

Das IR-Spektrum von Anthracen-d₂(9,10) von 400—3100 cm⁻¹

A. CHAFIK * und R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft und
Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 23 a, 716—721 [1968]; eingegangen am 9. Februar 1968)

Messungen des Dichroismus von Anthracen-d₂(9,10) im polarisierten Licht, der Vergleich mit der bekannten Zuordnung des IR-Schwingungsspektrums von Anthracen und der Vergleich mit den gerechneten nichtebenen Schwingungen von Anthracen-d₂(9,10) ermöglichen eine erste Deutung des IR-Spektrums.

Verschiedene Autoren haben in den letzten Jahren Untersuchungen von Anthracen und einigen seiner Derivate im IR- sowie im Raman-Gebiet vorgenommen^{1—12}. In früheren Arbeiten^{3, 10} war versucht worden, ausgehend von der bekannten Zuordnung des Anthracenschwingungsspektrums die IR-Spektren von 9,10-Dihalogenanthracenen zu deuten. In der vorliegenden Arbeit wurde ein einfacherer Substituent als die Halogene, nämlich das Deuterium, ausgesucht und durch Messungen des Dichroismus der Versuch der Zuordnung des IR-Schwingungsspektrums von Anthracen-d₂(9,10) unternommen. Deuterium bietet gegenüber den Halogenen den Vorteil, daß die substituierten Moleküle dieselben kristallographischen Daten wie die des Anthracens besitzen.

EVAN und SCULLY⁸ haben u. a. die nichtebenen Schwingungen von Anthracen-d₂(9,10) gerechnet, aber Messungen sind bis jetzt nicht durchgeführt worden.

Auswahl und Abzählung der Normalschwingungen

Anthracen-d₂(9,10) besitzt als freies Molekül wie Anthracen selbst die Symmetrie D_{2h}. Die Lage der Achsen des Moleküls ist in Abb. 1 dargestellt.

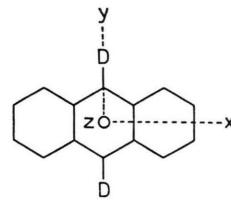


Abb. 1. Molekülkoordinate von Anthracen-d₂(9,10).

Nach den Auswahlregeln^{13—15} für D_{2h} verteilen sich die 3N—6 = 66 Normalschwingungen auf insgesamt 8 Schwingungsrassen, von denen nur die Rassen B_{1u}, B_{2u} und B_{3u} im IR-Spektrum beobachtbar sind (Tab. 1). Wie bei der Elementarzelle von Anthracen P_{21/a} (C_{2h}⁵) mit je zwei Anthracen-Molekülen mit der Punktgruppe C_i¹⁶, so sollte auch (wie schon erwähnt) bei Anthracen-d₂(9,10) durch Ersetzen von zwei Wasserstoffatomen durch zwei Deuteriumatome in 9,10-Stellung keine Änderung der Raumgruppe eintreten. Nach den Auswahlregeln für C_i gilt nur noch das „Alternativ-Verbot“, d. h. alle g-Rassen und alle u-Rassen von D_{2h} fallen jeweils zu einer Rasse zusammen (Tab. 1). Die bei D_{2h}-Symmetrie IR-inaktive Rasse A_u wird nun ebenfalls im IR-Spektrum zu beobachten sein. Nach CRUICKSHANK¹⁶ ist die Deformation des Anthracen-Moleküls im Kristallverband sehr klein. Die stärkste

* Auszug aus der Dissertation A. CHAFIK, Universität Freiburg i. Br. 1966. Jetzt Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg i. Br.

