

Zur Analyse des Schwingungsspektrums von Triphenylen aus Raman- und Infrarotdaten

R. MECKE und K. WITT

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1899—1905 [1966]; eingegangen am 11. August 1966)

Die IR-Spektren von Triphenylen im Bereich von $200\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ in verschiedenen Aggregatzuständen werden verglichen mit der Polarisation der Banden in orientierten kristallinen Schichten. Die Zuordnung der IR-aktiven E' - und A_2'' -Banden kann fast vollständig gegeben werden. Pulveraufnahmen an einem RAMAN-Spektrometer mit Anregung durch die He-Linie $5876,6\text{ \AA}$ ergaben den größten Teil der totalsymmetrischen A_1' -Banden. Weniger vollständig gelang das Auffinden der IR-verbotenen Banden der Rassen A_2' , A_1'' und E'' , bei denen Unklarheiten vor allem bei tiefen Frequenzen blieben.

Aus Gas- und Lösungsspektrum ergibt sich bereits eine merkliche Abweichung von der D_{3h} -Symmetrie (am Beispiel der 620 cm^{-1} - E' -Bande). Beim Übergang zum kristallinen Zustand treten neue Banden auf, die für eine Verstärkung der Deformation in diesem Aggregatzustand sprechen.

Die Zuordnung der Schwingungsspektren von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen steht noch in vollem Fluß. Für das einfachste aromatische Molekül — das Benzol — sind experimentelle ^{1,2} und theoretische ^{3,4} Arbeiten (dort ist weitere Literatur zu finden) wegweisend für die Deutung seines Schwingungsspektrums. Während bei einer ganzen Anzahl kondensierter Aromate, die den rhombischen Punktgruppen (C_{2v} , D_2 , D_{2h}) angehören, die Messung des Bandendichroismus an dünnen Einkristallen oder kristallinen Schichten ⁵ zur Unterscheidung dreier IR-aktiver Schwingungsrassen herangezogen werden kann, besitzt dieses wichtigste experimentelle Hilfsmittel nur begrenzten Aussagewert für Moleküle anderer Symmetrien. Doch kann man sich in dem Fall vielfach auf andere Weise behelfen, indem man z. B. die Intensitäten von Festkörper- und Lösungsspektrum, das RAMAN- mit dem Infrarotspektrum vergleicht, die Schwingungsstruktur von Elektronenschwingungsbanden analysiert, Isotopeneffekte untersucht, bekannte Spektren ähnlich gebauter Moleküle zu Rate zieht, Kraftkonstanten berechnet, falls schon eine genügende Anzahl von Banden in ihrer Zuordnung gesichert ist und ähnliches mehr. Von den hochsymmetrischen Aromaten mit mehr als zweizähligen Symmetrieachsen sind auf diese Weise außer Benzol kaum weitere erschöpfend

untersucht worden. Für Coronen findet man bei SIDMAN ⁶ einen Versuch der Zuordnung des Elektronenschwingungsspektrums und bei SVISHCHYOV ⁷ eine Zusammenstellung russischer Arbeiten über die Analyse der Lumineszenzspektren. Von Triphenylen ist der Polarisationsgrad der Fluoreszenz und Phosphoreszenz bei tiefen Temperaturen gemessen worden ⁸, doch ist die Auflösung noch so schlecht, daß die Polarisation wenig intensiver Elektronenschwingungsübergänge nicht zu bestimmen ist. Kürzlich schlug RUZIEWICZ ⁹ eine Zuordnung der Schwingungsstruktur der Lumineszenzspektren von gefrorenen kristallinen Lösungen vor. In dieser Arbeit nun möchten wir über einige RAMAN- und Infrarotmessungen berichten, die geeignet sind, nähere Einzelheiten des Schwingungsspektrums von Triphenylen aufzuklären.

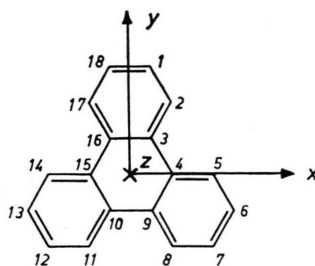


Abb. 1. Molekülachsen von Triphenylen.

¹ R. D. MAIR u. D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **17**, 1236 [1949].

² S. BRODERSEN, J. CHRISTOFFERSEN, B. BAK u. J. TORMOD, Spectrochim. Acta **21**, 2077 [1965].

³ Y. KAKIUTI u. T. SHIMANOCHI, J. Chem. Phys. **25**, 1252 [1956].

⁴ J. OVEREND u. J. SCHERER, Spectrochim. Acta **17**, 719 [1961].

⁵ R. MECKE u. E. GREINACHER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **61**, 530 [1957].

⁶ J. W. SIDMAN, J. Chem. Phys. **23**, 1365 [1955].

⁷ G. V. SVISHCHYOV, Opt. Spectr. USSR **18**, 350 [1965].

⁸ F. DÖRR u. H. GROPPER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 193 [1963].

⁹ Z. RUZIEWICZ, Acta Phys. Polon. **28**, 389 [1965].



