

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

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, using successive approximation variations for the ionization energy and resonance integral values, and with an allowance for the hyperconjugation of these materials.

The calculated and measured dipole moment values, bond lengths, ionization energies, conjugation energies and the value of the π - π^* singlet transition have been compared with each other. The calculated values are in good agreement with the respective experimental values and show a good correlation with each other.

ZUSAMMENFASSUNG

Quantenchemische Rechnungen wurden mit der successiven Approximations-Variation der Ionisierungsenergie und Resonanzintegralwerte zur Untersuchung der Molekülstruktur der substituierten Silyl-Äthylen-Verbindungen mit der Berücksichtigung der Hyperkonjugation durchgeführt. Die berechneten und gemessenen Dipolmomentwerte, Bindungslängen, Ionisierungsenergien, Konjugationsenergien und die Werte der π - π^* -Singulett-Übergänge wurden miteinander verglichen. Die berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten bzw. die ermittelten Korrelationen sind gut.

Im ersten Teil unserer Mitteilung¹ wurden quantenchemische Rechnungen zur Untersuchung der Molekülstruktur von substituierten Silyl-Äthylen-Verbindungen durchgeführt. Unsere Rechnungen bezogen sich auf die σ - und π -Systeme der erwähnten Verbindungen. Bei den Rechnungen für das π -System wurde nur der Einfluss des σ -Systems untersucht. Die Rechnungen mit Berücksichtigung der Hyperkonjugation und des Resonanzintegral- (β_{CC}^0)-Erniedrigungs-Effekts durch die σ -Polarisation der XR_3 Gruppen ($X = C, Si$) werden in unserer gegenwärtigen Arbeit mitgeteilt.

WAHL DER PPP-PARAMETER

Bei unseren Rechnungen wurden zwei Gruppen der Parameter verwendet:

- (a). Parameter mit Berücksichtigung der σ -Polarisation.
 (b). Parameter mit Berücksichtigung der Hyperkonjugation.

Im ersten Teil¹ unserer Mitteilung wurden die Parameter beschrieben, die bei unseren Rechnungen mit der σ -Polarisation verwendet wurden. Hier sind nur die Parameter der Rechnungen mit dem Hyperkonjugations-Effekt beschrieben. Unsere Rechnungen wurden mit einer Successiv-Approximation-Variations-Methode mit der sog. VSCF-LCAO-MO-PPP-CI-Methode⁶ für die Ionisierungs-Energie und für die Resonanzintegral-Werte durchgeführt.

1. Die Ionisierungsenergiewerte

Bei der Berücksichtigung der σ -Polarisation wurden die effektiven Anfangs-Kernladungswerte durch die mit der Del-Re-Methode berechneten partiellen Ladungen bestimmt. Diese effektiven Kernladungswerte bestimmten die Anfangs-Parameterwerte¹. Bei unseren Rechnungen mit der Hyperkonjugation wurden die theoretischen effektiven Kernladungswerte Z^0 verwendet, darum waren die Eingangsisonierungsenergiewerte bei allen Verbindungen dieselben (Tabelle 2). Die berechneten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Armstrong und Perkins² untersuchten den Einfluss der Hyperkonjugation bei Methyl-Vinyl-Bor-Verbindungen. Da Silicium der Schrägbeziehung gemäss ähnliche Eigenschaften besitzt wie Bor, wurden die Parameter der an das Silicium-Atom gebundenen Methyl-Gruppen ($U_{C(\text{methyl})}$, $U_{H(\text{methyl})}$) von den erwähnten Verfassern übernommen (Tabelle 2).

TABELLE 1

BEZEICHNUNGEN DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

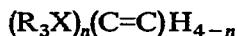
Bezeichnung	Verbindung	Bezeichnung	Verbindung
(I)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	(VI)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
(II)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$	(VII)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - <i>trans</i>
(III)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - <i>trans</i>	(VIII)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ - <i>cis</i>
(IV)	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	(IX)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(V)	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$		

2. Elektronenwechselwirkung-Coulomb-Integrale

Die Auswahl der Einzentren-Elektronenwechselwirkung-Integrale wurden im ersten Teil unserer Mitteilung¹ beschrieben. Auch bei unseren Hyperkonjugations-Rechnungen wurde mit diesen Werten gerechnet. Die $\gamma_{CC(\text{methyl})}$ und $\gamma_{HH(\text{methyl})}$ Werte der Methyl-Gruppen wurden aus der Mitteilung von Armstrong und Perkins übernommen². Die verwendeten Werte wurden in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Zweizentren-Elektronenwechselwirkung-Coulomb-Integrale wurden mit der Methode von Mataga-Nishimoto berechnet.

