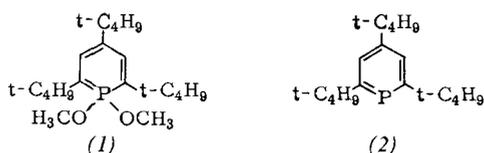


Ungewöhnliche Sequenz der beiden obersten besetzten π -Molekülorbitale im Phosphorin-System^[1]

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

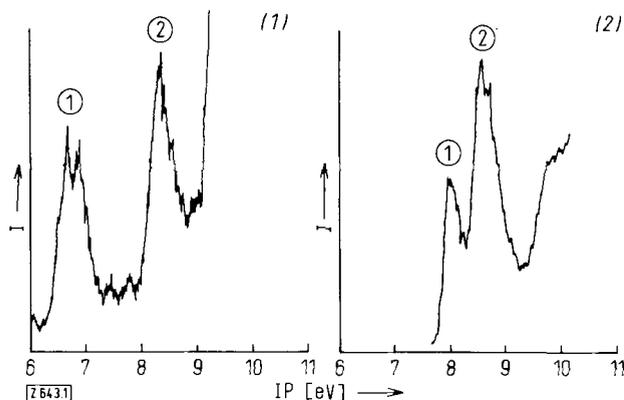


Abb. 1. Photoelektronenspektren von 2,4,6-Tri-tert.-butylphosphorin (2) und 1,1-Dimethoxy-2,4,6-tri-tert.-butylphosphorin (1). Die vertikalen Ionisierungspotentiale der beiden ersten Banden von (1) sind 6.7 und 8.4 eV.

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:Bande 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 Steinsträßer^[*]

Nach einem Modell von Gruler und Meier^[2] zeigen nur solche nematischen flüssigen Kristalle den von Heilmeyer beschriebenen dynamischen Streueffekt^{[3][**]}, deren dielektrische Anisotropie ein negatives Vorzeichen besitzt, d. h. bei denen die in Richtung der Symmetrieachse 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 $-X=Y$ -Brücke

[*] 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.

[*] Dr. R. Steinsträßer
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.