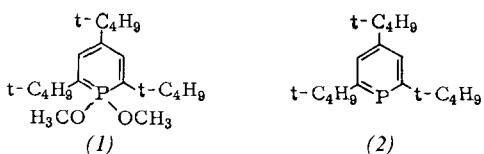


Ungewöhnliche Sequenz der beiden obersten besetzten π -Molekülorbitale im Phosphorin-System^[1]

Von Armin Schweig, Werner Schäfer und Karl Dimroth^[*]

In einer vorangegangenen Arbeit^[2] postulierten wir, daß das oberste besetzte Molekülorbital (HOMO) im λ^3 -Phosphorin-System^[*] das π -MO mit Bauch, $\pi_1(s)$ ^[3], und nicht das π -MO mit Knoten, $\pi_2(a)$ ^[3], am Phosphoratom ist. In dieser Arbeit diskutieren wir das Photoelektronen(PE)-Spektrum eines λ^5 -Phosphorins, des 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tri-tert.-butylphosphorins^[4] (1). Wir zeigen, daß die Änderungen im Spektrum von (1) relativ zum Spektrum von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin^[2] (2) im Einklang mit der postulierten MO-Sequenz sind.



Jedes Methoxy-Sauerstoffatom in (1) besitzt zwei einsame Elektronenpaare, von denen eins entlang der C_{2v} -Achse, das andere senkrecht dazu gerichtet ist. Das erste wird durch ein n(s)-MO, das zweite durch ein n(a)-MO beschrieben. Die Wechselwirkung des Dimethoxy-Systems mit den π -MOs des Phosphorin-Systems kann nur über die bezüglich der Molekülebene antisymmetrischen Linearkombinationen der n(s)-MOs einerseits und der n(a)-MOs andererseits erfolgen. Dabei koppelt $\pi_1(s)$ mit der n(s)-Linearkombination und $\pi_2(a)$ mit der n(a)-Linearkombination antibindend. Nur im ersten Fall kann diese

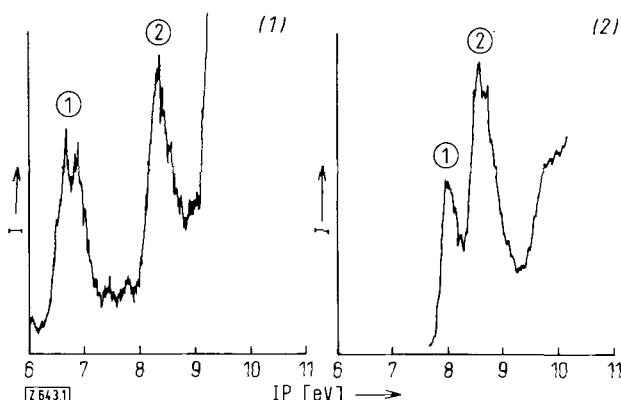


Abb. 1. Photoelektronenspektren von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (2) und 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tri-tert.-butylphosphorin (1). Die vertikalen Ionisierungspotentiale der beiden ersten Banden von (1) sind 6.7 und 8.4 eV.

Kopplung effektiv sein, da $\pi_1(s)$ einen Bauch am Phosphoratom hat. Daher ist zu erwarten, daß das HOMO

$\pi_1(s)$ kräftig angehoben wird. Im zweiten Fall verbleibt wegen des Knotens am Phosphoratom im $\pi_2(a)$ nur die Möglichkeit einer spirokonjugativen Wechselwirkung, die aber nur gering sein kann^[5]. Daher ist zu erwarten, daß $\pi_2(a)$ unter Wirkung des Dimethoxy-Systems nur wenig angehoben wird.

Diese Voraussagen werden experimentell voll bestätigt, wie der Vergleich der PE-Spektren von (1) und 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (2) (Abb. 1) zeigt^[6]. Bande 1, die wir in (2) $\pi_1(s)$ zugeschrieben hatten^[2], wird in (1) um 1.3 eV nach kleinerem Ionisierungspotential verschoben, während Bande 2 praktisch unverändert bleibt. Bande 2 hatten wir in (2) wegen des gemessenen Intensitätsverhältnisses von Bande 1:Band 2 = 1:2 $\pi_2(a)$ und dem n-MO, das das einsame Elektronenpaar am P-Atom beschreibt, zugeordnet^[2]. Da in (1) dieses n-MO entfällt, muß das Intensitätsverhältnis jetzt näherungsweise 1:1 sein, was experimentell bestätigt wird. Diese Befunde sind mit der für (2) vorgeschlagenen Zuordnung^[2] (π -MO mit Bauch am Heteroatom energiereicher als π -MO mit Knoten am Heteroatom) in Übereinstimmung.