3. Resonanzintegrale

(a). Die Bestimmung der $\beta_{CC(vinyl)}^0$ Werte. Wie in einer früheren Mitteilung beschrieben wurde³, erniedrigt sich der Resonanzintegralwert des Äthylens durch den induktiven σ -Polarisations-Effekt der tert-Butyl-Gruppe sehr. Analoge organische Verbindungen wurden untersucht; es wurde festgestellt, dass eine CR_3 -Gruppe ($R = CH_3$) den β_{CC}^0 -Wert um etwa 0.1 eV erniedrigt. Der induktive Effekt der SiR_3 -Gruppe wurde mit der CR_3 -Gruppe gleichwertig genommen und die β_{CC}^0 -Anfangswerte wurden mit der Zahl der XR_3 -Gruppen ($X = C, Si$) verändert. Der Resonanzintegralwert β_{CC}^0 hängt also von der Zahl (n) der XR_3 -Gruppen am Äthylen ab:



und erniedrigt sich mit der Zahl n um 0.1 eV:

$$\beta_{CC}^0 = A + 0.1 n \text{ wo } A = -3.05 \text{ eV}$$

Darum wurden in die Gleichung von Wolfsberg-Helmholtz:

$$\beta_{C_1C_2}^0 = K_n \cdot (U_1 + U_2) \cdot S_{12}$$

wobei U_1 und U_2 die zu C_1 und C_2 gehörigen Ionisierungsenergiwerte sind, die folgenden K_n Werte eingesetzt:

$$K_1 = 0.734355 \quad K_2 = 0.709355 \quad K_3 = 0.684355$$

Bei unseren Rechnungen wurde nur der Resonanzintegralwert der C=C-Bindung variiert.

(b). Die Bestimmung der $\beta_{SiC(vinyl)}^0$ -Werte wurden, wie auch bei der σ -Polarisationsmethode¹, mit der empirischen Formel von Wolfsberg-Helmholtz unter Verwendung der in Tabelle 2 befindlichen U_i Werte berechnet. Bei der Berechnung der Überlappungsintegrale wurden dagegen auch der tetraedrische Hybridisationszustand des Silicium-Atoms berücksichtigt. In solchen Fällen können π -Bindungen

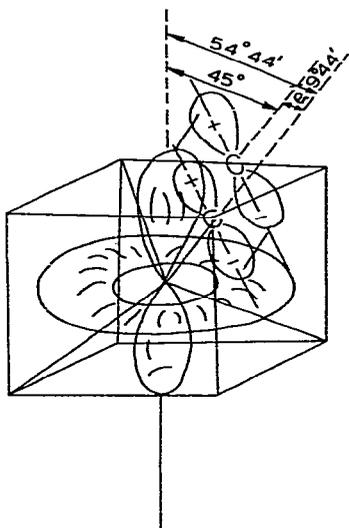


Fig. 1. Räumliche Abbildung der p - und d -Orbitale des Siliciums und der Vinyl-Gruppe.

mit den sogenannten hauptaxialischen Orbitalen $d\gamma(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ entstehen. Da der ein π -Elektronenpaar liefernde Substituent sich frei an dem Si-Atom dreht, so bildet sich die chemische Bindung nach dem Prinzip der Maximalen Überlappung mit dem d_{z^2} Orbital aus. Bei der Rechnung muss auch die Abweichung vom idealen 45° -Winkel berücksichtigt werden (Fig. 1). So wird der Überlappungsintegralwert zwischen dem $3d$ -Orbital des Silicium-Atoms und dem $2p$ -Orbital des Kohlenstoff-Atoms der Vinyl-Gruppe

$$S = S_0 \cos 2\rho$$

wobei $\rho = 9^\circ 44'$ und $S_0 = S[2p\pi(\text{C}), 3d\pi(\text{Si}); p, t]$ der Überlappungsintegralwert, wenn $\rho = 0$.

Mit ähnlicher Methode wurde auch der $\beta_{\text{SiC(methyl)}}^0$ -Wert berechnet.