I. Experimentelles

Das RAMAN-Spektrum wurde an einer von STAMMREICH¹⁰ beschriebenen, von KUPPEL¹¹ aufgebaute Apparatur mit Anregung durch die Heliumlinie 5876,6 Å aufgenommen. Da die Löslichkeit von Triphenylen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zu gering ist, um genügend intensive RAMAN-Linien zu bekommen, begnügten wir uns mit Pulveraufnahmen.

IR-Spektren erhielten wir an einem Beckman IR-9-Spektrographen zwischen 400 und 3200 cm^{-1} mit KBr-Optik und zwischen 200 und 500 cm^{-1} mit CsJ-Optik. Polarisiertes Licht erzeugten wir durch zwei AgCl-Polarisatoren mit 6 Platten. Für eine Gasaufnahme benutzten wir eine heizbare 9 cm-Gasküvette, die bis 252 °C aufgeheizt wurde.

Triphenylen stand uns von der Rütgerswerk-AG zur Verfügung mit einem Schmelzpunkt von 198 °C. Die Lösungen in CS_2 und C_2Cl_4 zwischen 400 und 3200 cm^{-1} waren 0,05-m., in Benzol zwischen 200 und 500 cm^{-1} ca. 0,06-m., die Schichtdicke betrug 1 mm bzw. 2 mm für das Benzolspektrum. Absorptionsstellen des Lösungsmittels sind im Spektrum (siehe Abb. 2) durch entsprechende Querstriche markiert. Genügend gut orientierte kristalline Schichten erhielten wir beim Aufschmelzen zwischen KBr-Platten von ca. 10 μ Abstand nach der Methode von MECKE und GREINACHER⁵. Die Divergenz der unter dem Polarisationsmikroskop beobachtbaren Auslöschungsrichtungen betrug maximal 5–10°. Zur Vermeidung der Apparatpolarisation bei Aufnahmen im polarisierten Licht justierten wir die Probe in der 45°-Aufstellung^{12,13} im Spektrometer

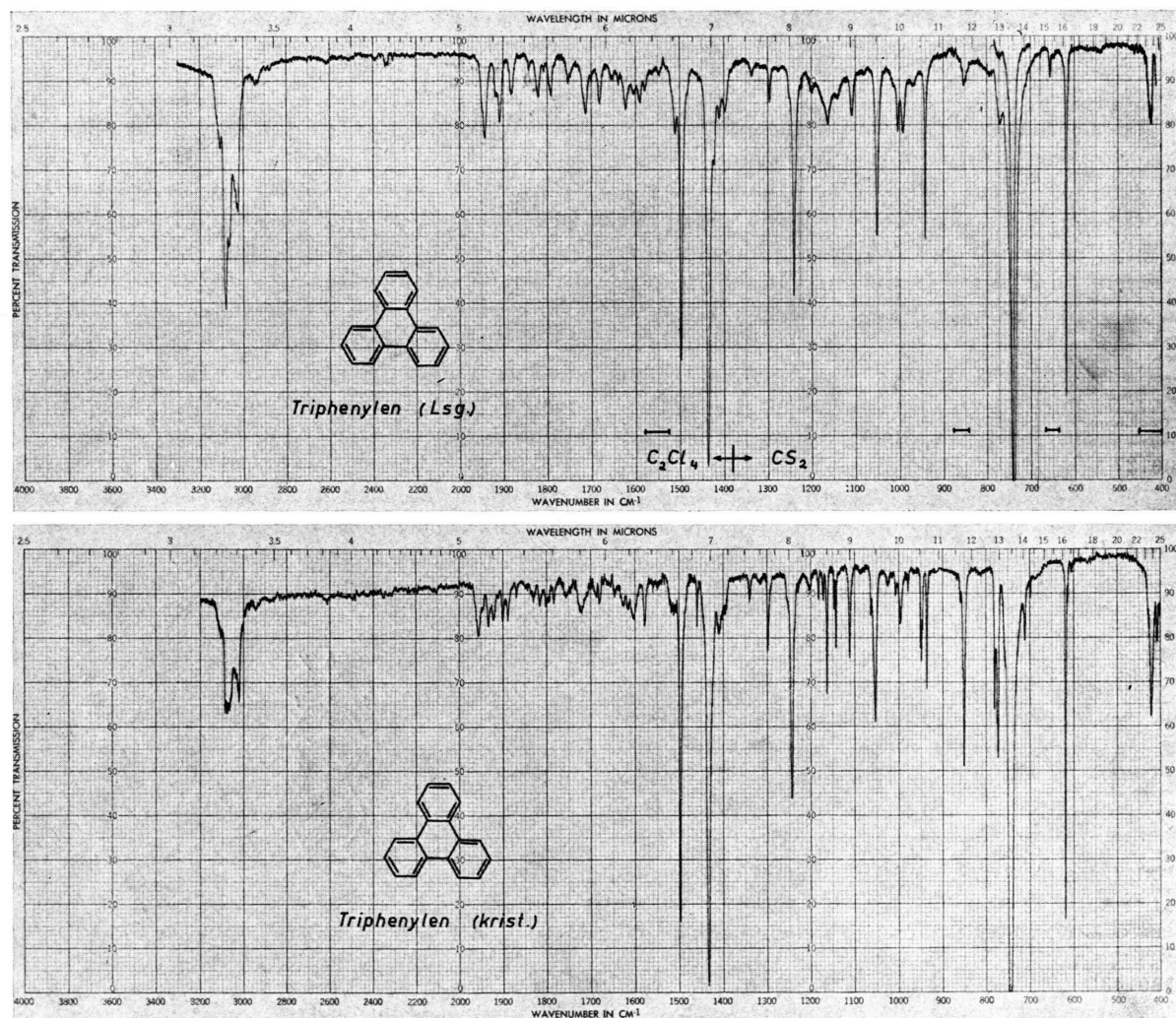


Abb. 2. Lösungs- und Kristallspektrum von Triphenylen.

