

DICHROITISCHE IR-MESSUNGEN AM
ANTHRACHINON UND ANTHRACHINON-D₈

Von Efthymios Gazis und Peter Heim
Physikalisch-Chemisches Institut der
Technischen Hochschule München

(Received 23 January 1967)

Die Schwingungsanalyse von Anthracen (1-4) und von Benzochinon (5) hat uns veranlasst, die IR-Spektren von Anthrachinon näher zu untersuchen. Für die Zuordnung von Schwingungen symmetrischer Moleküle erweist sich die Vermessung von orientierten Proben oder von Einkristallen mit polarisierter Strahlung als vorteilhaft (6).

Die für die Polarisationsmessungen des Anthrachinons notwendigen Einkristallplättchen wurden aus der Schmelze zwischen KBr-Fenstern gewonnen. Anthrachinon kristallisiert im monoklinen System (7). Kristalloptisch konnte festgestellt werden, dass die kristallographische b-Achse bei unseren Proben in der Plättchenebene liegt. (Eine genauere Bestimmung der Achsenrichtungen soll röntgenographisch vorgenommen werden). Die Messungen im langwelligen Infrarotbereich mussten an von den Fenstern abgetrennten Kristallen durchgeführt werden. Für die Aufnahme der Spektren im Bereich von 4000 - 33 cm⁻¹ verwendeten wir die Geräte Perkin Elmer 221 sowie Beckman IR 10, IR 12 und IR 11. Linear polarisierte Strahlung wurde mit dem herkömmlichen AgCl-, sowie mit einem Polyäthylen-Polarisator (8) erzeugt. Mit Hilfe einer geeigneten Probenhalterung konnten die Kristalle unter verschiedenen Winkeln im Strahlengang justiert werden. Um Messfehler infolge zu starker Konvergenz der Strahlung bei Verwendung des Beam-Condenser zu erkennen, wurden Vergleichsmessungen bei unverändertem Strahlengang durchgeführt.

Anthrachinon-d₈ haben wir durch Oxidation von deuteriertem Anthracen (2) mit SeO₂ in Gegenwart von D₂O bei 220-230°C im Bombenrohr (9) gewonnen. NMR-Messungen ergaben einen Deuterierungsgrad des Anthrachinons-d₈ von größer als 99%. Das IR-Spektrum ist mit dem von B. Lunelli und C. Pecile (10) veröffentlichten Spektrum von mit einer anderen Methode deuteriertem Anthrachinon identisch.

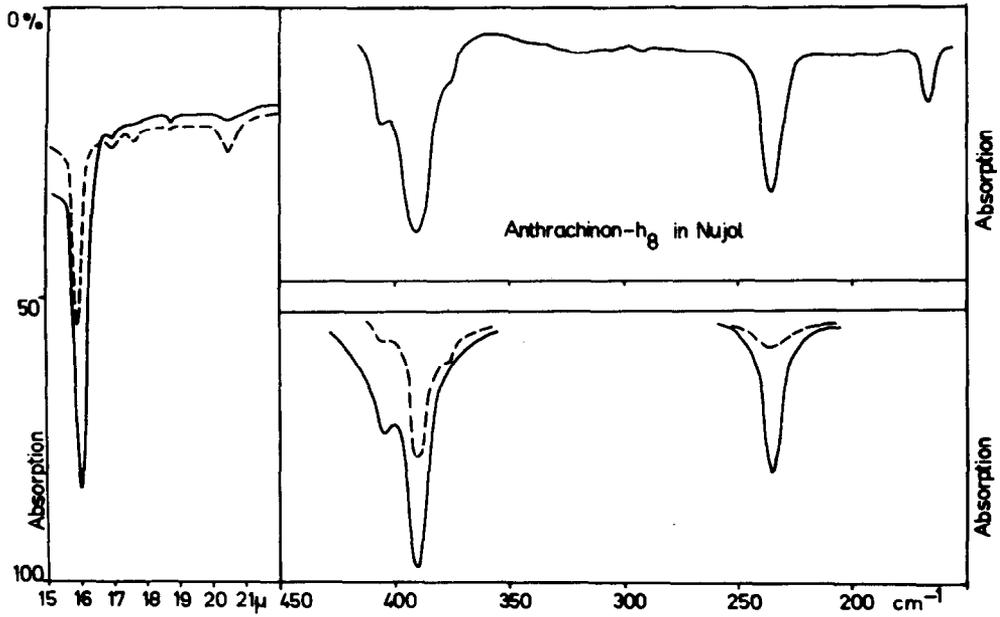
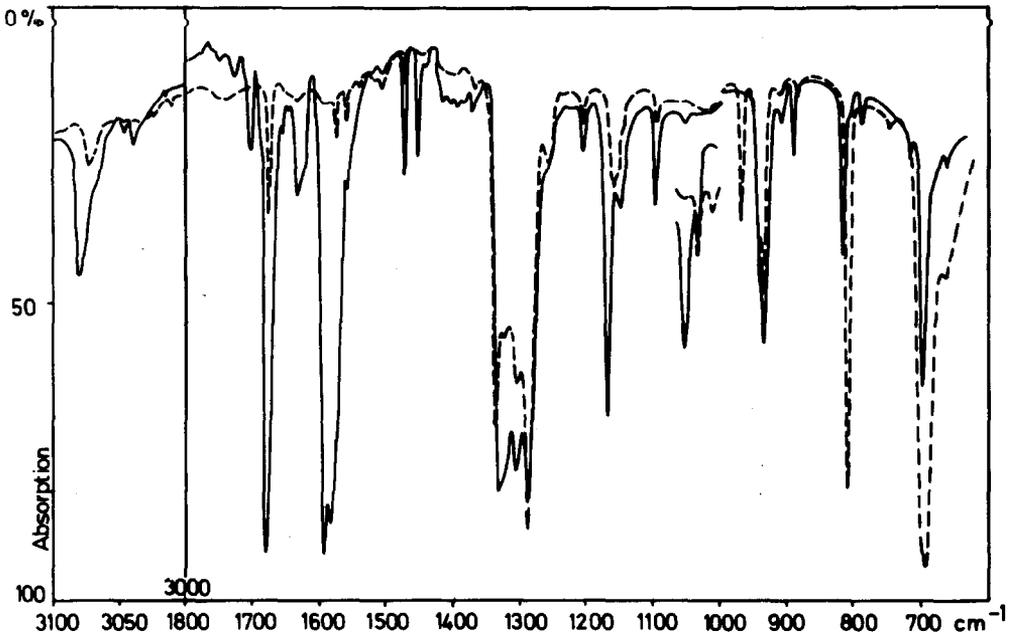