(c). Die Bestimmung der $\beta_{\text{CH(methyl)}}^0$ -Werte. Zur Bestimmung des $\beta_{\text{CH(methyl)}}^0$ -Wertes wurden die Wasserstoff-Atome der Methyl-Gruppe durch ein Pseudoatom, mit der folgenden Eigenfunktion² ersetzt.

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\text{H}_1} - \varphi_{\text{H}_2})$$

Der $\beta_{\text{CH(methyl)}}^0$ -Wert wurde aus der Wolfsberg-Helmholtz-Beziehung mit $K = 0.763748$ und mit den in Tabelle 2 befindlichen Ionisierungsenergiewerten berechnet. Da die Winkel in der Methyl-Gruppe nahe $109^\circ 28'$ sind, ergibt sich mit der Berücksichtigung der entsprechenden Koordinatentransformation, wo der Drehwinkel $\alpha = 19^\circ 28'$ ist, für die Werte der Überlappungsintegrale

$$S = \sqrt{2}(S_\sigma \cdot \cos\alpha + S_\pi \cdot \sin\alpha)$$

wobei S_σ der Überlappungsintegralwert zwischen dem $1s$ -Orbital des Wasserstoffatoms und dem $2p\sigma$ -Orbital des Kohlenstoffatoms:

$$S_\sigma = S[1s(\text{H}), 2p\sigma(\text{C}); p, t]$$

und S_π der Überlappungsintegralwert zwischen dem $2p\pi$ -Orbital des Wasserstoffatoms und dem $2p\pi$ -Orbital des Kohlenstoffatoms ist,

$$S_\pi = S[2p\pi(\text{H}), 2p\pi(\text{C}); p, t]$$

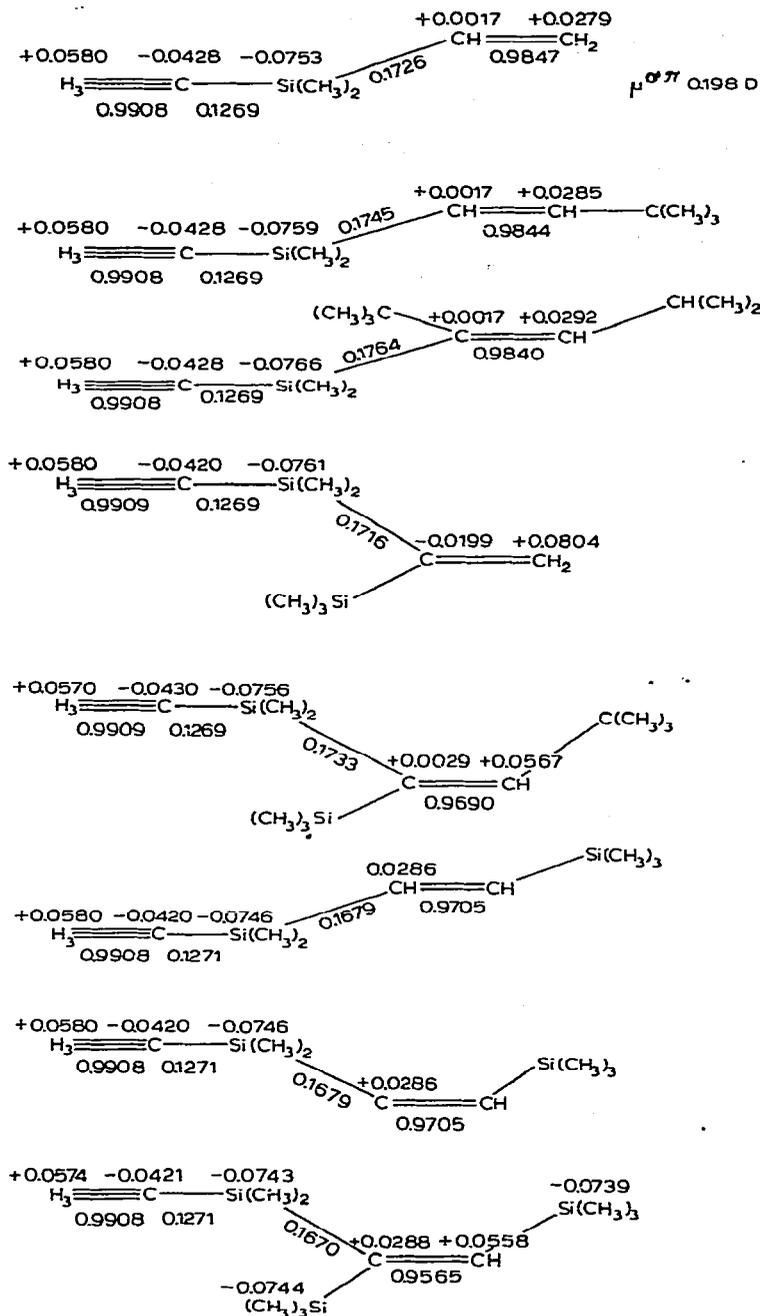
Die Überlappungsintegralwerte wurden mit den Mulliken-Formeln mit Hilfe von Funktions-Tabellen⁴ berechnet.

