Produktes des Aethylazides und des  $\text{d}_5$ -Aethylazides zu beobachten. Das Spektrum des photolisierten Azides ist sehr verschieden von dem des Azides selbst, und konnte als Spektrum des Gemisches  $\text{CH}_3\text{CHNH H-H-Cis}$  und  $\text{CH}_3\text{CHNH H-H-Trans}$  interpretiert werden.

Auf die Möglichkeit von Fermi-Resonanzen zwischen der  $\nu(\text{C=N})$ -Schwingung und dem Oberton der  $\nu_r(\text{CD}_3)$ -Frequenz wurde bei dem Spektrum vom  $\text{CD}_3\text{CDND}$  hingewiesen. Die Zuordnung der Banden verlief relativ problemlos. Eine Ausnahme bildet die Bande bei  $986 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{CD}_3\text{CDND}$ , die eine sehr grosse Anharmonizität zeigt ( $\tilde{\nu}_{\text{Ber}} - \tilde{\nu}_{\text{Exp}} = -60 \text{ cm}^{-1}$ ).

Die NKA wurde zuerst gemeinsam mit den 4 Molekeln bearbeitet, und dann getrennt nach den Isomeren Cis und Trans berechnet. Die rms-Abweichungen betragen  $7.7 \text{ cm}^{-1}$  für das Cis-Isomer und  $16.4 \text{ cm}^{-1}$  für das Trans-Isomer. Die berechneten Kraft-

konstanten haben Werte die sehr nah bei denjenigen des  $\text{CH}_3\text{CHNCH}_3$ -Moleküls liegen.

Die Interpretation der Spektren ist wahrscheinlich nicht lückenlos, u. a. weil die Hilfe eines Gas-Spektrums nicht bestand und weil sehr wenig Isotopen-Modifikationen studiert wurden.

Mit Hilfe der Schwingungsspektren sind einige thermodynamische Zustandsfunktionen der Molekel als Funktion der Temperatur berechnet worden. Auf Grund derer wurden Gleichgewichtskonstanten einiger hier in Frage kommender Reaktionen tabelliert.