1 W. BRUHN u. R. MECKE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **65**, 543 [1961].

2 S. CALIFANO, J. Chem. Phys. **36**, 903 [1962].

3 A. CHAFIK, Diplomarbeit, Freiburg i. Br. 1963.

4 G. W. CHANTRY, A. ANDERSON, D. J. BROWNING u. H. A. GIBBIE, Spectrochim. Acta **21**, 217 [1965].

5 L. COLOMBO, Croat. Chem. Acta **33**, 111 [1961].

6 L. COLOMBO, Spectrochim. Acta **20**, 547 [1964].

7 L. COLOMBO u. J. P. MATHIEU, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cryst. **83**, 250 [1960].

8 D. J. EVAN u. D. B. SCULLY, Spectrochim. Acta **20**, 891 [1964].

9 C. G. CANNON u. G. B. B. M. SUTHERLAND, Spectrochim. Acta **4**, 373 [1951].

10 R. MECKE, W. BRUHN u. A. CHAFIK, Z. Naturforsch. **19 a**, 41 [1964].

11 A. CHAFIK, Dissertation, Freiburg i. Br. 1966.

12 W. BRUHN, R. MECKE u. K. WITT, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 61 [1965].

13 G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, IR- and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand Comp. Inc., New York 1945.

14 K. W. KOHLRAUSCH, Der Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Bd. 1931—1937, Springer-Verlag, Berlin 1938.

15 E. B. WILSON JR., J. K. DECIUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York 1955.

16 D. W. J. CRUICKSHANK, Acta Cryst. **9**, 915 [1956].



Abweichung des Kohlenstoffgerüstes von der ebenen Anordnung beträgt nur 0,012 Å (weniger als 1% der Moleküllänge). Hiernach können die Schwingungen des eingebauten Moleküls nach den Schwingungsrassen des freien Moleküls zugeordnet und ihre Polarisation zur Kennzeichnung verwendet werden.

Bezogen auf molekülfestes Achsenkreuz x, y, z
Symmetrie des freien Moleküls Lagesymmetrie im Kristall:
Punktgruppe D_{2h} Punktgruppe C_i

Schwingungs- rassen	Zahl der Schwingungen	Auswahl		Schwingungs- rassen		Auswahl	
		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
A _g	12	ia	p				
B _{1g}	11	ia	dp				
B _{2g}	4	ia	dp	g			
B _{3g}	6	ia	dp				
A _u	5	ia	v				
B _{1u}	6	μ_z	v				
B _{2u}	11	μ_y	v	u			
B _{3u}	11	μ_x	v				

Tab. 1. Gruppenbeziehungen zwischen Anthracen-d₂(9,10)-Molekül und Anthracen-d₂(9,10)-Kristall (ia = inaktiv; a = aktiv; μ_z = aktiv mit Momentänderung parallel z; p = polarisiert; dp = depolarisiert; v = verboten).

Meßergebnisse

Die Abb. 2 – 5 zeigen die Spektren von Anthracen-d₂(9,10). In Tab. 2 sind die Meßwerte wiedergegeben. Die Polarisationsaufnahmen wurden an einer polykristallinen Schicht durchgeführt. Wie MECKE und GREINACHER¹⁷ zeigten, kann man eine gut orientierte polykristalline Schicht so aufstellen, daß alle IR-spektroskopisch unterscheidbaren Schwingungsrassen mit verschiedenen dichroitischen Verhältnissen im Spektrum erscheinen. An Hand bekannter Analysenbanden läßt sich dann die Rassenzuordnung vervollständigen.

Nach dem Vergleich der Spektren beider Substanzen [Anthracen und Anthracen-d₂(9,10)] und der Messung des Dichroismus konnten drei Erwartungsbereiche gefunden werden:

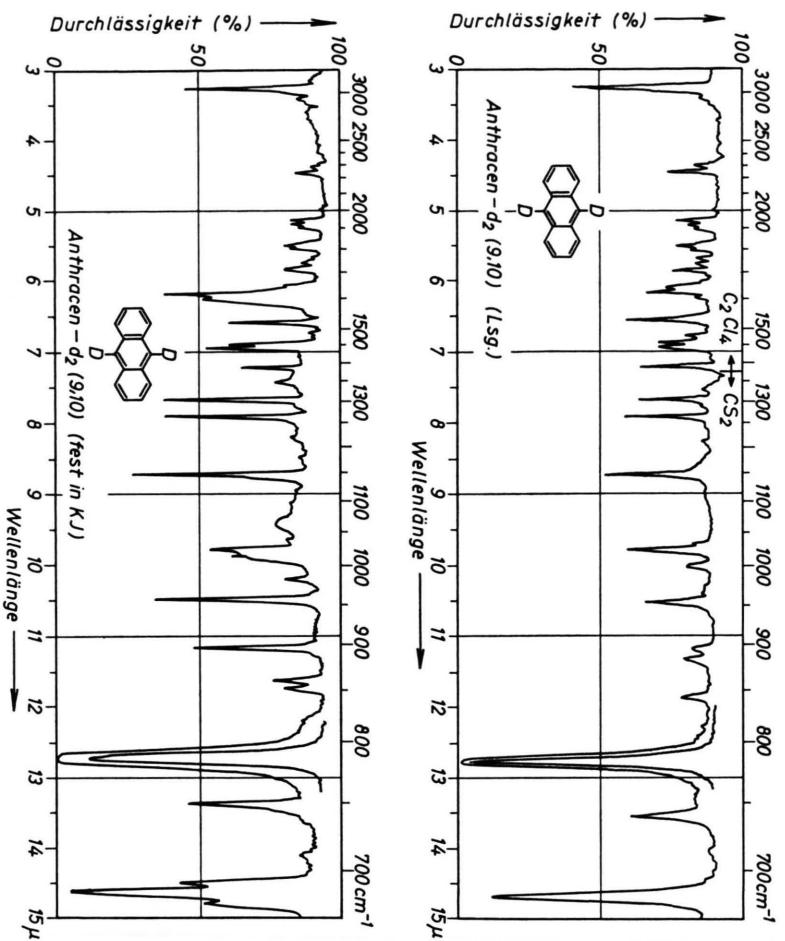
$$\begin{aligned} R_{\perp/\parallel} &\text{ von } 0,1 - 0,5 & B_{3u} \\ R_{\perp/\parallel} &\text{ von } 0,6 - 1,0 & B_{1u} \\ R_{\perp/\parallel} &> 1 & B_{2u} \end{aligned}$$

¹⁷ R. MECKE u. E. GREINACHER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **61**, 530 [1957].

