

QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER σ - UND π -BINDUNGS- STRUKTUR VON SILYL-ÄTHYLENEN. I

JÓZSEF NAGY UND MÁRIA T. VÁNDORFFY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest (Ungarn)

(Eingegangen den 21 März 1971)

SUMMARY

The molecular structure of substituted silyl-ethylene compounds has been examined through the use of quantum chemical calculations applying the method of Del-Re for the σ -system, and using a revised SCF-LCAO-MO-CI method for the π -system. The effective nuclear charge was calculated by the method of Burns, whilst the ionization energy, as well as the resonance integral, was modified through the use of a successive iteration procedure.

Our results, which relate to the characteristic individual vector components, partial charges, bond orders, single energy transitions, oscillator strengths and dipole moment values for these compounds, were found to be in good agreement with experimentally determined values.

ZUSAMMENFASSUNG

Quantenchemische Rechnungen wurden zur Untersuchung der Molekülstruktur der substituierten Silyl-Äthylen-Verbindungen durchgeführt und zwar Rechnungen für das σ -System mit der Methode von Del-Re, und für das π -System mit einer geänderten SCF-LCAO-MO-CI-Methode. Die effektive Kernladung wurde nach Burns berechnet. Die Ionisierungsenergien, sowie die Resonanzintegrale wurden in jedem Iterationsschritt verändert. Unsere Ergebnisse beziehen sich auf die Eigenwerte, Eigenvektorkomponenten, partielle Ladungen, Bindungsordnungen, Singulett-Energieübergänge, Oszillatorstärken und Dipolmoment-Werte. Die ermittelten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

EINFÜHRUNG

Bock und Sidl¹ synthetisierten und untersuchten Alkyl- und Silyl-äthylene. Die erwähnten Verfasser bestimmten die mit den Bindungsstruktur-Untersuchungen verbundenen physikalischen Daten, so die vertikalen Ionisierungsenergien, die charakteristischen IR-(C=C)-Valenzschwingungs- und (=CH₂)-Deformations-schwingungs-Frequenzen, ¹H-NMR-Signale, und die UV-(π - π^*)-Elektronenübergänge. Es wurde festgestellt, dass bei den Silyl-äthylenen eine d_{π} - p_{π} Wechselwirkung auftritt, d.h. dass das Silicium-Atom einen $-M$ -Effekt besitzt; was auch schon andere

Verfasser bestätigten^{2,3}. Das Ziel unserer Arbeit war, an den gewählten Modellverbindungen der erwähnten Verfasser die d_{π} - p_{π} -Wechselwirkung, die zwischen dem d -Orbital des Silicium-Atoms und dem p -Orbital des α -Kohlenstoff-Atoms der Vinyl-Gruppe auftritt, mit quantenchemischen Rechnungen zu untersuchen. Unsere Rechnungen wurden für das σ -Bindungssystem mit den früher ermittelten Del-Re-Parametern³ und für das π -Elektronensystem mit der SCF-LCAO-MO-PPP-CI-Methode durchgeführt.

WAHL DER PPP-PARAMETER

1. Die Werte der Ionisierungsenergie

Unsere frühere Parametervariationen⁴ bewiesen, dass es zweckmässig ist, bei den π -System-Rechnungen auch die Wirkung des σ -Systems, die sogenannte σ -Polarisation zu berücksichtigen, und zwar so, dass die effektive Kernladung der in dem π -Bindungssystem beteiligten Atome mit der Del-Re-Methode berechneten partiellen Ladungen verändert wird. Die effektiven Kernladungswerte wurden nach Burns berechnet. Die effektive Kernladung des Kohlenstoff-Atoms ist unter Berücksichtigung der mit der Del-Re-Methode berechneten σ partiellen Ladungen und mit dem Abschirmungskoeffizient:

$$Z_C^{0*} = 3.15 - 0.35 q_C \quad (1)$$

wo 3.15 die mit dem Wert 0.35 erhöhte effektive Kernladung des p -Orbitals des neutralen, sich in einem sp^2 -Hybridisationszustand befindlichen Kohlenstoff-Atoms ($1s^2 2s^2 2p^3$) ist, und auch die Promotion berücksichtigt ist; und wo q_C die Elektronendichte ist. Bei dem Silicium-Atom ($1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^3 3d^0$) wurde berücksichtigt, dass die Vinyl-Gruppe teilweise Elektronen in das leere d -Orbital des Silicium-Atoms gibt, andererseits wurde wegen des sp^3 -Hybridisationszustandes des Silicium-Atoms auch die Promotion miteingerechnet. So ist die effektive Kernladung des Silicium-Atoms:

$$Z_{Si}^{0*} = 1.75 + 0.35 \delta_{Si}^{\sigma} \quad (2)$$

wobei 1.75 die effektive Kernladung und δ_{Si}^{σ} die mit der Del-Re-Methode berechnete partielle Ladung ist.