TABELLE 2

DIE ANFANGS-PARAMETER-WERTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN BEI DEN π -SYSTEM-RECHNUNGEN MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER HYPERKONJUGATION

U_{Si}	- 1.10 eV	$\beta_{\text{SiC(vinyl)}}^0$	- 1.5425 eV	γ_{SiSi}	3.762 eV
$U_{\text{C(vinyl)}}$	- 11.16 eV	$\beta_{\text{SiC(methyl)}}^0$	- 1.5521 eV	$\gamma_{\text{CC(vinyl)}}$	7.3783 eV
$U_{\text{C(methyl)}}$	- 11.19 eV	$\beta_{\text{CH(methyl)}}^0$	- 7.4013 eV	$\gamma_{\text{CC(methyl)}}$	9.71 eV
$U_{\text{H(methyl)}}$	- 10.26 eV			$\gamma_{\text{HH(methyl)}}$	9.33 eV
$\beta_{\text{C=C}}^0$					
XR_3	- 2.9403 eV	$(\text{XR}_3)_2$	- 2.8402 eV	$(\text{XR}_3)_3$	- 2.7401 eV
X = C, Si					

TABELLE 3

 DIE π -PARTIELLE LADUNGSVERTEILUNGEN, UND DIE π -BINDUNGSORDNUNG-WERTE BEI DEN RECHNUNGEN MIT BERÜCKSICHTIGUNG DER HYPERKONJUGATION


Die bei unseren Rechnungen verwendeten Ausgangs-Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Unsere Rechnungen wurden mit unseren, vorhergehend mitgeteilten VSCF-LCAO-MO-PPP- und SCF-LCAO-MO-PPP-CI-Rechenprogrammen an der Razdan-3 Rechenanlage durchgeführt.

ERGEBNISSE

Die π -partiellen Ladungsverteilungswerte sowie die Bindungsordnungswerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die partielle Ladungsverteilung ändert sich ~~einigermaßen, wenn der Einfluss der Hyperkonjugation berücksichtigt wird.~~ Die Elektronendichte am Si-Atom erniedrigt sich von -0.04 auf -0.03 wenn nur das Si-vinyl System berücksichtigt wird¹. Ebenso erniedrigt sich die Si-C-Bindungsordnung. So ändert sich zum Beispiel bei der Verbindung (II) der Wert von 0.20 auf 0.17 . Der berechnete Dipolmomentwert ist bei der Verbindung (II) 0.198 D. Dieser Wert ist zu dem gemessenen Wert 0.229 D näher, als der ohne Hyperkonjugation berechnete Wert¹.

TABELLE 4

DIE BERECHNETEN BINDUNGSABSTÄNDE

Nr.	R_{SiC} ber. (Å)	p_{SiC} ber.	$R_{C=C}$ ber. (Å)	$p_{C=C}$ ber.	ν_{CC} exp. (cm^{-1})
(I) ^a				1.000	1623
(II) ^b	1.858 ^c 1.866 ^d	0.198 0.173	1.341 1.340	0.980 0.984	1592
(III)	1.857 ^c 1.866 ^d	0.201 0.174	1.341 1.340	0.980 0.984	
(IV)	1.856 ^c 1.865 ^d	0.202 0.176	1.341 1.340	0.979 0.983	1645
(V)	1.859 ^c 1.867 ^d	0.193 0.172	1.344 1.343	0.962 0.970	1569
(VI)	1.858 ^c 1.866 ^d	0.196 0.173	1.344 1.343	0.961 0.969	1552
(VII)	1.859 ^c 1.868 ^d	0.193 0.168	1.344 1.343	0.962 0.971	1564
(VIII)	1.860 ^c 1.868 ^d	0.191 0.168	1.344 1.343	0.962 0.971	
(IX)	1.861 ^c 1.862 ^c 1.868 ^d 1.869 ^d	0.187 0.185 0.167 0.163	1.347 1.345	0.945 0.957	1499

^a $R_{C=C}$ exp. 1.337 Å. ^b R_{SiC} exp. 1.853 ± 0.003 Å; $R_{C=C}$ exp. 1.347 ± 0.003 Å. ^c Ergebnisse der Rechnungen mit Berücksichtigung der σ -Polarisation. ^d Ergebnisse der Rechnungen mit Berücksichtigung der Hyperkonjugation.