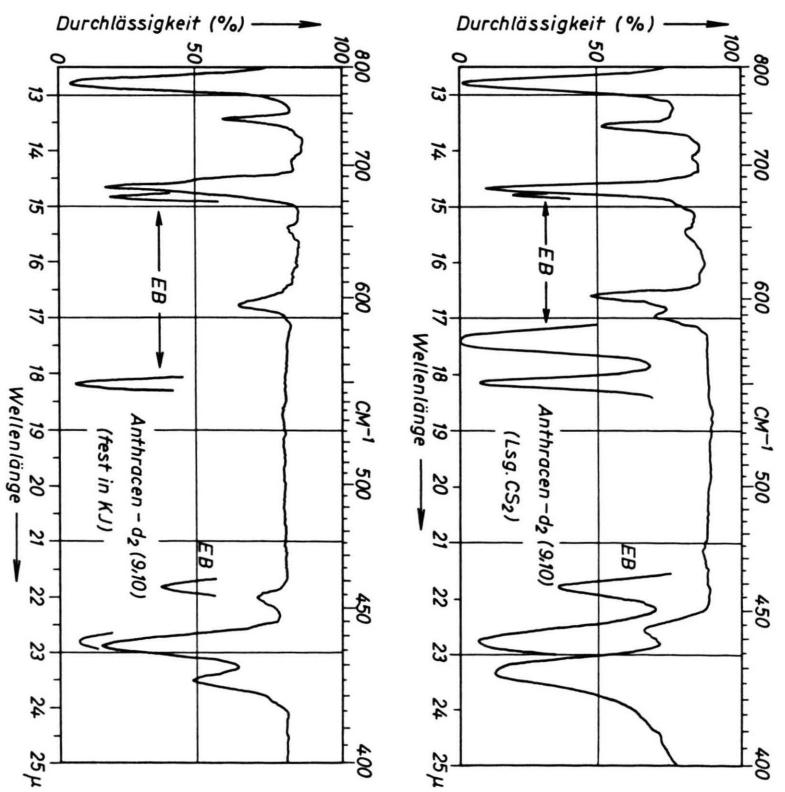
Lösung, 0,1-molar Schicht 1 mm		KJ-Preßling		Polykristalline- schicht ca. 20 μ	Rasse
ν (cm ⁻¹)	$I_{\text{rel.}}$	ν (cm ⁻¹)	$I_{\text{rel.}}$	$R_{\perp/\parallel}$	
		236 *	3		
		363 *	4		
428	8	427	6	0,86	B _{1u}
		438	10		
443	2	457	3	0,5	B _{3u}
588	2				
602	4	595	2	0,32	B _{3u}
674	1	649	2	1,6	B _{2u}
		667	sh		
		676	5	0,08	A _u
681	9	683	10	0,68	B _{1u}
		690	6		
		743	sh	<1	A _u
738	4	747	6	0,35	B _{3u}
782	10	785	10	1	B _{1u}
842	1	852	1	0,42	B _{3u}
		859	2	0,09	A _u
883	1				
896	0,5	896	5	1,05	B _{2u}
950	4	954	7	0,76	B _{1u}
998	1	980	1	0,16	A _u
1024	4	1022	4	0,5	B _{3u}
1030	sh	1035	0,5	?	
		1142	4	7	B _{3u} ?
1145	5	1147	7	6,22	B _{2u}
1211	0,5			2,33	B _{2u}
1263	4	1264	6	1,6	B _{2u}
1287	0			2	B _{2u}
1304	3	1304	6	1,2	B _{2u}
1330	0	1346	1	1,83	B _{2u}
1387	3	1385	3	0,18	B _{3u}
1443	3	1439	5	0,46	B _{3u}
1456	3	1449	4	1,67	B _{2u}
		1484	0	1,67	B _{2u}
1527	4	1517	4	0,9	B _{3u} ?
1603	0	1600	5	?	B _{2u}
1626	3	1618	7	1,65	B _{2u}
1642	2	1647	sh	1,3	B _{2u}
1706	1	1709	1	0,62	B _{1u}
1736	0,5	1742	0,5	?	
1761	0,5				
1799	0,5	1805	1	1,62	B _{2u}
1818	1	1818	1	1,54	B _{2u}
1919	0,5	1905	0,5		
		1923	0,5	1,46	B _{3u}
1942	1	1945	0,5	0,5	B _{2u}
2247	2	2242	1	10	B _{2u}
3002 *	1	3000 *	1		
		3012 *	0		
3032 *	sh	3032 *	sh		B _{2u}
3050 *	10	3048 *	10		B _{3u}
		3067 *	sh		
3080 *	breit	3080	2		B _{3u}

Tab. 2. Meßwerte des Anthracen-d₂(9,10). * = mit dem IR-9 der Firma Beckman gemessen. sh = als Schulter erkennbar.