¹⁰ H. STAMMREICH, Spectrochim Acta **8**, 41 [1956].

¹¹ A. KUPPEL, Diplomarbeit, Universität Freiburg i. Br. 1966.

¹² E. CHARNEY, J. Opt. Soc. Am. **45**, 980 [1955].

¹³ A. HIDALGO, J. PASTOR u. J. M. SERRATOSA, J. Opt. Soc. Am. **52**, 1081 [1962].

und registrierten je ein Spektrum mit dem *E*-Vektor des einfallenden Lichtes einmal parallel zur Wachstumsrichtung der kristallinen Schicht und einmal senkrecht dazu. Der untere Teil in Abb. 2 ist ein Spektrum der kristallinen Schicht im natürlichen Licht. Von KJ-Tabletten registrierten wir Spektren mit 3 mg Substanz zwischen 400 und 3200 cm^{-1} und 10 mg Substanz zwischen 200 und 500 cm^{-1} . Messungen des Kristallspektrums bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs (ca. 77 °K) ließen die Feinstruktur einiger Banden deutlich erkennen.

II. Auswahlregeln

CLAR¹⁴ hat aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der UV-Absorptionsbanden in Lösung auf eine Verbiegung des freien Moleküls geschlossen, die durch Überlagerung von Orbitalen der sechs H-Atome in 2-, 5-, 8-, 11-, 14-, 17-Stellung verursacht wird (vgl. Abb. 1). Die RÖNTGEN-Strukturanalyse¹⁵ ergibt, daß zwei der äußeren Benzolringe gegen die Ebene des Zentralringes zur einen, der dritte zur anderen Seite leicht, aber signifikant aufgebogen ist. Aus diesen Gründen darf die Symmetrie des freien Moleküls nicht mehr streng mit D_{3h} angenommen werden. Dennoch sind die Abweichungen von dieser Symmetrie so gering, daß wir D_{3h} als nullte Näherung für die Interpretation der Spektren heranziehen wollen. In Tab. 1 sind Anzahl und Auswahl der Normalschwingungen des freien Moleküls unter dieser Annahme zusammengestellt. Die Molekülachsen sind so festgelegt, daß die *z*-Achse senkrecht zur Molekülebene steht und die *x, y*-Ebene in der Molekülebene liegt (vgl. Abb. 1).

D _{3h} Rasse	Auswahl		Anzahl der inneren Schwingungen	
	IR	Ra	C — C	C — H
A ₁ '	—	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$	$6(\omega + \Delta)$	$2\nu + 2\delta$
A ₂ '	—	—	$5(\omega + \Delta)$	$2\nu + 2\delta$
E'	(<i>M_x</i> , <i>M_y</i>)	($\alpha_{xx} - \alpha_{yy}, \alpha_{xy}$)	$11(\omega + \Delta)$	$4\nu + 4\delta$
A ₁ ''	—	—	3Γ	2γ
A ₂ ''	<i>M_z</i>	—	2Γ	2γ
E''	—	(α_{yz}, α_{zx})	5Γ	4γ

Tab. 1. Anzahl und Auswahl der Normalschwingungen von Triphenylen unter Annahme einer D_{3h} -Symmetrie.

Von den 84 Normalschwingungen sollten im IR 19 zweifach entartete Banden der Rasse E' und 4 Banden der Rasse A₂'' zu sehen sein. An RAMAN-Linien sind 10 polarisierte Banden der Rasse A₁', die

19 Banden der Rasse E' und 9 ebenfalls zweifach entartete Banden der Rasse E'' als depolarisierte und vermutlich schwache Linien zu erwarten.

Unterstellen wir zunächst, daß die nullte Näherung auch für den kristallinen Zustand zutrifft, daß mit anderen Worten die Moleküle nach dem „oriented gas model“¹⁶ untereinander keine Wechselwirkung ausüben, so lassen sich für die Polarisationsaufnahmen im IR folgende Voraussagen machen: Bei senkrechtem Einfall des polarisierten Lichtes auf die (010)- oder (100)-Ebene des Kristalls einmal mit dem *E*-Vektor parallel zur *a*- oder *b*-Achse und einmal parallel zur *c*-Achse sollte nach der besten Ebenengleichung des Moleküls¹⁵ das dichroitische Intensitätsverhältnis $R^a/c = R^b/c$ für Banden der Rasse A₂'' etwa 0,7 betragen. Für Banden der Rasse E' lassen sich bei Unkenntnis der Ellipsenparameter der entarteten Schwingungen nur im Falle zirkularer Polarisation Werte von ca. 1,3 errechnen. Recht gute Übereinstimmung von theoretischem und experimentellem Dichroismus für A₂''-Banden (siehe Tab. 3) betrachten wir als Hinweis dafür, daß die Probe in der (010)- oder (100)-Ebene auskristallisiert war.