Die Ionisierungsenergie ergibt sich mit Hilfe der nach Gl. (1) und (2) geänderten effektiven Kernladungen aus den folgenden Beziehungen

$$U_C = -0.613282 e^{1.036164 Z_C^{0*}} \quad (3)$$

$$U_{Si} = -0.206619 e^{0.95553 Z_{Si}^{0*}} \quad (4)$$

Die parabolischen empirischen Formeln der Ionisierungsenergie und der effektiven Kernladung sind nicht geeignet, denn bei der isoelektronischen Reihe: Si^- , P^0 , S^+ , Cl^{2+} , fallen in der Umgebung des Si-Atoms die Werte der Ionisierungsenergie im Zusammenhang der effektiven Kernladung (nach Burns, Slater, usw.) in das Gebiet der Extremalwerte der Parabel. Die Werte der auf das $3d$ -Orbital bezogenen effektiven Kernladung und der Ionisierungsenergie der erwähnten isoelektronischen Reihe sind die folgenden⁵: Si^- , 1.75, 1.10; P^0 , 2.75, 2.86; S^+ , 3.75, 10.16; Cl^{2+} , 4.75, 19.46.

Diese Werte sind nicht parabolische, sondern exponentiale Funktionen der effektiven Kernladungen. Aus diesen Werten wurden die Konstanten der Gl. (4)

ermittelt. Wegen der einheitlichen Behandlungsmethode wurde die für die effektive Kernladung angegebene parabolische Slater-Gleichung des Kohlenstoff-Atoms (3) mit der Berücksichtigung der Differenz zwischen den effektiven Kernladungen von Slater und Burns umgeformt. Die Werte der Ionisierungsenergien nach Gl. (3) und (4) ändern sich bei jedem Iterationsschritt bei dem Kohlenstoff-Atom nach Gl. (1), bei dem Silicium-Atom nach Gl. (5), bis das System selbstkonsistent wird.

$$Z_{\text{Si}}^* = Z_{\text{Si}}^{0*} - 0.35 q_{\text{Si}} \quad (5)$$

2. Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integrale

Zu den Berechnungen der Zweizentren-Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integrale des Silicium-Atoms wurde der Wert γ_{SiSi} 3.762 eV für das Einzentren-Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integral angewandt⁵. Bei dem Kohlenstoff-Atom wurde nicht der gebräuchliche Wert γ_{CC} 11.13 eV, sondern der aus den experimentellen Daten des Äthylens ermittelte Wert γ_{CC} 7.3783 eV verwendet. Der äthylen-basische γ_{CC} -Wert wurde folgenderweise erhalten. Erstens wurde mit den ${}^1E_{12}$ 7.6 eV Singulett- und ${}^3E_{12}$ 4.6 Triplett-Energieübergangs-Werten des Äthylens der Resonanzintegral-Wert berechnet.

TABELLE I

BEZEICHNUNGEN DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

Bezeichnung	Verbindung	Symmetrie
(I)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C_1
(III)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_1
(IV)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	C_1
(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}=\text{CH}_2$	C_{1h}
(VI)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$	C_1
(VII)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	S_2
(VIII)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_2
(IX)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	C_1

$${}^1E_{12} - {}^3E_{12} = \Delta E = \gamma_{11} - \gamma_{12} = 3.0 \text{ eV}$$

$$K_{12} = \frac{1}{2}(\gamma_{11} - \gamma_{12}) = 1.5 \text{ eV}$$

$${}^1E_{12} = -2\beta_{12}^0 + K_{12} = 7.6 \text{ eV}$$

$$\beta_{12}^0 = -3.05 \text{ eV}$$

Mit Berücksichtigung der Mataga-Nishimoto-Formel ergibt sich:

$$\Delta E = \gamma_{11} - \gamma_{12} = \gamma_{11} - \frac{14.397 \gamma_{11}}{14.397 + R_{CC} \gamma_{11}} = 3.00$$

$$\gamma_{11} = 7.3783 \text{ eV}$$

$$\gamma_{12} = 4.3783 \text{ eV}$$

(6)

TABELLE 2

EINGENWERTE UND EIGENVEKTORKOMPONENTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