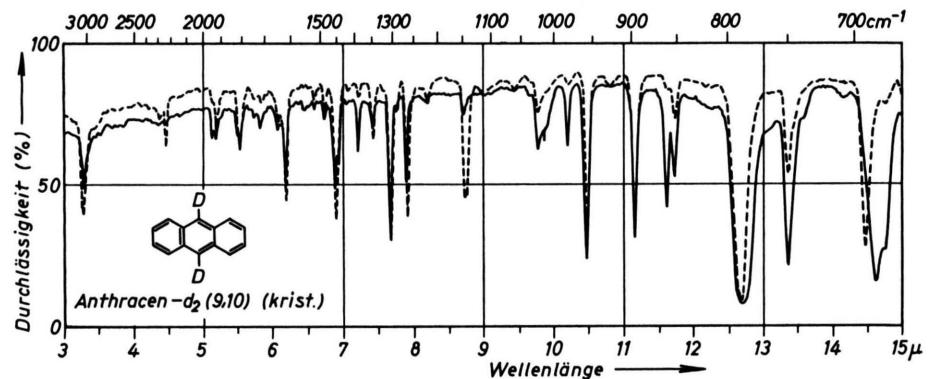
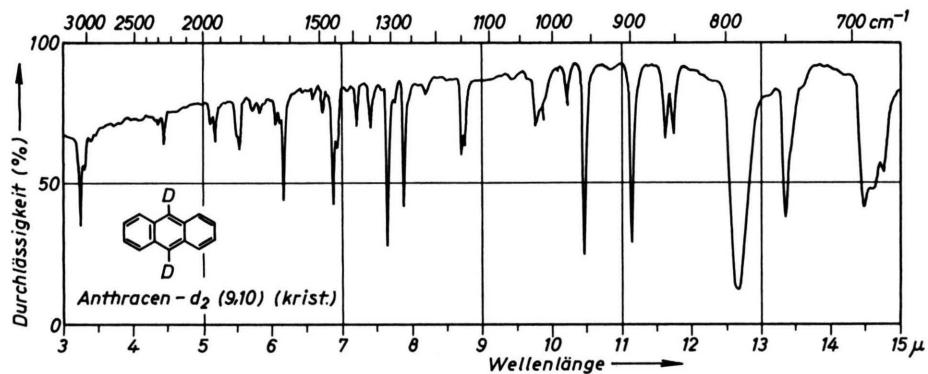
Für die Zuordnung der Schwingungsrassen A_u waren andere Kriterien maßgebend (s. weiter unten). Die Grenzen der Erwartungsbereiche für die Rassen



Oben:
Abb. 2. Anthracen-d₂(9,10), Lösung. EB = Eichbande.

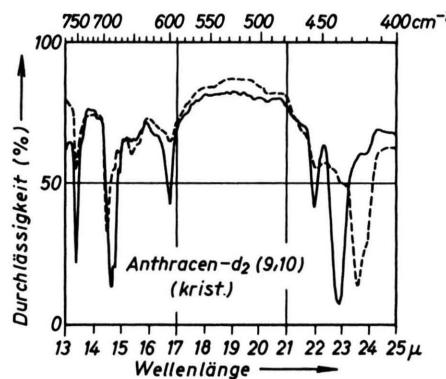
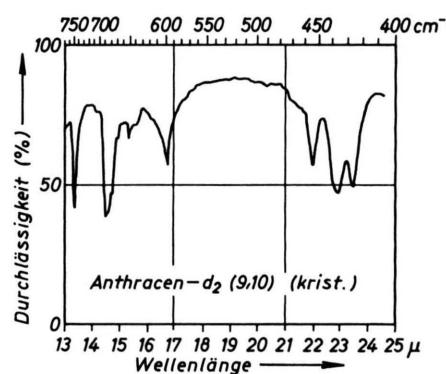


Unten:
Abb. 3. Anthracen-d₂(9,10), KJ-Preßling.



Oben:

Abb. 4. Anthracen- d_2 (9,10), polykristallin.



Unten:

Abb. 5. Anthracen- d_2 (9,10), polykristallin.

— Polarisor parallel zur Wachstumsrichtung.
- - - Polarisor senkrecht zur Wachstumsrichtung.