Berücksichtigen wir, daß Triphenylen in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (D_2^4) mit 4 Molekülen auf allgemeiner Lage in der Elementarzelle kristallisiert¹⁵ (vgl. Abb. 3), daß sich also die Lagesymmetrie auf

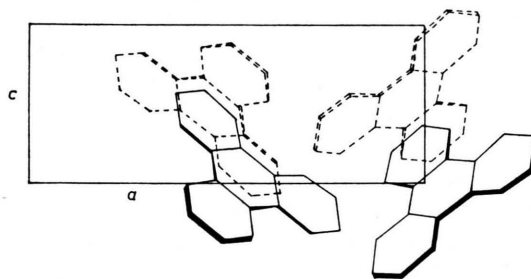


Abb. 3. Schematische Darstellung der (010)-Projektion der Elementarzelle.

C_1 erniedrigt, dann müssen in erster Näherung alle 84 Normalschwingungen beobachtbar werden. Die durch die Faktorgruppe $2_12_12_1$ beschriebene Symmetrie der Elementarzelle muß in zweiter und letzter Näherung zu einer vierfachen Aufspaltung jeder dieser Normalschwingungen führen, von denen 3 Komponenten im IR sichtbar und in die Richtungen der Kristallachsen polarisiert sein müssen

¹⁴ E. CLAR, Spectrochim. Acta **4**, 116 [1950].

¹⁵ F. R. AHMED u. J. TROTTER, Acta Cryst. **16**, 503 [1963].

¹⁶ G. C. PIMENTEL u. A. L. McCLELLAN, J. Chem. Phys. **20**, 270 [1952].

(vgl. Tab. 2). Die Beobachtbarkeit dieser Feinstrukturaufspaltung hängt stark von der Größe der intermolekularen Dispersionskräfte und vom Auflösungsvermögen des Spektrometers ab und ist in der Regel

D _{3h} (freies Molekül)				C ₁ (Lagegruppe)		2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Faktorgruppe)			
IR		Ra	N	N (IR + Ra)		IR		Ra	N
A ₁ '	—	p	10	—	—	A ₁	—	p	84
A ₂ '	—	—	9			B ₁	M _c	dp	84
E' (M _x , M _y)	dp	19	—			B ₂	M _b	dp	84
A ₁ "	—	—	5			B ₃	M _a	dp	84
A ₂ "	M _z	—	4						
E''	—	dp	9						
0.				1.		2. Näherung			

Tab. 2. Korrelationsschema der Gruppen und Auswahlregeln im Kristall.

nur bei nicht ebenen Schwingungen gegeben, doch fanden HOLLENBERG und DOWS¹⁷ am Benzol bei tiefen Temperaturen auch bei ebenen Schwingungen eine der Theorie nahezu entsprechende Feinstruktur. Wenn die Störungen der ersten und zweiten Näherung als gering anzusehen sind, wird sich die Frequenzlage der Banden gegenüber der nullten Näherung nicht wesentlich verschieben, desgleichen wird der Betrag der Übergangsmomentänderung und damit die Intensität der unter D_{3h}-Symmetrie erlaubten Banden keine bedeutende Änderung erfahren, es können jedoch Entartungen aufgehoben werden und verbotene Banden mehr oder weniger intensiv erscheinen, deren Richtung des Übergangsmomentes nicht vorausgesagt werden kann, wie schon ZWERDLING und HALFORD¹⁸ am Benzol beobachteten. Die Mischung von Kristallfeld und molekularem Kraftfeld in der Elementarzelle kann aber darüberhinaus zu Richtungsänderungen des Übergangsmomentes erlaubter Banden führen und damit zu Abweichungen vom „oriented gas model“. SCHETTINO, NETO und CALIFANO¹⁹ beschrieben am Phenanthren kürzlich solche Effekte, die mit eigenen Arbeiten am selben Molekül in Einklang stehen²⁰.

III. Meßergebnisse

In Tab. 3 sind die Meßwerte für Lösung, KJ-Tablette, kristalline Schicht mit polarisiertem Licht im IR zwischen 200 und 3200 cm⁻¹ wiedergegeben. E_⊥ und E_{||} sind die gemessenen Maximal-Extink-

tionen für die beiden Polarisatorstellungen bezüglich der Wachstumsrichtung der kristallinen Schicht. Die hier eingeklammerten Werte gelten für stark überlagerte Banden. Die Frequenzen von Feinstrukturaufspaltungen stammen im wesentlichen von dem Tieftemperaturspektrum, dessen weitere Daten nicht aufgeführt sind. Die getroffene Zuordnung der Grundschrwingungen zu den Schwingungsrasen wird im folgenden näher diskutiert. Die Ergebnisse der Pulveraufnahme im RAMAN-Spektrometer sind in Tab. 4 enthalten. Die Angabe der Intensitäten entspricht dem englischen Sprachgebrauch.

ν [cm ⁻¹]	<i>I</i> _{rel}	Zuordnung
420	m	A ₁ '
696	m	A ₁ '
1063	s	A ₁ '
1167	w	E'
1228	w	A ₁ '
1341	vs	A ₁ '
1458	s	A ₁ '
1533	vw	A ₁ '
1608	s	A ₁ '?