Die Bindungsabstände wurden mit den bekannten empirischen Formeln aufgrund der berechneten π -Bindungsordnung ermittelt. Der C-C-Abstand wurde mit der Formel von Julg:

$$R_{CC} = 1.527 - 0.19 p_{CC}$$

der Si-C-Abstand mit der Coulson-Formel⁵:

$$R_{\text{SiC}} = 1.945 - \frac{3p}{2p+1} \times 0.205$$

berechnet, wobei die Ausgangs-Bindungsabstände theoretisch ausgewählt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Experimentelle Werte standen uns nur bei der Verbindung (II) zur Verfügung.

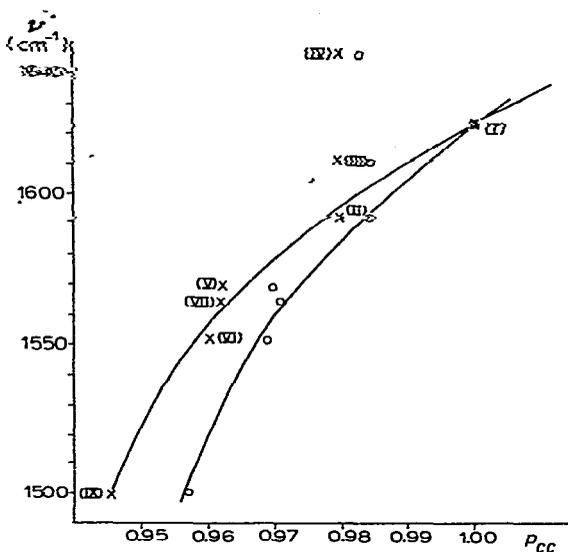


Fig. 2. Korrelation zwischen den C=C-Valenzschwingungs-Frequenzen und den Werten der zu der Bindung gehörigen π -Bindungsordnungen, bei den Rechnungen mit Berücksichtigung (a) der σ -Polarisation (x) und (b) der Hyperkonjugation (O).

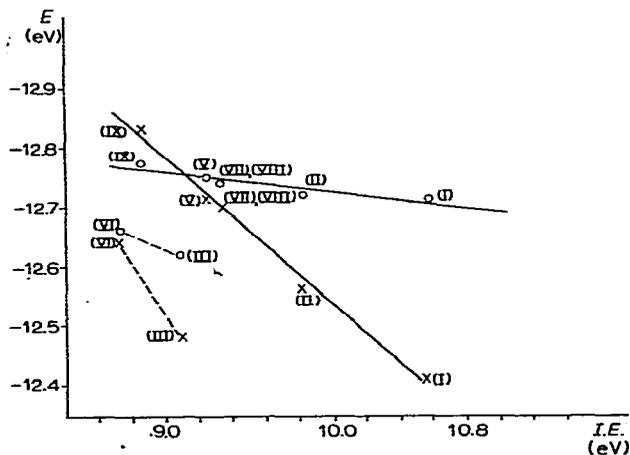


Fig. 3. Korrelation zwischen den ersten besetzten Energie-Niveaus und der experimentellen Ionisationsenergie (a) bei den σ -Polarisations-Rechnungen (x); (b) bei den Hyperkonjugations-Rechnungen (O).

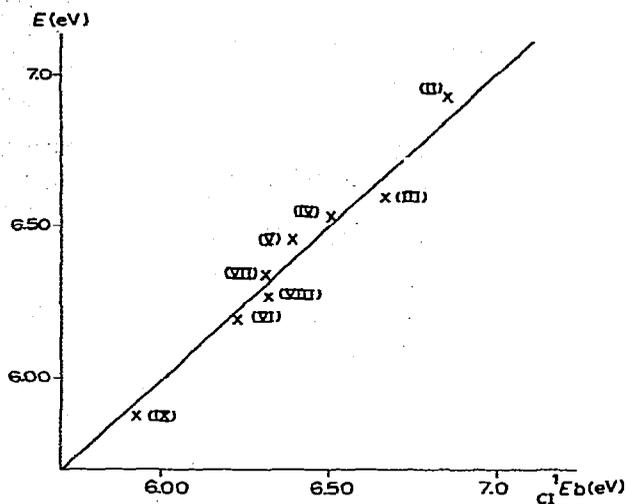


Fig. 4. Korrelation zwischen den berechneten und der experimentellen 1E -Werten.