B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} sind unsicher, da die Werte von einer Rasse untereinander streuen. Eine wesentliche Erleichterung brachte die Berechnung der nichtebebenen Schwingungen durch EVAN und SCULLY⁸, die mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten bis auf einige niederfrequente Schwingungen gut übereinstimmen (vgl. Tab. 3). Die Zuordnung der Schwingungen zur Rasse B_{1u} konnte hierdurch gesichert werden. Die Schwingungen der Rassen B_{2u} und B_{3u} können an Hand der dichroitischen Verhältnisse gut unterschieden werden. Eine Ausnahme bilden allerdings die Schwingungen bei 1142 und 1527 cm^{-1} (s. weiter unten).

Rasse Schwingungs-typ		Anthracen	Anthracen-d ₂ (9,10)	EVAN u. SCULLY (gerechnet)
		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
B_{2u}	ν	3040	3032	
	ν	3020	3002	
	ν	3008	2247	
	ω	1628	1626	
	ω	1456 *	1456	
	ω	1317	1304	
	δ	1274	1263	
	δ	1148	1145	
	Δ	906	896	
	Δ	650	647	
B_{3u}	Δ	238	236	
	ν	3080 *	3080	
	ν	3048	3050	
	ω	1538	1527	
	ω	1450 *	1443	
	ω	1398	1387	
	δ	1168	1142	
	δ	1125	1024	
	δ	1000	824	
	Δ		738	
A_u	Δ	620	602	
	Δ	—	454	
	γ	980	980	966
	γ	860	860	876
	Γ	743	743	826
	Γ	692	677	552
B_{1u}	Γ	—	—	136
	γ	953	950	942
	γ	880	782	799
	γ	726	681	697
	Γ	600	428	452
	Γ	468	364	364
	Γ	—	—	96

Tab. 3. Zuordnung der IR-Frequenzen des Anthracens¹ und Anthracen-d₂(9,10) und der Vergleich mit den gerechneten nichtebebenen Schwingungen von EVAN und SCULLY⁸.

Zuordnung der IR-Frequenzen

In Tab. 3 ist das Ergebnis der vorgeschlagenen Zuordnung der IR-aktiven Grundschwingungen des

Anthracen-d₂(9,10) aufgeführt. Zum Vergleich sind die Zuordnung von Anthracen nach BRUHN und MECKE¹ mit einigen Änderungen, die durch * gekennzeichnet sind^{10, 12}, sowie die gerechneten Werte für die nichtebebenen Schwingungen von EVAN und SCULLY⁸ aufgenommen.

Schwingungsrasse A_u(2 γ , 3 Γ) (nichtebebe Schwingungen)

Diese Schwingungsrasse ist nach den Auswahlregeln der Punktsymmetriegruppe D_{2h} (Tab. 1) IR-inaktiv und Raman-verboten. Bei den kristallinen Aufnahmen werden die Schwingungen jedoch beobachtbar und können durch Vergleich mit dem Lösungsspektrum aufgefunden werden. Dies war einfach bei den Banden 980, 860 und 743 cm^{-1} . Schwierigkeiten bereitete es bei dem Triplet 690, 683 und 676 cm^{-1} . Die Bande bei 683 cm^{-1} ist eine γ -Schwingung der Rasse B_{1u} (durch Dichroismus gefunden). Bei den Banden 690 und 676 cm^{-1} bleibt zu klären, welche der beiden Banden durch Faktorgruppenaufspaltung hervorgerufen wurde und welche zu der Rasse A_u gehört. Der Vergleich des Spektrums der gelösten Substanz mit dem der kristallinen genügt nicht, da beide Banden erst im Kristallspektrum aktiv werden. Die „Mischkristalltechnik“ von HROSTOWSKI und PIMENTEL¹⁸ hat sich als sehr nützlich erwiesen. CALIFANO¹⁹ hat diese Technik benutzt, um die Faktorgruppenaufspaltung der B_{1u} -Schwingungen im Anthracenkristall zu beweisen. Er wählte dafür Anthracen-d₁₀ als Mischkomponente mit Anthracen. Für Anthracen-d₂(9,10) haben wir Anthracen als Mischkomponente verwendet. Das Ergebnis ist aus Abb. 6 zu entnehmen. Abb. 6(A) zeigt das IR-Spektrum von Anthracen-d₂(9,10) als KJ-Tablette [2 mg Anthracen-d₂(9,10) : 200 mg KJ] zwischen 13 μ und 15 μ , Abb. 6(B) das IR-Spektrum von 0,82 Mol Anthracen-d₂(9,10) als KJ-Preßling (2 mg : 200 mg KJ). Die Mischkristalle erhält man durch zweimaliges Auflösen beider Komponenten in Schwefelkohlenstoff CS₂ und Eindampfen des Lösungsmittels. Hier treten nur noch zwei Banden auf, die bei 690 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. In Abb. 6(C) wird wieder ein Spektrum von Anthracen (0,18 Mol) in Anthracen-d₂(9,10) (0,82 Mol) als KJ-Preßling (Konzentration wie oben) gezeigt. Alle drei Banden sind sicht-