Tab. 4. Meßwerte der RAMAN-Pulveraufnahme.

IV. Zuordnung der Grundschrwingungen

Die Diskussion der Schwingungsrasen folgt der in nullter Näherung postulierten D_{3h}-Symmetrie (Zusammenstellung in Tab. 5).

a) Schwingungsrasse A₁' (2 ν , 2 δ , 6(ω + Δ))

Die Banden dieser Rasse sind RAMAN-aktiv, aber IR-verboten und sollten mit hoher Intensität im RAMAN-Spektrum erscheinen. Von den 9 sicher erkannten Banden des RAMAN-Spektrums gehören die meisten zweifellos zu dieser Rasse nach ihrer Intensität und nach ihrem fehlenden oder nur schwachen Erscheinen im IR-Lösungsspektrum. Nur die schwache 1167 cm⁻¹ besitzt dort bereits merkliche Intensität und wird als E'-Bande aufgefaßt. Danach sind 420, 696, 1341, 1458, 1533 cm⁻¹ als ω_{CC} und 1063, 1228 cm⁻¹ als δ_{CH} -Schwingungen zugeordnet worden. Die Deutung der starken 1608 cm⁻¹ als A₁'-Bande muß fraglich bleiben, da bei 1606 cm⁻¹ eine wenig intensive IR-Bande auf Grund der sehr hohen Intensität im Phosphoreszenzspektrum als E'-Bande aufzufassen ist⁹. Aus dem schwierig zu erfassenden ν_{CH} -Bereich haben wir die im Lösungsspektrum schwach erscheinenden 3006 und 3044 cm⁻¹ zu dieser Rasse gestellt.

¹⁷ J. L. HOLLENBERG u. D. A. DOWS, J. Chem. Phys. **37**, 1300 [1962].

¹⁸ S. ZWERDLING u. R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **23**, 2221 [1955].

¹⁹ V. SCHETTINO, N. NETO u. S. CALIFANO, J. Chem. Phys. **44**, 2724 [1966].

²⁰ R. MECKE u. K. WITT, erscheint demnächst.