Verbindung	ϵ_j	C_{j1}	C_{j2}	C_{j3}	C_{j4}	C_{j5}
(II)	-12.5609 _s	0.1404	0.7037	0.6965		
	-2.9093	0.5354	0.5378	-0.6512		
	-0.1931	0.8328	-0.4644	0.3012		
(III)	-12.4839	0.1425	0.7037	0.6961		
	-3.0165	0.5162	0.5472	-0.6588		
	-0.2225	0.8445	-0.4532	0.2853		
(IV)	-12.4516	0.1435	0.7036	0.6960		
	-3.0601	0.5092	0.5506	-0.6615		
	-0.2331	0.8486	-0.4493	0.2793		
(V)	-12.7106	0.1378	0.1378	0.7017	0.6853	
	-3.4278	0.3874	0.3874	0.5016	-0.6694	
	-1.2026	-0.7071	0.7071	0.0000	0.0000	
	0.3492	0.5753	0.5753	-0.5059	0.2868	
(VI)	-12.6366	0.1394	0.1394	0.7016	0.6848	
	-3.5335	-0.3770	-0.3770	-0.5094	0.6754	
	-1.2028	-0.7071	0.7071	0.0000	0.0000	
	0.3153	0.5817	0.5817	-0.4983	0.2737	
(VII)	-12.7009	0.1379	0.6935	0.6935	0.1379	
	-3.5797	0.4234	0.5663	-0.5663	-0.4234	
	-0.8470	0.6935	-0.1379	-0.1379	0.6935	
	0.0795	0.5663	-0.4234	0.4234	-0.5663	
(VIII)	-12.7004	0.1379	0.6935	0.6935	0.1379	
	-3.5726	-0.4221	-0.5673	0.5673	0.4221	
	-0.8411	0.6935	-0.1379	-0.1379	0.6935	
	0.0916	0.5673	-0.4221	0.4221	-0.5673	
(IX)	-12.8309	0.1352	0.1353	0.6920	0.6829	0.1351
	-4.0022	-0.3330	-0.3353	-0.5283	0.5917	0.3841
	-1.2468	-0.7064	0.7078	-0.0024	0.0024	-0.0017
	-0.7812	0.3485	0.3504	-0.0815	-0.2213	0.8367
	0.4682	0.5003	0.4956	-0.4852	0.3669	-0.3661

Das Zweizentren-Coulomb-Integral des Äthylens ist also 4.3783 eV. Die Zweizentren-Elektronenwechselwirkungs-Coulomb-Integrale wurden, wie erwähnt, mit der Methode von Mataga-Nishimoto berechnet

$$\gamma_{ik} = \frac{14.397}{a_{ik} + R_{ik}}$$

$$a_{ik} = \frac{28.794}{\gamma_{ii} + \gamma_{kk}} \quad (7)$$

3. Resonanzintegrale

Die β_{ik}^0 Resonanzintegrale wurden nach der empirischen Wolfsberg-Helmholtz-Beziehung berechnet.

$$\beta_{ik}^0 = -\frac{1}{2}K \cdot (U_i + U_k) \cdot S_{ik}, \quad (8)$$

wobei aufgrund des Resonanzintegral-Wertes -3.05 eV des Äthylens K 0.763748 ist. Die S_{ik} -Werte wurden mit der früher mitgeteilten Formel gerechnet⁶. Die β_{CC}^0 Werte wurden bei jedem Iterationsschritt nach der folgenden Gleichung variiert:

$$\beta_{CC}^0 = -A - 3p_{CC} \quad (9)$$

wo der Wert der Konstante A aufgrund des in der nullten Näherung nach Gl. (8) ermittelten β_{CC}^0 -Wertes bestimmt wurde, p_{CC} ist die bei jedem Iterationsschritt ermittelte Bindungsordnung. Der β_{CC}^0 -Wert bei den Alkyl-Silyläthylen-Verbindungen wird im II. Teil unserer Mitteilung diskutiert.

(continued on p. 214)