TABELLE 5

DIE WERTE DER BERECHNETEN KONJUGATIONS-ENERGIEN

Nr.	Bei den σ -Polarisations-rechnungen		Bei den Hyperkonjugations-rechnungen	
	(eV)	(kcal/mol)	(eV)	(kcal/mol)
(II)	0.30	6.916	0.02	0.461
(III)	0.14	3.227	0.18	4.149
(IV)	0.08	1.844	0.36	8.299
(V)	0.60	13.831	0.08	1.844
(VI)	0.46	10.604	0.10	2.305
(VII)	0.58	13.370	0.06	1.383
(VIII)	0.58	13.370	0.06	1.383
(IX)	0.84	19.364	0.14	3.227

TABELLE 6

DIE BERECHNETEN WERTE DER SINGULETT-ENERGIEÜBERGÄNGE UND DER WELLENLÄNGEN DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

Nr.	1E	1E	Δ	λ	λ	Δ
	exp. (eV)	ber. (eV)		exp. (nm)	ber. (nm)	
(I)	7.60	7.60	0.00	163.1	163.1	0.00
(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	6.50	-0.03	189.9	190.8	+0.9
(V)	6.46	6.39	-0.07	191.9	194.0	+2.1
(VI)	6.20	6.22	+0.02	200.0	199.4	-0.6
(VII)	6.34	6.31	-0.03	195.5	196.5	+1.0
(VIII)	6.26	6.31	+0.05	198.0	196.5	-1.5
(IX)	5.88	5.93	+0.05	211.0	209.1	-1.9

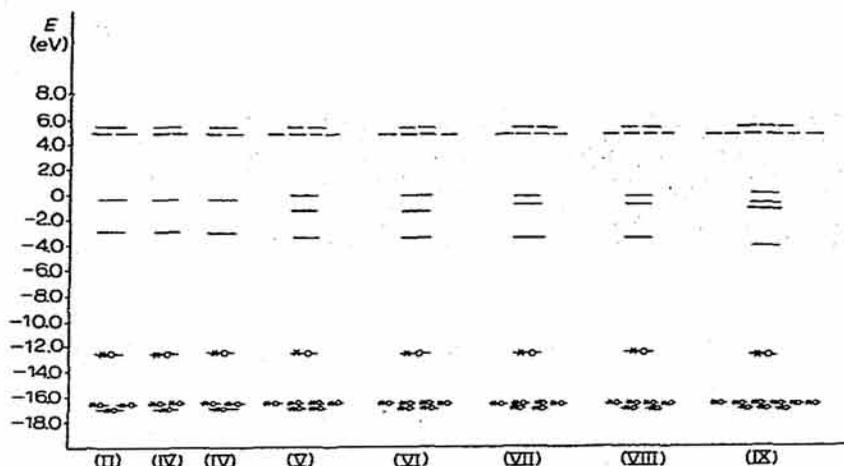


Fig. 5. Die Molekül-Orbital-Energie-Niveaus der Silyl-Äthylen-Verbindungen.