Eingegangen am 28. März 1972 [Z 643]

[1] 10. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. – 9. Mitteilung: [5]. – Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung der Berechnungen.

[2] H. Oehling, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723, (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 656 (1971).

[3] Alle MOs sind relativ zu der zur Molekülebene senkrechten Symmetrieebene klassifiziert (s: symmetrisch, a: antisymmetrisch).

[4] Dargestellt von C. Mach, Dissertation, Universität Marburg, 1968.

[5] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 551 (1972), Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 6 (1972).

[6] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden auf einem PS-16-Photoelektronenspektrometer der Firma Perkin-Elmer, Beaconsfield, England, aufgenommen.

Nematische Flüssigkeiten mit positiver dielektrischer Anisotropie^[1]

Von Ralf Steinräßer^[*]

Nach einem Modell von Gruler und Meier^[2] zeigen nur solche nematischen flüssigen Kristalle den von Heilmeier beschriebenen dynamischen Streueffekt^{[3][**]}, deren dielektrische Anisotropie ein negatives Vorzeichen besitzt, d.h. bei denen die in Richtung der Symmetriearchse eines nematischen Einkristalls gemessene Dielektrizitätskonstante ϵ_1 kleiner als die senkrecht dazu gemessene Konstante ϵ_2 ist^[4]. Bei Zimmertemperatur flüssige nematische Phasen dieser Art sind bekannt: sie entsprechen der allgemeinen Formel (1), in der die $-\text{X}=\text{Y}$ -Brücke

[*] Dr. R. Steinräßer
Zentrallabor für Industriechemikalien,
Abteilung Forschung der Firma E. Merck
61 Darmstadt, Postfach 4119

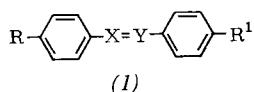
[**] Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes kann die Ordnung der Moleküle einer nematischen Flüssigkeit, die ionische Verunreinigungen enthält, durcheinandergeraten. Es entstehen molekulare „Turbulenzen“, die zu Streuzentren werden. Diesen Effekt bezeichnet man als dynamische Streuung.

[*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. W. Schäfer
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
355 Marburg, Biegenstraße 12

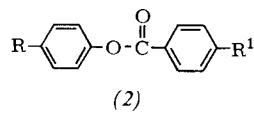
Prof. Dr. K. Dimroth
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] λ^3 = dreiwertiges Phosphoratom, λ^5 = fünfwertiges Phosphoratom.

$-\text{CH}=\text{N}-$ ^[5, 6], $-\text{N}=\text{NO}-$ ^[7] oder $-\text{CH}=\text{CCl}-$ ^[8] bedeutet. Kürzlich wurden auch in der Klasse der Ester (2)^[12] niedrig schmelzende nematische Flüssigkeiten



beschrieben^[9], die eine negative dielektrische Anisotropie besitzen und somit zur dynamischen Streuung befähigt sind.



Nematische flüssige Kristalle mit *positiver* dielektrischer Anisotropie ($\epsilon_1 > \epsilon_2$) lassen sich durch elektrische Felder nicht ohne weiteres zur dynamischen Lichtstreuung anregen, können jedoch für elektrooptische Anzeigesysteme^[10] oder für elektrisch ansteuerbare Farbfilter^[11] Verwendung finden, die im polarisierten Licht brauchbar sind.

Dielektrika interessant erschienen. Durch Mischen der Verbindungen läßt sich der Schmelzpunkt senken. So schmilzt das Eutektikum aus (3), $\text{R}=\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ (60%) und (3), $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ (40%) bei 54°C ($\text{Klp}=204^\circ\text{C}$). Bei Zimmertemperatur flüssige nematische Phasen erhält man, wenn man zwei Substanzen der Gruppe (3) eine oder mehrere niedrigschmelzende Ester (2) zumsicht. Bei einigen dieser Mischungen trat selbst bei mehrstündigem Stehen bei Temperaturen weit unter 0°C keine Kristallisation auf. Als Beispiel für ein solches System sei eine Mischung aus 25% (3), $\text{R}=\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$, 25% (3), $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{OCH}_3$, 15% (2), $\text{R}=\text{OCH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ und 35% (2), $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{OCH}_3$ angeführt. Diese Mischung besitzt einen Klärpunkt von 110°C und ist selbst bei -80°C noch flüssig. Durch Differentialthermoanalyse konnte kein Schmelzpunkt nachgewiesen werden. Es ließ sich auch nicht feststellen, ob es sich um eine eutektische Mischung und damit um eine thermodynamisch stabile Flüssigkeit handelt, denn Mischungen der gleichen Komponenten in anderen Mengenverhältnissen zeigten ebenfalls keinen Schmelzpunkt.