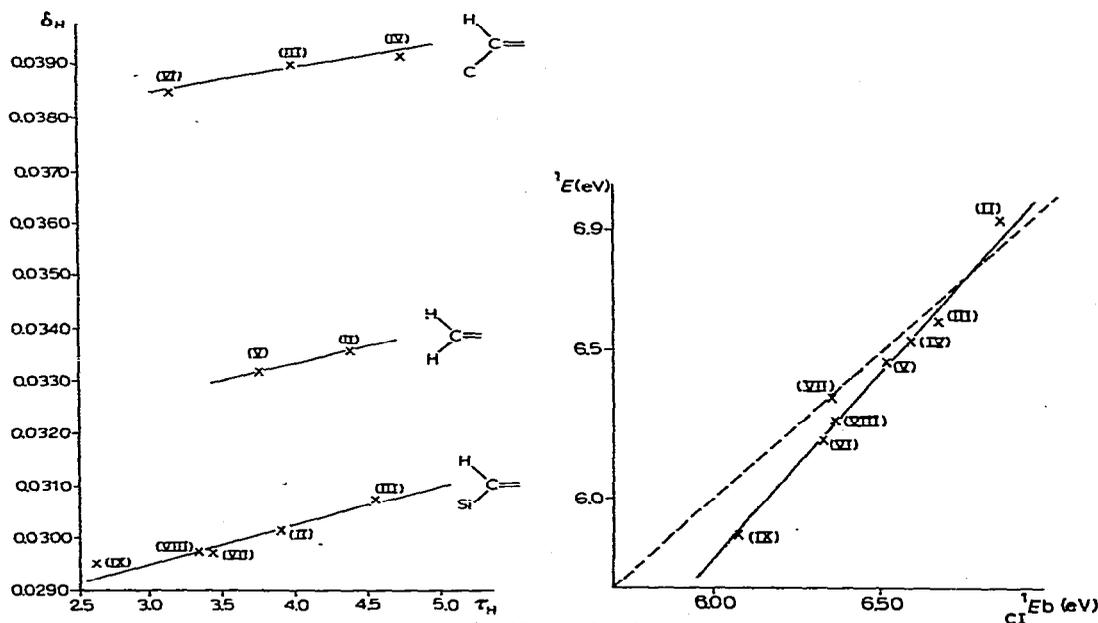
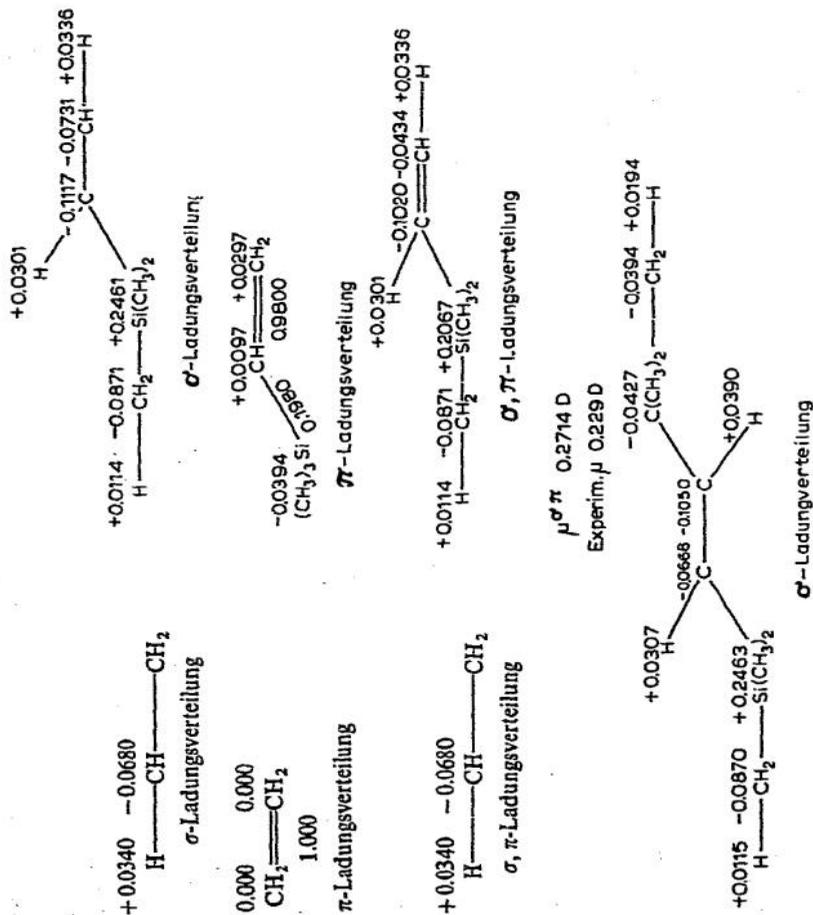


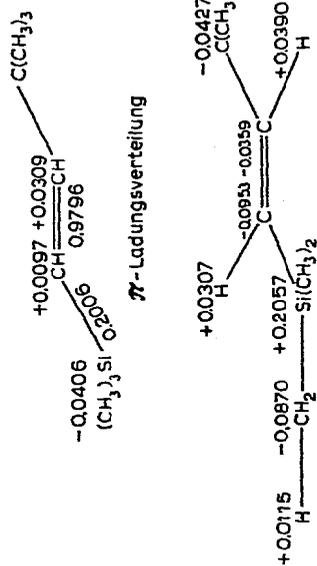
Fig. 1. Korrelation zwischen den gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen und den berechneten δ_{H} -Werten.