255 (0,1 ?)	265 (0,1 ?)					A ₂ ' ?	1299 (0,8)	1300 (1,3)	0,14	0,037	3,8	}	E'
408 (0,9)	408 (0,8)	0,082	0,062	1,3		E'		1318 (0,2)	0,01	0,004	2,5		
	419 (sh)	?	?			A ₁ '	1339 (0,4)	1341 (0,7)	0,025	0,032	0,78	}	A ₁ '
422 (1,8)	421 (2,8)	0,094	0,255	0,4		A ₂ '	1399 (1,1)	1397 (0,8)	(0,04)	(0,04)	1		
540 (0,1)	540 (0)						1411 (1,2)	1410 (1,4)	(0,07)	(0,055)	(1,3)	}	
	570 (0)					E'' ?	1424 (sh)	1424 (sh)	?	?			
	607 (sh)	0,019	0,002	9,5		A ₂ '	1436 (9,7)	1433,5 (9,6)	2,0	1,9	1	}	E'
615 (sh)	615 (sh)	(0,03)	0,03	1		E'		1437 (sh)	?	?			
620 (8,0)	619 (7,5)	0,615	0,55	1,1			1459 (0,1)	1460 (0,5)	0,08	0,03	2,7	}	A ₂ ' ?
	699 (0,5)	0,01	0,024	0,42		A ₁ '	1485 (sh)	1485 (sh)	?	?			
712 (sh)	711 (2)	0,08	0,017	4,7		A ₂ '		1495,5 (sh)	?	?		}	
	724 (sh)	?	?	< 1		E''	1498 (6,5)	1497 (sh)	?	?			E'
	728 (sh)	?	?	?				1498 (7)	1	0,64	1,6	}	
740 (> 10)	743 (10)	?	?	< 1		A ₂ '	1513 (1,5)	1515 (0,7)	(0,045)	(0,028)	1,6		
750 (sh)	756 (sh)	?	?			E''	1520 (sh)	1520 (sh)	?	?		}	
	759 (sh)	?	?				1582 (0,4)	1580 (0,9)	0,09	0,012	7,5		E'
	771 (3,2)	(0)	0,358			E'' ?	1592 (0,7)					}	
772 (1)	772,5 (sh)	(0,18)	(0)				1606 (0,4)	1606 (1)	0,066	0,03	2,2		E'
	774 (3,5)	(0,18)	sh			E'		1619 (0,6)	0,063	?		}	
	777 (sh)	(0)	0,106				1625 (0,8)	1629 (0,4)	0,044	0,02	2,2		E'
	780 (2,7)	0,32	sh			A ₁ '	1641 (0,3)	1649 (0,3)	0,01	0,02	0,5	}	
~ 857 (0,5 ?)	850 (3,7)	0,515	0,13	4		E'	1655 (0,3)	1660 (0,1)	?	?			
	854 (sh)	sh	0,125				1682 (0,8)	1681 (0,4)	0,015	0,03	0,5	}	
	860 (0,8)	(0,05)	0			E''	1714 (1,2)	1722 (0,7)	0,05	0,026	2		
	868,5 (sh)	(0,001)	0,005				1754 (0,5)	1757 (0,3)	0,025	0,017	1,5	}	
	936 (2,2)	0,008	0,3	0,03		E''		1784 (0,5)	0,034	(0)			
	946 (sh)	0,105	0			A ₁ '	1792 (0,8)	1795 (0,3)	0,025	0,002	12	}	
945 (4)	948 (sh)	0	0,15			A ₂ '		1803 (0,6)	0,025	0,02	1,2		
	951 (3,5)	0,135	(0)	0,9			1822 (0,8)	1817 (0,6)	0,016	0,03	0,53	}	
975 (0,3)	979 (0,3)	0,02	0,018	1,1				1832 (0,4)	0,03	0,01	3		
	983 (0,2)	0,01	?	> 1			1841 (0,2)	1838 (sh)	?	?		}	
994 (1,4)	997 (1)	0,07	0,045	1,5		E'		1845 (0,1)	0,01	0,01	1		
1006 (1,4)	1008 (0,4)	0,03	0,019	1,6				1872 (0,4)	0,018	0,01	1,8	}	
	1026 (0,2)	0,015	0,008	1,9			1884 (0,9)	1890 (0,7)	0,062	0,013	4,8		
1052 (3,7)	1052 (3,3)	0,205	0,169	1,2		E'		1894 (sh)	?	?		}	
	1055 (sh)	?	?				1910 (1,4)	1903 (0,7)	0,07	0,005	14		
	1063 (1)	(0,03)	(0,063)	0,48		A ₁ '	1920 (0,8)	1924 (0,6)	0,06	0,021	2,9	}	
	1086 (0,1)	0,005	0					1928 (0,6)	?	?			
	1107 (sh)	(sh)	(0)	> 1		E'		1935 (0,5)	0,055	0,037	1,4	}	
1111 (1)	1110 (2)	0,178	0,038	4,7				1948 (sh)	?	?			
1142 (0,3)	1142 (1,2)	0,001	0,145	0,5		A ₂ '	1954 (1,8)	1957 (1,2)	0,088	0,025	3,5	}	
	1147 (0,8)	0,07	(0)				2940 (0,4)	2940 (0,2)	0,01	0,01	1		
1165 (1)	1163 (2,1)	0,333	sh			E'	3006 (sh)	3006 (sh)			~ 1	}	(A ₁)
	1165 (sh)	?	0,024				3026 (3)	3023 (2,4)			~ 1		(E')
1178 (sh)	1173 (0,5)	0,068	0,005	14		A ₂ '	3032 (2,9)	3029 (2)			≡ 1	}	
	1183 (0,5)	0,066	0,012	5,5				3035 (sh)			> 1		(A ₂)
1202 (0,4)	1202 (0,3)	0,02	0,008	2,5			3041 (sh)	3044 (sh)			> 1	}	(A ₁)
	1231 (0,1)	0,017	0,005	3,4				3060 (sh)			> 1		(A ₂)
1239 (sh)	1239 (sh)	?	?				3065 (3,7)	3069 (2,5)			> 1	}	(E')
1242 (5,4)	1244 (6)	(0,5)	?			E'	3070 (3,8)	3072 (sh)			≡ 1		
	1246 (sh)	(0,4)	0,208				3085 (5,2)	3080 (2,8)			1	}	(E')
1252 (sh)	1255 (sh)	?	?				3090 (sh)	3089 (2,6)			1		
	1291 (sh)	?	?			A ₂ '	3112 (1,6)	3109 (0,6)			1	}	(E')
	1298 (sh)	?	?			E'	3130 (sh)	3125 (sh)			1		

Tab. 3. IR-Meßwerte des Triphenylens.

Schwingungs- rasse und -typ	ν cm ⁻¹	Schwingungs- rasse und -typ	ν cm ⁻¹
A ₁ ' ia, p	ω	420	Γ ?
	ω	696	Γ ?
	δ	1063	Γ ?
	δ	1228	Γ ?
	ω	1341	A ₁ '' Γ 699
	ω	1458	ia, ia γ 780
	ω	1533	γ 946
	ν	1608 (?) (3035) (3060)	γ
A ₂ ' ia, ia	ω	607	Γ 260 ?
	ω	711	Γ 422
	δ	1142/47	A ₂ '' Γ
	δ	1173/83	Γ
	ω	1291	γ 743
	ω	1460 ?	M _z , ia γ
	ω	?	γ 948/51
	ν	(3006) (3044)	γ
E' (M _x , M _y), dp	ω	408	Γ 135 ?
	ω	615/19	Γ ?
	ω	774/77	Γ ?
	ω	850	Γ ?
	ω	997	Γ ?
	δ	1052/55	Γ ?
	δ	1107/10	E'' Γ 570 ?
	δ	1163/65	Γ
	δ	1244/46	ia, dp Γ 724/28
	ω	1298/1300	γ 756/59
	ω	1434/37	γ 771/72 ?
	ω	1497/98	γ 854/60/68
	ω	1580	γ 936
	ω	1606	
	ω	1629	
	ν	(3023/29) (3069/72) (3080/89) (3109/25)	

Tab. 5. Zuordnung der Grundschrwingungen.

b) Schwingungsrasse A₂' (2 ν , 2 δ , 5 ($\omega + \Delta$))