¹⁸ H. J. HROSTOWSKY u. P. C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **19**, 661 [1951].

¹⁹ S. CALIFANO, Mol. Phys. **5**, 601 [1962].

bar, die bei 689 cm^{-1} ist als Schulter angedeutet. Daraus kann man mit Sicherheit sagen, daß die Bande bei 690 cm^{-1} durch Faktorgruppenaufspaltung hervorgerufen wird, die bei 676 cm^{-1} als A_u zuzuordnen ist. Weitere A_u-Banden wurden nicht beobachtet. Nach der Rechnung⁸ sollte die fehlende A_u-Schwingung unter 200 cm^{-1} liegen.

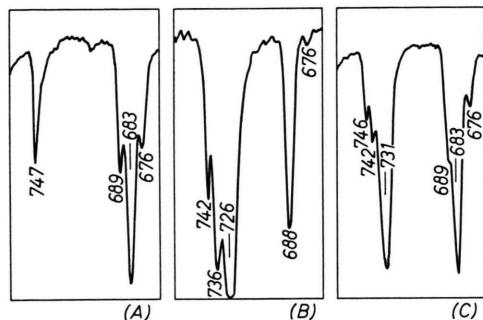


Abb. 6. IR-Spektren von Anthracen-d₂(9,10) und Anthracen als Mischkristalle (KJ-Preßling) zwischen 770 und 667 cm^{-1} . (A) Anthracen-d₂(9,10) (2 mg : 200 mg KJ), (B) 0,18 Mol Anthracen-d₂(9,10) in 0,82 Mol Anthracen (2 mg Mischkristall : 200 mg KJ) und (C) 0,18 Mol Anthracen in 0,82 Mol Anthracen-d₂(9,10) (2 mg Mischkristall : 200 mg KJ).

Schwingungsrasse B_{1u} ($3\gamma, 3\Gamma$) (nichtebene Schwingungen)

Die Schwingungen dieser Rasse sind ziemlich intensiv. Der Vergleich des Spektrums mit dem des Anthracens und die Messung des Dichroismus sowie der Vergleich der gerechneten Werte von EVAN und SCULLY⁸ zeigen, daß die Banden 428, 683, 787 und 953 cm^{-1} zu der Rasse B_{1u} gehören. Die Aufspaltung durch Kopplung gleichwertiger Schwingungen der beiden Moleküle in der Elementarzelle beträgt bei den Banden 428 und 683 cm^{-1} 11 bzw. 7 Wellenzahlen.

Schwingungsrasse B_{2u} [$3\nu, 2\delta, 6(\omega + \Delta)$] (ebene Schwingungen)

Alle Banden dieser Rasse wurden durch Vergleich mit der Zuordnung von Anthracen sowie durch Dichroismus mit Sicherheit aufgefunden. Eine Bande (ν_{CD}) bei 2242 cm^{-1} diente als Schlüsselbande.