Fig. 2. Korrelation zwischen den berechneten und gemessenen Singulett-Energieübergangs-Werten.

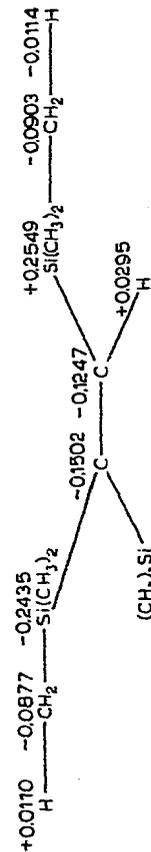
TABELLE 3

σ - UND π -PARTIELLE LADUNGSVERTEILUNGEN, SOWIE DIE π -BINDUNGSORDNUNG-WERTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

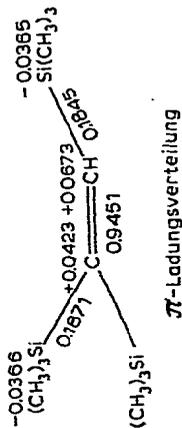




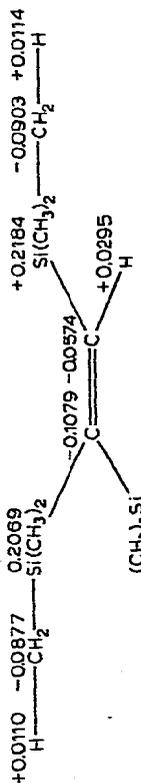
σ, π -Ladungsverteilung



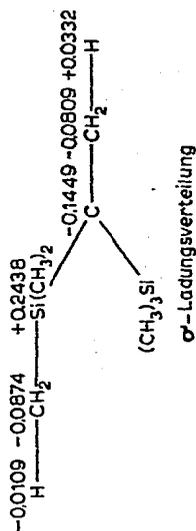
σ -Ladungsverteilung



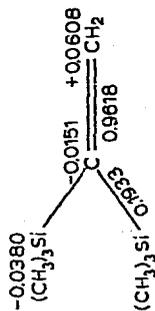
π -Ladungsverteilung



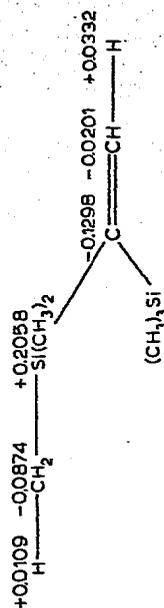
σ, π -Ladungsverteilung



σ -Ladungsverteilung



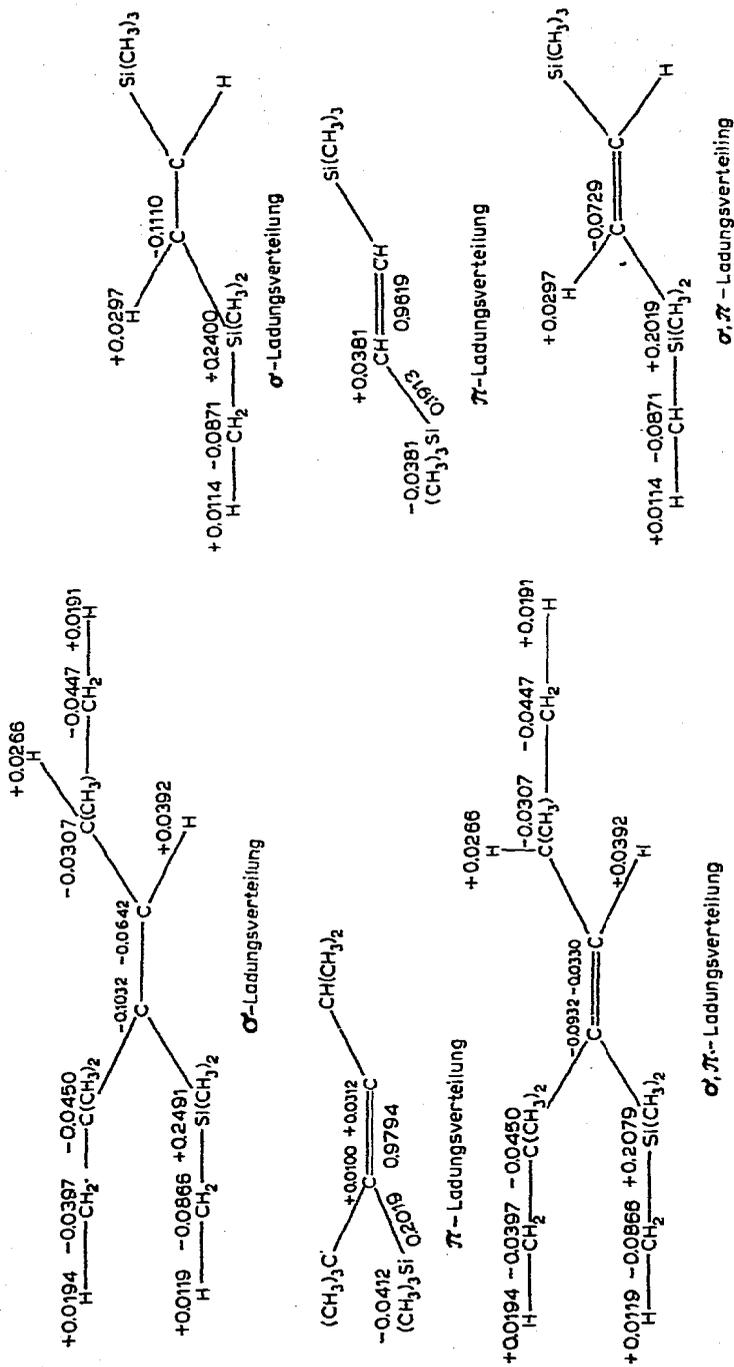
π -Ladungsverteilung

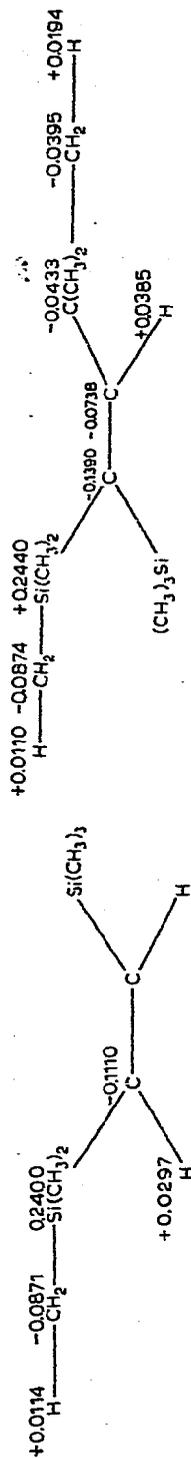


σ, π -Ladungsverteilung

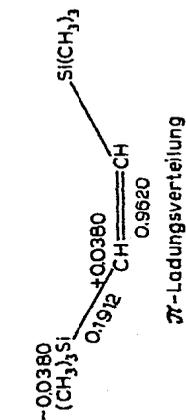
(Fortgesetzt)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