ABB. 2 u. 3 Anthrachinon- h_8 Einkristall
 ----- = ϵ parallel b-Achse, — = ϵ senkrecht b-Achse

Die Lösungsspektren ergaben im Vergleich mit den Kristallspektren die Zulässigkeit des Modells des "Orientierten Gases" für die Auswertung der dichroitischen Messwerte. Die Zuordnung des Spektrums zu den Schwingungen der IR-aktiven Rassen B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} des Moleküls von der Punktgruppe D_{2h} stützt sich in erster Linie auf den gemessenen Dichroismus der Banden. Die Abb. 1-3 geben einen Teil der aufgenommenen Spektren wieder. Die Spektren lassen deutlich einen äusserst charakteristischen Dichroismus der zu einer bestimmten Schwingungsrasse gehörenden Banden erkennen. Es zeigte sich, dass Kristalle mit zwei verschiedenen Achsenorientierungen gegenüber der Plättchen-ebene gewonnen werden können, deren dichroitisches Verhalten jedoch sich gegenseitig bestätigt und ergänzt. Die Frequenzverschiebungen entsprechender Banden infolge der Isotopie ergaben wichtige Hinweise auf die Schwingungsformen. Zusätzlich wurden die Spektren des partiell deuterierten Produkts, sowie die von Mischkristallen studiert. Zur Unterstützung der Zuordnungen insbesondere der CH-Schwingungen trugen die ebenfalls gemessenen Einkristallspektren von Verbindungen wie z.B. Fluorenon, Anthron, 1-Methyl-anthrachinon bei.

In der Tabelle 1 ist unser Vorschlag für die Zuordnung der IR-aktiven Banden des Anthrachinon-Moleküls (mit den im Kristall aktiv werdenden A_u -Schwingungen) angegeben.

