

IR-SPEKTREN VON EINKRISTALLEN DES TETRACYANÄTHYLENS  
IM POLARISIERTEN LICHT.

Von Peter Heim und Friedrich Dörr  
Physikalisch-Chemisches Institut der  
Technischen Hochschule München  
(Received 28 August 1964)

Tetracyanäthylen (TCNÄ) zeigt ein sehr ungewöhnliches chemisches Verhalten. Dies beruht einmal auf der großen Zahl reaktiver CN-Gruppen, zum anderen auf einer sehr elektronenarmen zentralen Doppelbindung mit der stärksten Elektronenaffinität der bisher bekannten  $\pi$ -Säuren (1).

Das Schwingungsspektrum von TCNÄ wurde bereits mehrfach untersucht. So gaben Long und George (2) durch Vergleich mit anderen CN-substituierten Äthylenen eine versuchsweise Zuordnung. Eine Schwingungsanalyse von trans-Dicyanäthylen und Tricyanäthylen wurde von Devlin, Overend und Crawford durchgeführt (3). Der dabei gewonnene Satz von Urey-Bradley-Kraftkonstanten soll die Berechnung der

- 
- (1) T.L. Cairns u. B.C. McKusick, Angew.Chemie 73, 520(1961).  
(2) D.A. Long u. W.O. George, Spectrochim.Acta 19, 1717(1963).  
(3) P. Devlin, J. Overend u. B.C. Crawford, Jr., Spectrochim. Acta 20, 23(1964).

Normalschwingungen von TCNÄ ermöglichen. Lippert und Moser gaben die Frequenzen und die Normalschwingungen aufgrund der IR- und Raman-Spektren an (4).

Die Schwingungszuordnung von IR-aktiven Normal- und Kombinationsfrequenzen wird sehr erleichtert, wenn ein Molekülkristall vorliegt, der rhombische oder pseudorhombische "Bauverbände" (5), also Moleküle hoher Symmetrie, enthält. In diesem Fall stehen die Richtungen der Übergangsmomente der Molekülschwingungen in festen Beziehungen zu den Molekül- und damit zu den Kristall-Achsen. In günstigen Fällen kann man dann aus dem dichroitischen Verhalten im linear polarisierten Licht die Zugehörigkeit der einzelnen Banden zu den verschiedenen Schwingungsklassen des Moleküls bestimmen (5).

TCNÄ-Einkristalle, die aus Lösung auskristallisiert werden, sind monoklin;  $a = 7,51 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,00 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97^{\circ}10'$  (6). Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden Kristalle verwendet, die zwischen Fenstern aus reinem gepreßten KBr-Pulver aus der Schmelze gewonnen wurden (einheitliche Fläche 10 - 20 mm<sup>2</sup>). Ihre Elementarzelle ist, nach röntgenographischen Untersuchungen, ebenfalls monoklin, hat aber gegenüber den Kristallen aus Lösung andere Dimensionen:  $a = 5,43 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,74 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^{\circ}$ . Dies verhindert die Absolutberechnung des

---

(4) E. Lippert u. H. Moser, vorgetr. Ramankolloquium in Freudenstadt, März 1964.

(5) W. Bruhn u. R. Mecke, Z. Elektrochem. **65**, 543 (1961).

(6) D.A. Bekoe u. K.N. Trueblood, Z. Kristallogr. **113**, 1(1960).

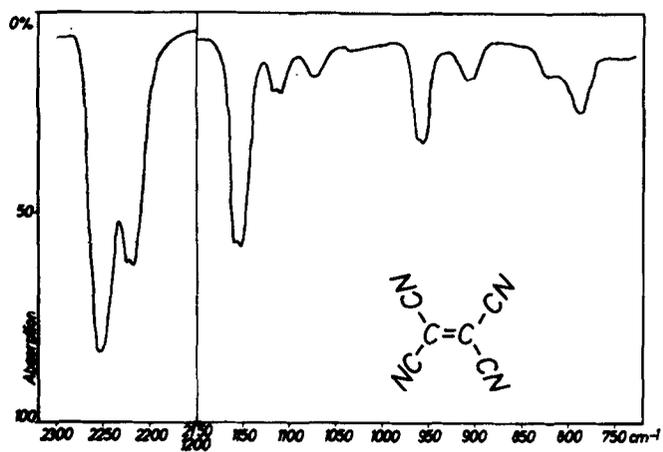
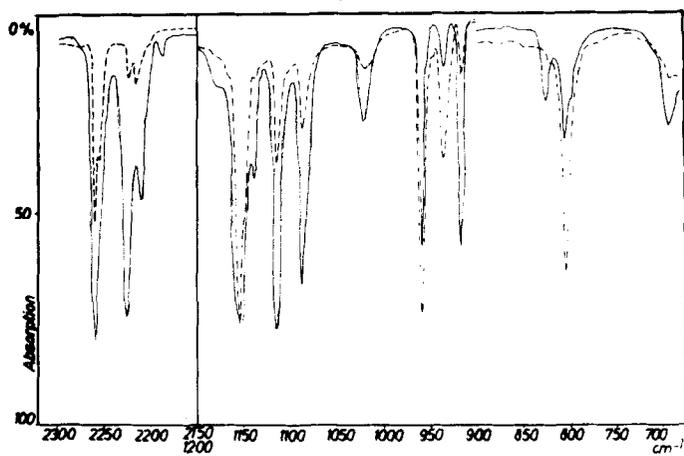
dichroitischen Verhältnisses, solange die Struktur dieses Kristalls nicht vollständig analysiert ist.

An den so gewonnenen Kristallen wurden bei verschiedenen Kippwinkeln um die b- und c-Achse IR-Absorptionsspektren mit polarisiertem Licht im Bereich  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen (Gerät: Perkin Elmer 221 mit AgCl-Polarisator). Zur Ergänzung wurden auch Dampf- und Lösungsspektren registriert. Fig.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Damfpektrum, Fig.2 ein Kristallspektrum mit Lichteinfall senkrecht zur b,c-Ebene. Aufgrund des dichroitischen Verhaltens schlagen wir folgende, von den bisher getroffenen etwas abweichende, Zuordnung der IR-aktiven Grundschiwingsbanden zu den Klassen  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$  und  $B_{3u}$  der Symmetriegruppe  $D_{2h}$  des Moleküls vor (Tab.1). Die übrigen beobachteten IR-Frequenzen können als Kombinationen mit Ramanfrequenzen (4) gedeutet werden.

TABELLE 1

$\nu_{\text{gas}}$	$\nu_{\text{krist.}}$	$(\log \frac{I}{I_0})_{\text{unpol.}}$	Klasse
2250	2260	0,3	$B_{3u}$
2218	2222	0,1	$B_{2u}$
1154	1154	0,9	$B_{3u}$
960	958	0,45	$B_{2u}$
-	576	0,4	$B_{2u}$
552	554	0,5	$B_{1u}$
420	428	0,05	$B_{2u}$
-	367 <sup>4)</sup>		$B_{3u}$

Eine eingehende Darstellung folgt an anderer Stelle.

Fig. 1. TCNA, gasförmig,  $d=5$  cm,  $t=190^{\circ}$  C.Fig. 2 TCNA Einkristall. — =  $\xi$  parallel  $b$ -Achse, - - - =  $\xi$  parallel  $c$ -Achse

Die Verfasser danken den Herren Dr. A.v.Bézar und Dr. K.Schneider von der Firma Du Pont für die Überlassung des TCNA, sowie der Max-Buchner-Stiftung für ein Stipendium.