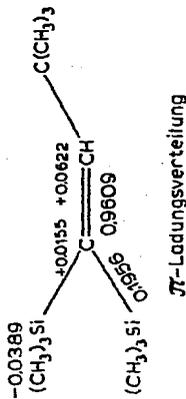




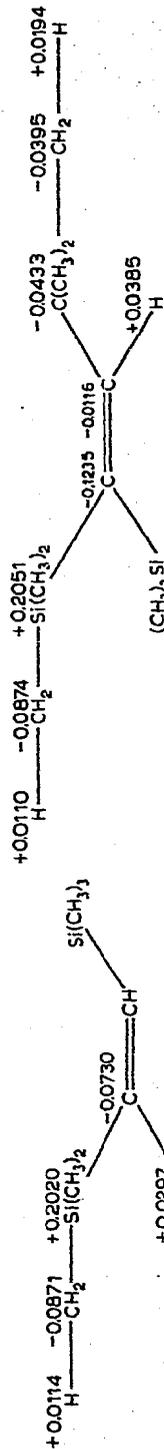
σ -Ladungsverteilung



π -Ladungsverteilung



π -Ladungsverteilung



σ, π -Ladungsverteilung

DAS RECHENVERFAHREN

Die zu den PPP-Eigenwert-Rechnungen erforderlichen Matrixelemente wurden mit Hilfe der bekannten Gleichungen berechnet.

$$F_{ii} = U_i + \frac{1}{2}q_i \cdot \gamma_{ii} + \sum_{i \neq k} [(q_k - z_k) \cdot \gamma_{ik}] \quad (10)$$

$$F_{ik} = \beta_{ik}^0 - \frac{1}{2}p_{ik} \cdot \gamma_{ik} \quad (11)$$

wobei U_i die aufgrund von Gl. (3) und (4) ermittelten Werte sind, q_i (bzw. q_k) die Elektronendichte bei dem i -ten (bzw. k -ten) Atom ist, z_k die Zahl der Valenzelektrone des in der Bindung teilnehmenden k -ten Atoms ist, sowie p_{ik} die Bindungsordnung, γ_{ii} die Einzentren-Coulomb-Integrale und γ_{ik} die Zweizentren-Coulomb-Integrale sind.