Schwingungsrasse B_{3u} [$2\nu, 3\delta, 6(\omega + \Delta)$] (ebene Schwingungen)

Wie bei der Rasse B_{2u} wurden auch hier alle Banden zugeordnet. Auffallend war das große dichroische Verhältnis ($R_{\perp//}$) bei der Bande 1142 cm^{-1} im Verhältnis zu den anderen Banden dieser Rasse. Bei Vergleich der Spektren von Anthracen und der

seiner Halogenderivate sowie der des 9,10-Dicyan-anthracens¹⁰⁻¹² findet man eine Lagekonstanz dieser Bande bis auf ± 10 Wellenzahlen, so daß sie mit ziemlicher Sicherheit der Rasse B_{3u} zugeordnet werden kann. Sie ist im Spektrum des Anthracen-d₂(9,10) im KJ-Preßling nur als Schulter zu erkennen, aber im Spektrum der polykristallinen Schicht stark sichtbar. Vermutlich führt die Symmetriestörung im Kristall zu einer Mischung mit der Schwingung vom Typ B_{2u} bei 1147 cm^{-1} und verfälscht somit Intensität und dichroitisches Verhältnis. Die Bande bei 1527 cm^{-1} ist im Spektrum der Substanz in Lösung sowie als KJ-Preßling verhältnismäßig intensiv. Bei der Aufnahme der polykristallinen Schicht verliert sie stark an Intensität. Dadurch wird das dichroitische Verhältnis ebenfalls unsicher. Als weiteres Kriterium für die Zuordnung wurden die Gasbandenkonturen herangezogen¹¹. Die Bande bei 594 cm^{-1} gehört zu dem A-Typ (B_{3u}), die bei 681 bzw. 787 cm^{-1} zu dem C-Typ (B_{1u}) und schließlich die bei 1266 cm^{-1} zu dem B-Typ (B_{2u}).

Experimentelles

Die Spektren wurden im Bereich von $3-25 \mu$ mit einem IR-Spektralphotometer Modell 221 mit NaCl- und KBr-Prisma und im Bereich von $13-25 \mu$ mit einem Infracord-Gerät – beide von der Firma Perkin-Elmer – aufgenommen. Als Polarisatoren für Substanz und Vergleichsstrahl wurden Transmissionspolarisatoren der Firma Perkin-Elmer mit Plattenätsätzen zu je 6 AgCl-Platten verwendet. Die Konzentration der Lösungen von Anthracen-d₂(9,10) in Schwefelkohlenstoff CS₂ und Tetrachloräthylen C₂Cl₄ war 0,1-molar, die Schichtdicke betrug 1 mm. Kristalline Schichten von 20μ Dicke wurden zwischen KBr-Platten nach der Methode von MECKE und GREINACHER¹⁷ hergestellt. Die Gasaufnahme wurde mit einer Gasheizküvette nach FUNK²⁰ bei 230°C durchgeführt.

Anthracen-d₂(9,10) : C₁₄H₈D₂ (Mol.-Gew. 180,25)

3,36 g (0,01 Mol) 9,10-Dibrom-anthracen wurden mit Zn und Deuteroessigsäure (CH₃COOD) (200 ccm einer 4-molaren Lösung) 48 Stunden bei Siedehitze reduziert. Die Essigsäure wurde abdestilliert und der Rückstand in kochendem Benzol aufgenommen, filtriert und der Rückstand mehrmals mit heißem Benzol ausgewaschen. Das Benzol wurde abdestilliert. Ausbeute 1,6 g (88,9% der Theorie) Anthracen-d₂(9,10), Schmelzpunkt $215-217^\circ\text{C}$. Es wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und sublimiert, Fp. 217°C . Das NMR-Spektrum zeigte, daß die Substitution in 9,10-Stellung vollkommen war.

Herrn Doz. Dr. E. SAUPE sei für Diskussionen und Hinweise an dieser Stelle herzlich gedankt.

²⁰ E. FUNCK, Optik 13, 524 [1956].