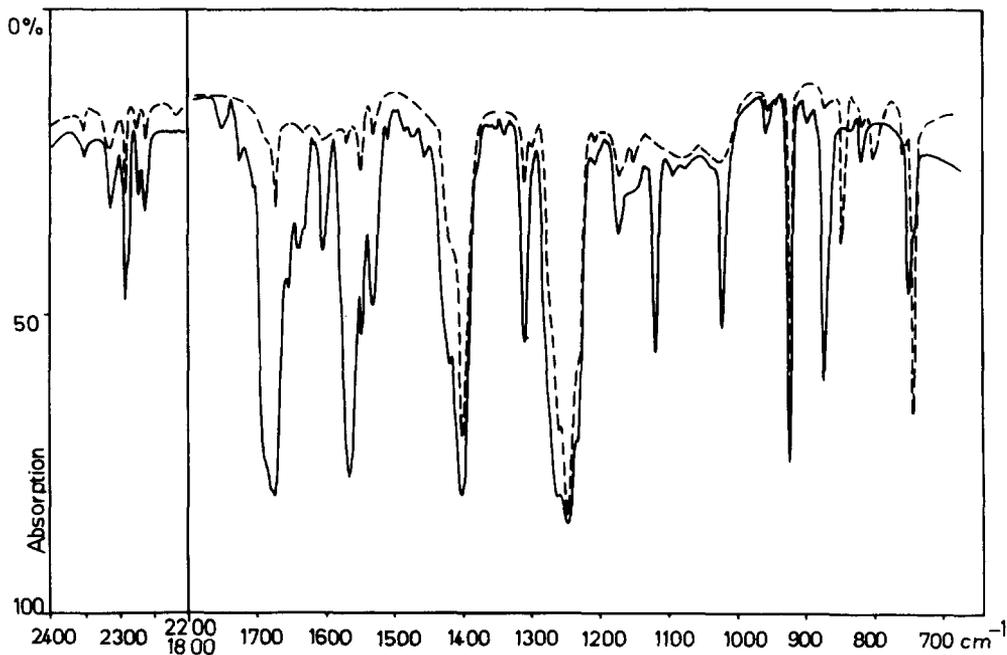


ABB. 1 Anthrachinon- d_8 Einkristall

----- = ϵ parallel b-Achse, — = ϵ senkrecht b-Achse

TABELLE 1

A_u						B_{1u}					
Schwing. Typ	$C_{14}H_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		$C_{14}D_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		ξ	Schwing. Typ	$C_{14}H_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		$C_{14}D_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		ξ
γ	1010	vw	800	vw	1,26	γ	970	w	845	w	1,15
γ	886 ?	vw	755	vw	1,17	γ	693	s	562	s	1,23
Γ	750 (670)	vw vw	638	w	1,17 (1,05)	Γ	815	m	743	m	1,10
Γ						$\Gamma_{c=0}$	490	vw	465	vw	1,05
Γ						Γ	375	w	348	w	1,08
						Γ	167	w	160	w	1,04
B_{2u}						B_{3u}					
Schwing. Typ	$C_{14}H_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		$C_{14}D_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		ξ	Schwing. Typ	$C_{14}H_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		$C_{14}D_8O_2$ cm ⁻¹ Int.		ξ
ν	3080	vw	2295	vw	1,34	ν	3075	vw	2295	vw	1,34
ν	3040	vw	2275	vw	1,34	ν	3045	vw	2279	vw	1,34
$\omega_{c=0}$	1681	vs	1675	vs	1,00	ω	1576	w	1550	w	1,02
ω	1594	s	1568	s	1,02	ω	1475	w	1405 ?	s	1,05
ω	1455	w	1400 ?	s	1,04	ω	1330	s	1310	m	1,02
ω	1310 ?	m	1120	m	1,17	ω	1285	s	1243	vs	1,03
δ	1304 ?	m	1021	m	1,28	δ	1146	w	955	w	1,20
δ	1168	m	872	m	1,34	δ	1034	vw	818	vw	1,26
ω	792	vw				ω	935	m	922	s	1,01
ω						ω	624	m	601	m	1,04
ω	236	w-m	222	w	1,06	$\Delta_{c=0}$	407 390	m	395 382	m	1,03 1,02

Eine eingehende Darstellung folgt an anderer Stelle.

Erst das Vorliegen eines vollständigen Raman-Spektrums und einer Normalkoordinatenanalyse wird die Zuordnung des IR-Spektrums sichern, da an einigen Stellen des Spektrums beider Verbindungen offensichtlich Resonanzeffekte auftreten.

Einer der Verfasser (E. G.) möchte für Stipendien der NATO (Griechisches Ministerium für Koordination) und der Alexander von Humboldt-Stiftung seinen Dank zum Ausdruck bringen.

Literatur

- (1) W. Bruhn u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 65, 543 (1961).
- (2) S. Califano, J.Chem.Phys. 36, 903 (1962).
- (3) L. Colombo, Spectrochim.Acta 20, 547 (1964).
- (4) E.P. Krainov, Opt.i Spektroskopiya 16, 984 (1964);
Opt. Spectry 16, 532 (1964).
- (5) E.D. Becker, E. Charney u. T. Anno, J.Chem.Phys. 42, 942 (1965).
- (6) P. Heim u. F. Dörr, Ber.Bunsenges.Physik.Chem. 69, 453 (1965).
- (7) B.V.R. Murty, Z.Kristallogr. 113, 445 (1960).
- (8) A. Mitsuishi, Y. Yamada, Sh. Fujita u. H. Yoshinaga,
J.Opt.Soc.Am. 50, 433 (1960).
- (9) G.M. Badger, J.Chem.Soc. 1947, 764.
- (10) B. Lunelli u. C. Pecile, Canad.J.Chem. 44, 1633 (1966).