Die Energie-Werte der Singulett- und Triplett-Elektronenübergänge, sowie die Werte der Oszillatorstärke wurden nach der bekannten Weise berechnet⁷.

Mit Hilfe der angegebenen Gleichungen wurden unsere Rechnungen mit dem Rechenprogramm VSCF-LCAO-MO-PPP⁴ und SCF-LCAO-MO-PPP-CI⁴ an der elektronischen Rechenmaschine Razdan-3 durchgeführt, bis das System mit einer Genauigkeit von 10^{-6} selbstkonsistent wurde.

ERGEBNISSE

Unsere quantenchemischen Rechnungen wurden an den in Tabelle 1 zusammengefassten Verbindungen durchgeführt. Die Eigenwerte und Eigenvektorkomponente sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die Ergebnisse unserer Rechnungen mit den vorhergehend angegebenen Parametern sowie mit den Del-Re-Parametern; die σ -, π - und die σ, π -partielle Ladungsverteilung- und die Bindungsordnung-Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Aus der σ -Ladungsverteilung ist zu entnehmen, dass das Silicium-Atom die Elektronen nach der Vinyl-Gruppe—im grösseren Mass, als die Alkyl-Gruppe—verschiebt (siehe Verbindung (III)). Die Rechnungen zeigen, dass der $-M$ -Effekt des Silicium-Atoms eine entgegengesetzte Richtung hat. Mit zunehmender Silicium-Atomzahl vermindert sich in der Verbindung die Si-C und C-C Bindungsordnung. Aufgrund der Ladungsverteilung und Bindungsordnung-Werte ist zwischen den *trans*-(VII) und *cis*-(VIII) Verbindungen kein Unterschied. Die Si-C-Bindungsordnung ist ungefähr 0,2, die C-C-Bindungsordnung ist zwischen den Werten 1,0 und 0,94. Die C-C-Bindungsordnung hängt empfindlicher von der Zahl der Silicium-Atome ab, als die Si-C-Bindungsordnung.

Die gute Übereinstimmung der experimentellen² und berechneten Dipolmomentwerte der Verbindung (II) bestätigt unsere Ladungsverteilungs-Rechnungen. Der experimentelle Wert ist 0,229 D, der ermittelte Wert ist 0,271 D. Bei den anderen Verbindungen standen uns keine experimentellen Werte zur Verfügung.

Eine gute Korrelation zeigten auch die =CH₂-sowie =CHX-Gruppen-¹H-NMR-Signale mit den mit Hilfe der Del-Re-Parameter ermittelten Wasserstoff-partiellen Ladungswerten auf.

Die Richtigkeit unserer Rechnungen ist durch die Übereinstimmung der berechneten und der experimentellen π - π^* -Singulett-Energie-Übergänge am besten

TABELLE 4

DIE BERECHNETEN SINGULETT-ENERGIEÜBERGANGS-WERTE UND WELLENLÄNGE-WERTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

Nr.	1E (eV) gemessen	1E (eV) berechnet	Δ	λ (nm) gemessen	λ (nm) berechnet	Δ
(I)	7.60	7.60	0.00	163.1	163.1	0
(II)	6.93	6.85	-0.08	178.9	181.0	+2.1
(III)	6.60	6.67	+0.07	188.0	185.9	-2.1
(IV)	6.53	6.59	+0.06	189.9	188.1	-1.8
(V)	6.46	6.51	+0.05	191.9	190.5	-1.4
(VI)	6.20	6.33	+0.13	200.0	195.9	-4.1
(VII)	6.34	6.36	+0.02	195.5	194.9	-0.6
(VIII)	6.26	6.36	+0.10	198.0	194.9	-3.1
(IX)	5.88	6.09	+0.21	211.0	203.6	-7.4

TABELLE 5

DIE BERECHNETEN SINGULETT-ENERGIEÜBERGANGS-WERTE UND OSZILLATORSTÄRKE-WERTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