Banden dieser sowohl im RAMAN- als auch im IR-Bereich verbotenen Rasse können beim Vergleich von IR-Lösungsspektrum und Kristallspektrum aufgefunden werden, falls die Symmetrie des Moleküls im Kristall stärker gestört ist als in Lösung. Das müßte sich in einer Intensitätszunahme im Kristallspektrum äußern ähnlich wie bei A₁'-Banden, die aber bereits durch das RAMAN-Spektrum geklärt sind. Bei den zwischen 600 und 1000 cm⁻¹ sehr zahlreich neu erscheinenden Banden schließen wir aus dichroitischen Verhältnissen $R(\perp/\parallel) = E_{\perp}/E_{\parallel}$ zwischen 1 und 10 auf Banden dieser Rasse: 607 und 711 cm⁻¹. Zwei aufgespaltene Banden, die in Lösung bereits schwach an den Flanken der breiten 1165 cm⁻¹ angedeutet sind, ordnen wir als δ_{CH} -Schwingungen mit

Faktorgruppenaufspaltungen (2. Näherung) zu: 1142/47 und 1173/83 cm⁻¹. Den „verkehrten“ Dichroismus der ersteren schreiben wir der Wirkung des Kristallfeldes zu. An fehlenden Gerüstschwingungen stehen 1291, 1460 und 1580 cm⁻¹ zur Diskussion. Die erste kommt bei Tieftemperaturmessungen sehr deutlich hervor, die beiden anderen bereits bei Normaltemperatur, doch liegt die 1460 cm⁻¹ zu nahe bei der 1458 cm⁻¹ A₁'-Bande und könnte dieser entsprechen und die 1580 cm⁻¹ kommt im Phosphoreszenzspektrum so stark, daß sie zu E' gestellt werden muß⁹. Aus dem ν_{CH} -Gebiet haben wir versuchsweise die nur im Kristallspektrum sichtbaren Schultern 3035 und 3060 cm⁻¹ hier zugeordnet.

c) Schwingungsrasse E' (4 ν , 4 δ , 11 ($\omega + \Delta$))

Die im IR-Lösungsspektrum intensiv erscheinenden Banden mit dichroitischen Verhältnissen $R(\perp/\parallel)$ zwischen 1 und ca. 5 gehören zweifellos dieser Rasse an. Aufspaltungen, die bereits in Lösung beobachtbar sein können, im Kristallspektrum vor allem bei tiefer Temperatur sehr deutlich werden, interpretieren wir als Aufhebung der Entartung nach der 1. Näherung. Als Gerüstschwingungen fassen wir auf: 408, 615/619, 774/777, 850, 997, 1298/1300, 1434/1437, 1497/1498, 1580, 1606, 1629 cm⁻¹. Die Wahl der letzten drei und der 774/777 cm⁻¹ als Grundschrwingungen stützt sich auf die hohe Intensität und deren mutmaßliche Polarisierung im Phosphoreszenzspektrum^{9, 8} und die analoge E_{2g}-Bande 1596 cm⁻¹ in Benzol¹, während sie im IR nur schwach erscheinen. Die Vielfachstruktur der 772 cm⁻¹-Kristallbande erschwert deren Zuordnung erheblich, zumal Überlagerungen der Komponenten die Intensitäten in den Polarisierungsspektren nur ungeau auswerten lassen. Wir vermuten dort außer der E'-Bande zwei weitere IR-verbotene Banden (vgl. weiter unten). Da hiermit alle E'-Gerüstbanden gefunden wären, bereitet die Zuordnung der 260 cm⁻¹-Lumineszenzbande⁹ Schwierigkeiten, die im IR nur unsicher nachzuweisen ist. Da der niedrigste Singulettzustand von Triphenylen A₁'-(und nicht A₂'-)Symmetrie hat²¹, sind auch A₂''-Banden in Fluoreszenz erlaubt. Wir stellen daher vorläufig diese Bande zu A₂'' . Die recht intensiven Banden 1008, 1397, 1410, 1424, 1515 cm⁻¹ werden, wie auch viele Kombinations- und Obertöne zwischen 1600 und 1960 cm⁻¹, schwächer im Kristallspektrum und gewinnen bei tie-

²¹ Z. RUZIEWICZ, Errata, erscheint demnächst in Acta Phys. Polon.

fen Temperaturen mit Ausnahme der 1410 und 1424 cm^{-1} nicht an Schärfe, so daß sie nicht als Grundschrwingungen anzusehen sind. Eine Ausnahme macht 1629 cm^{-1} , deren Intensität sich wie bei den zuletzt genannten Banden verhält, obwohl sie als Grundschrwingung aufgefaßt wird.

Interessanterweise zeigt die Bande 620 cm^{-1} im Gaszustand eine Kontur, die als B-Kontur eines dreiaxigen Rotators gedeutet werden kann. Ein symmetrischer Rotator, wie Triphenylen in nullter Näherung, sollte aber bei \perp -Banden nur einen „Zweig“ ausbilden, der im wesentlichen aus der Überlagerung der Q-Zweige zu verschiedenen K-Werten besteht²². Nimmt man die Aufspaltung der Bande in Lösung mit einer schwachen Komponente bei 615 cm^{-1} hinzu, so ergibt sich eine schon im freien Zustand merkliche Abweichung von der D_{3h} -Symmetrie.