TABELLE 7

DIE BERECHNETEN EIGENWERTE DER SILYL-ÄTHYLEN-VERBINDUNGEN

(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)
-17.0167	-17.160	-17.0154	-17.0205	-17.0200	-17.0351	-17.0341	-17.0464
-16.6913	-16.6907	-16.6902	-17.0011	-17.0008	-17.0266	-17.0247	-17.0302
-16.6913	-16.6907	-16.6902	-16.6853	-16.6851	-16.7077	-16.7067	-17.0135
-12.7209	-12.6238	-12.5305	-16.6853	-16.6851	-16.7076	-16.7062	-16.7226
- 3.0597	- 3.1401	- 3.2189	-16.6852	-16.6848	-16.7019	-16.7016	-16.7115
- 0.5435	- 0.5648	- 0.5839	-16.6850	-16.6846	-16.7017	-16.7001	-16.7005
4.8137	4.8143	4.8148	-12.7467	-12.6595	-12.7433	-12.7442	-16.6993
4.8137	4.8143	4.8148	- 3.5752	- 3.6496	- 3.6478	- 3.6451	-16.6947
5.4189	5.4193	5.4197	- 1.2664	- 1.2665	- 1.0169	- 1.0159	-16.6941
			- 0.1219	- 0.1434	- 0.3421	- 0.3347	-12.7755
			4.8195	4.8197	4.7972	4.7982	- 4.0861
			4.8195	4.8198	4.7972	4.7983	- 1.2914
			4.8196	4.8199	4.8031	4.8034	- 0.9592
			4.8197	4.8200	4.8031	4.8038	- 0.0530
			5.4020	5.4023	5.3972	5.3987	4.7819
			5.4471	5.4472	5.4090	5.4108	4.7930
							4.8040
							4.8051
							4.8101
							4.8102
							5.3877
							5.3886
							5.4342

In der Fig. 2 sind die Korrelation zwischen den symmetrischen Valenzschwingungen und die zur derselben Bindung gehörende, berechnete π -Bindungsordnung angegeben. Sowohl die Rechnungen mit der σ -Polarisation (a), als auch mit der Hyperkonjugation (b) ergaben Kurven mit ähnlichem Verlauf. Die Korrelation kann als gut bezeichnet werden. Abweichungen finden wir nur bei den Verbindungen (III) und (IV), die auch Alkyl-Gruppen enthalten. Diese Abweichung ergibt sich

teilweise aus unseren Berechnungen, die nur Näherungs-Charakter haben, teilweise aus dem Problem der gekoppelten Schwingungssysteme.

In der Fig. 3. ist der Zusammenhang der Energie des höchsten besetzten Orbitals und der experimentellen Ionisierungsenergie nach der Koopman-Theorie angegeben. Auch in diesem Fall wurden die korrelativen Ergebnisse mit der σ -Polarisation (a) und mit der Hyperkonjugation (b) dargestellt. Es ergibt sich eine lineare Korrelation bei den nur Silicium-Atome enthaltenden Verbindungen. Die Verbindungen, die neben Silicium-Atomen auch Alkyl-Gruppen enthalten, zeigen davon eine Abweichung.

Die theoretisch definierbare fiktive Konjugationsenergie wächst mit der Zahl der Silicium-Atome, das bestätigt die Konjugation zwischen dem Silicium-Atom und der Vinyl-Gruppe (Tabelle 5):

$$C\bar{\epsilon} = 2(\epsilon - \epsilon_{\text{Äthylen}})$$

Die Berücksichtigung der Hyperkonjugation und des induktiven Effekts der XR_3 -Gruppen verursachte den grössten Einfluss auf die berechneten Werte der π - π^* -Singulett-Energiewerte im Vergleich zu den Ergebnissen mit der σ -Polarisation (Fig. 4, Tabelle 6).

Die Fig. 4. zeigt, dass die Streuung der berechneten gemessenen Werte um die Gerade mit 45° -Neigungswinkel gleichmässig ist. Die Abweichungsgrenzen der berechneten Werte von den gemessenen sind $\Delta = \pm 0.07$ eV bzw. $\Delta = \pm 2.1$ nm, im Gegensatz zu den σ -Polarisations-Rechnungen, wo diese maximale Abweichung max. $\Delta = \pm 0.21$ eV bzw. $\Delta = -7.4$ nm war. Die berechneten Eigenwerte sind in Tabelle 7 und Fig. 5 zusammengefasst.

LITERATUR

- 1 J. NAGY UND M. T. VÁNDORFFY, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 205.
- 2 D. R. ARMSTRONG UND P. G. PERKINS, *Theor. Chim. Acta*, 5 (1966) 11.
- 3 J. NAGY UND J. RÉFFY, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 573.
- 4 A. KRUGLIJAK UND D. R. WHITMAN, *Tabl. integr. kvantovoj khimii*, Tom. 1, Vychislitelnyj Centr. Akad. Nauk, USSR, Moscow, 1965.
- 5 A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1962, p. 167.
- 6 J. NAGY, M. T. VÁNDORFFY UND I. HORVÁTH, *Period. Polytech., Chem. Eng. Budapest*, im Druck.

J. Organometal. Chem., 31 (1971) 217–226