Bezeichnung		1E (eV)	1E (eV)	f	${}^1E_{\text{gemess.}}$ (eV)	ϵ (mol $^{-1}$ ·cm $^{-1}$)
(I)	A	7.6	7.6	0.60	7.6	10000
(II)	A	6.85	6.85	0.57	6.93	17000
C ₁	A	9.41	9.41	0.11		
(III)	A	6.67	6.67	0.57	6.60	12000
C ₁	A	9.31	9.31	0.10		
(IV)	A	6.59	6.59	0.56	6.53	11800
C ₁	A	9.27	9.27	0.10		
(V)	A'	6.51	6.51	0.59	6.46	13000
C _{1h}	A''	8.61	8.61	0.15		
	A'	10.10	10.10	0.02		
(VI)	A'	6.33	6.33	0.58	6.20	13500
C ₁	A''	8.53	8.53	0.15		
	A'	9.99	9.99	0.02		
(VII)		6.36	6.36	0.61	6.34	20100
S ₂		8.99	8.99	0		
		9.81	9.81	0.14		
(VIII)	B	6.36	6.36	0.57	6.26	9600
C ₂	A	9.00	9.00	0.15		
	B	9.81	9.81	0.04		
(IX)	A	6.09	6.09	0.60	5.88	17000
C ₁	A	8.70	8.70	0.14		
	A	9.21	9.21	0.06		
	A	10.32	10.32	0.03		

bestätigt. Die gemessenen und berechneten Werte geben eine lineare Korrelation um eine Gerade mit nahezu 45° Neigungswinkel. Die Abweichung wächst mit der Zahl der Silicium-Atome, aber das folgt aus der Nichtberücksichtigung der Hyperkonjugation. Die Ergebnisse haben wir auch in der Tabelle 4 zusammengefasst.

Unsere Rechnungen ermöglichten uns auch solche Elektronenübergänge zu berechnen, die in den kurzwelligen UV-Bereich fallen (unter 150 nm). Diese Werte

sind mit Bezeichnung der Symmetrie und mit den Oszillatorstärke-Werten in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Änderungen der Übergangswerte und die Werte der Oszillatorstärke sind in Fig. 3 angegeben.

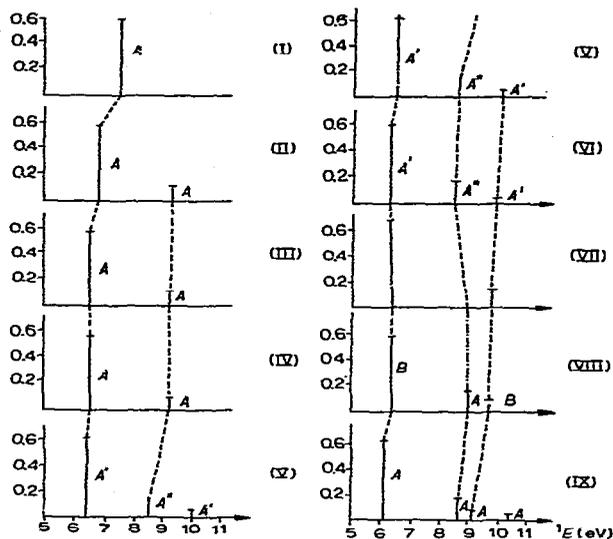


Fig. 3. Die Änderungen der Singulett-Energieübergangs-Werte und die Oszillatorstärke-Werte.

Unsere SCF-LCAO-MO-PPP-CI-Rechnungen stimmen mit den früheren Hückel-Rechnungen überein⁶. Die Abweichung besteht nur darin, dass die π -Bindungsordnung der Si-C-Bindung in unseren gegenwärtigen Rechnungen bei der Verbindung (II) 19.8% ist, gegenüber dem früher berechneten 10.67% Wert. Da unsere gegenwärtigen Ergebnisse aus einer besseren Näherung stammen, haben die PPP-Werte eine grössere Realität.

LITERATUR

- 1 H. BOCK UND H. SEIDL, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 87.
- 2 J. NAGY, S. FERENCZI-GRESZ UND S. G. DURGARJAN, *Acta Chim. (Budapest)*, 60 (1969) 357.
- 3 J. NAGY UND J. RÉFFY, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 565.
- 4 J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY UND I. HORVÁTH, *Period. Polytech., Chem. Eng. (Budapest)*, im Druck.
- 5 K. A. LEVISON UND P. G. PERKINS, *Theor. Chim. Acta*, 14 (1969) 206.
- 6 J. NAGY UND J. RÉFFY, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 573.
- 7 J. NAGY UND P. HENCSEI, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 603.