Im δ_{CH} -Gebiet lassen sich ohne Schwierigkeiten 1052/1055, 1107/1110, 1163/1165, 1244,5/1246 cm^{-1} als E' -Banden finden. Im ν_{CH} -Bereich haben wir die intensivsten Bandenpaare 3023/3029, 3069/3072, 3080/3089, 3109/3125 cm^{-1} hierher gestellt, doch ist das Erscheinen von Kombinationen der höchsten A_1' - und A_2' -Banden mit den intensiven E' -Banden 1498 und 1434 cm^{-1} (A_1' od. $A_2' \times E' = E'$) nicht ganz ausgeschlossen, so daß eine gewisse Unsicherheit bleibt.

d) Schwingungsrasse A_1'' ($2\gamma, 3\Gamma$)

Die 5 Banden sind weder im IR- noch im RAMAN-Gebiet erlaubt. Sie sollten aber bei Erniedrigung der Symmetrie des freien Moleküls im Kristall (1. Näherung) zu finden sein, wenn man Lösungs- und Kristallspektren vergleicht. Unter den zwischen 200 und 1000 cm^{-1} recht zahlreichen Kristallbanden scheiden diejenigen aus, deren Feinstruktur reich an Komponenten ist, da sie zu E'' -Banden zu stellen sind. Der Bandenkomplex um 772 cm^{-1} weist im \perp -Polarisationsspektrum 3 Komponenten auf, denen wir versuchsweise je eine Grundschrwingung zuordnen. Die höchste Intensität in einer KJ-Tablette hat 774 cm^{-1} , die bereits als hier zu erwartende E' -Bande zugeordnet wurde. Die beiden anderen Komponenten müssen zu mindestens einer weiteren Bande gehören. 780 cm^{-1} scheint die gleiche \perp -Polarisation zu haben wie 946 cm^{-1} und wird mit dieser zusammen als A_1'' -Bande aufgefaßt. Die letzte Komponente kann zu der E' -Bande gehören, wenn

hier die vollständige Vierfachaufspaltung nach der 2. Näherung zu sehen wäre. Wir halten das nach den nur unvollständigen Aufspaltungen der anderen E' -Banden im Spektrum für relativ unwahrscheinlich und stellen versuchsweise 771/772 cm^{-1} zu E'' . Die 699 cm^{-1} mit nichtebener Polarisation hat bei Benzol in der 703 cm^{-1} - B_{2g} -Bande¹ ein Analogon und dürfte daher in diese Rasse gehören.

e) Schwingungsrasse A_2'' ($2\gamma, 2\Gamma$)

Die zwei gesuchten γ_{CH} mit etwa erwartungsgemäßen dichroitischen Verhältnissen, hoher Intensität in Lösung, eine mit deutlicher C-Kontur (\parallel -Bande) im Gaszustand, sind 743, 948/951 cm^{-1} . Im Meßbereich bis 200 cm^{-1} war nur eine sichere Γ_{CC} bei 422 cm^{-1} zu finden. Die zweite ist möglicherweise die sehr schwache, in Lumineszenzspektren aber intensiv erscheinende 260 cm^{-1} [vgl. unter c)].

f) Schwingungsrasse E'' ($4\gamma, 5\Gamma$)

Im RAMAN-Spektrum erscheinen Banden dieser Rasse vermutlich nur mit schwacher Intensität und sind hier nicht identifiziert, doch muß wie bei A_1'' -Banden ein Vergleich von Lösungs- und Kristallspektrum im IR einige Aufklärung geben. Hierher haben wir alle Banden gestellt, die in Lösung möglicherweise schon schwach angedeutet sind, höhere Intensität im \parallel -Polarisationsspektrum haben oder eine reiche Feinstruktur aufweisen. 936 cm^{-1} fehlt zwar in Lösung, ist aber \parallel polarisiert. 854/860/868 cm^{-1} kann in Lösung bereits angedeutet sein (dort CS_2 -Absorption!) und entspricht einer teilweise aufgespaltenen entarteten Schwingung. 771/772 cm^{-1} ist nach der Diskussion unter d) als fraglich hier einzuordnen. 756/759 cm^{-1} erscheint besonders deutlich im Tieftemperaturspektrum und ist hierher gestellt, da die $\gamma_{\text{CH}} - A_1''$ bereits zugeordnet sind und diese sowohl Feinstruktur besitzt als auch in Lösung zu sehen ist. Ebenfalls aufgespalten ist 724/728 cm^{-1} . Die sehr schwache 570 cm^{-1} erscheint im Phosphoreszenzspektrum deutlich, in dem alle nichtebenen Schwingungen erlaubt sind^{9, 21}. Für die tiefe 135 cm^{-1} ⁹ fehlt bisher sowohl eine IR-Aufnahme als auch eine Polarisationsmessung, so daß ihre Zuordnung zu A_1'' oder E'' offen gelassen werden muß.

Herrn A. KUPPEL danken wir für die Hilfe bei der Aufnahme des RAMAN-Spektrums, Herrn Dr. W. BRUHN für hilfreiche Ratschläge und Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für Bereitstellung von Mitteln und Geräten an dieser Stelle gedankt.

²² G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Van Nostrand Comp. Inc., New York 1945.