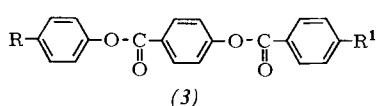
Eine Messung^[13] der dielektrischen Anisotropie ergab ein positives $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_1 > \epsilon_2$), so daß das Ausbleiben der dynamischen Streuung verständlich ist. Ohne weiteres ließ sich

Tabelle 1. Schmelz- und Klärpunkte (Umwandlungspunkte nematisch-isotrop) von *p,p'*-disubstituierten 4-Benzoyloxy-benzoësäurephenylestern (3).

(3) [a]		Fp (°C)	Klp. (°C)	(3) [a]		Fp (°C)	Klp. (°C)
R	R^1			R	R^1		
C_2H_5	OCH_3	136	230	C_4H_9	$\text{O}-\text{CO}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	96	207
C_3H_7	OCH_3	110	236	CH_3O	C_2H_5	134	230
C_4H_9	C_2H_5	93	189	CH_3O	C_4H_9	134	224
C_4H_9	C_4H_9	89	183	CH_3O	OCH_3	146	273
C_4H_9	OCH_3	107	235	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_4H_9	92	187
C_4H_9	OC_4H_9	113	212	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_6H_{13}	89	177
C_4H_9	$\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	99	170	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	OCH_3	112	227
C_4H_9	$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	91	172	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	OC_4H_9	91	215
C_4H_9	$\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$	124	236	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	OC_6H_{13}	93	206
C_4H_9	$\text{O}-\text{CO}-\text{C}_3\text{H}_7$	107	225				

[a] unverzweigte Ketten.

Durch Verlängerung des zentralen Molekülteils der Ester (2) durch einen weiteren Benzoyloxy-Rest erhält man die Diester (3)^[12], von denen einige in Tabelle 1 angeführt sind.



Die Verbindungen (3) zeigen im Gegensatz zu den Estern (2) sehr breite enantiotrop nematische Mesophasen von ca. 100°C . Interessanterweise ist selbst das Phenol (3), $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^1=\text{OH}$ ($\text{Fp}=177^\circ\text{C}$, $\text{Klp}=218^\circ\text{C}$) noch in der Lage, eine stabile nematische Phase zu bilden. Der Einfluß der Substituenten R und R^1 auf die mesomorphen Eigenschaften ist bei den Diestern (3) weniger ausgeprägt als bei den Monoestern (2), bei denen Art und Kettenlänge der Substituenten entscheidend für das Auftreten oder Nichtauftreten nematischer Phasen sind.

Die Schmelzpunkte der Verbindungen (3) liegen zu hoch, als daß sie für praktische Anwendungen als nematische

dagegen das von Schadt und Helfrich beschriebene Anzeigeprinzip^[10] an dieser Mischung demonstrieren.

Eingegangen am 5. November 1971
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht [Z 644]

- [1] 6. Mitteilung über Nematische Systeme. – 5. Mitteilung: [9].
- [2] H. Gruler u. G. Meier, Mol. Cryst. Liqu. Cryst. 12, 289 (1971).
- [3] G. H. Heilmeier, Sci. Amer. 222, (4), 100 (1970).
- [4] W. Maier u. G. Meier, Z. Naturforsch. 16 a, 1200 (1961).
- [5] H. Kelker u. B. Scheurle, Angew. Chem. 81, 903 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 884 (1969).
- [6] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Z. Naturforsch. 26 b, 87 (1971).
- [7] R. Steinsträßer u. L. Pohl, Tetrahedron Lett. 1971, 1921.
- [8] W. R. Young, A. Aviram u. R. J. Cox, Angew. Chem. 83, 399 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 410 (1971).
- [9] R. Steinsträßer, Z. Naturforsch., im Druck.
- [10] M. Schadt u. W. Helfrich, Appl. Phys. Letters 18, 127 (1971).
- [11] G. H. Heilmeier, J. A. Castellano u. L. A. Zanoni, Mol. Cryst. Liqu. Cryst. 8, 293 (1969); J. A. Castellano, Electronics, 6. Juli 1970.
- [12] DBP angemeldet.
- [13] Dr. G. Meier, Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg.