

„d-Orbital“-Effekte in Silicium-substituierten π -Elektronensystemen

XIV. Pariser-Parr-Pople- und “Extended Hückel”-Rechnungen an isomeren Disilyl- und Dialkyl-Butadienen*

JÜRGEN KRONER und HANS BOCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Eingegangen am 29. Mai 1968

“d-Orbital” Effects in Silicon Substituted π -Electron Systems

XIV. Pariser-Parr-Pople and Extended Hückel Calculations on Isomeric Disilyl- and Dialkyl-Butadienes

Ground and excited states of butadienes with silyl and alkyl substituents in 1/4-, 1/3-, 1/2- and 2/3-position, calculated by the Pariser-Parr-Pople method using the “variable β ”-procedure are compared with the experimental ionization energies, half-wave reduction potentials and $\pi \rightarrow \pi^*$ -transition energies. The inductive effect and the $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ acceptor property of silyl groups can be included by means of an unoccupied p -orbital of low valence state ionization potential. The empirically adapted parameters $U_{\text{Si}} = -0.22$ eV, $\gamma_{\text{SiSi}} = 6.00$ eV, $\gamma_{\text{CSi}} = 4.00$ eV and $\beta_{\text{CSi}} = -1.08$ eV lead to a satisfying reproduction of the experimental data.

Extended Hückel calculations using a basis set of s and p Slater atomic orbitals serve to discuss the inductive effects of silyl groups in the ground state of the isomeric silyl butadienes. The results suggest a considerable raise of the upper σ -level, its energy being comparable with that of the highest occupied π -level.

Nach dem Pariser-Parr-Pople-Verfahren mit β -Variation werden Grund- und Anregungszustände von Butadienen mit Silyl- und Alkyl-Substituenten in 1/4-, 1/3-, 1/2- und 2/3-Stellung berechnet und mit gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien, Halbstufen-Reduktionspotentialen sowie $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien verglichen. Der induktive Effekt und die $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ -Akzeptorfunktion der Silylgruppen lassen sich durch ein unbesetztes p -Orbital geringer Valenzionisierungsenergie simulieren. Mit den empirisch geeichten Parametern $U_{\text{Si}} = -0,22$ eV, $\gamma_{\text{SiSi}} = 6,00$ eV, $\gamma_{\text{CSi}} = 4,00$ eV und $\beta_{\text{CSi}} = -1,08$ eV werden die experimentellen Daten befriedigend reproduziert.

“Extended Hückel”-Rechnungen mit einem Basissatz von s - und p -Slater-Atomorbitalen erlauben, die induktiven Effekte von Silylgruppen im Grundzustand zu diskutieren. Für die isomeren Silylbutadiene wird insbesondere eine beträchtliche Anhebung des obersten σ -Niveaus in den Energiebereich des höchsten besetzten π -Niveaus nahegelegt.

Les états fondamentaux et les états excités des butadiènes substitués par des radicaux alkyles et silyles en 1/4-, 1/3-, 1/2-, et 2/3-, calculés par la méthode de Pariser-Parr-Pople utilisant le procédé “ β variable”, sont comparés avec les énergies d’ionisations expérimentales, les potentiels de réduction polarographiques et les énergies de transition $\pi \rightarrow \pi^*$. L’effet inductif et le pouvoir accepteur $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ des groupes silyles peuvent être introduits au moyen d’une orbitale p vide de potentiel d’ionisation dans l’état de valence faible. Les paramètres empiriquement ajustés $U_{\text{Si}} = -0,22$ eV, $\gamma_{\text{SiSi}} = 6,00$ eV, $\gamma_{\text{CSi}} = 4,00$ eV et $\beta_{\text{CSi}} = -1,08$ eV conduisent à une reproduction satisfaisante des données expérimentales.

Des calculs en méthode de Hückel étendue utilisant une base d’orbitales atomiques de Slater s et p servent à discuter des effets inductifs des groupes silyles dans l’état fondamental des butadiènes substitués isomères. Les résultats suggèrent une considérable élévation du plus haut niveau σ , l’amenant à être comparable au plus haut niveau π occupé.

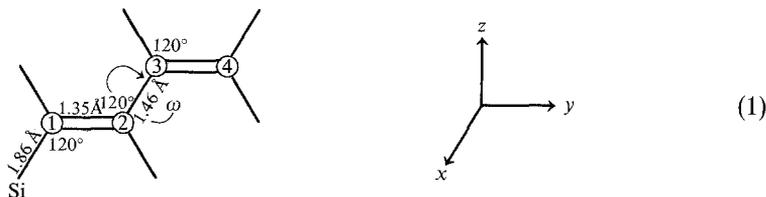
* Vorangegangene Mitteilungen: s. Literaturzitate [4, 5, 6, 7, 8, 16].

1. Einleitung

Die voneinander abweichenden Eigenschaften vergleichbarer Verbindungen von Elementen mit Hauptquantenzahlen $n = 2$ und $n \geq 3$ werden vielfach kritiklos mit sog. „ $p_\pi - d_\pi$ “-Anteilen gedeutet. Die durch derartige Wechselwirkungen zwischen Molekül- und Atomorbitalen geeigneter Symmetrie sowie durch unterschiedliche induktive Substituenteneffekte bedingten Energieänderungen waren mit wenigen Ausnahmen bislang unbekannt, lassen sich jedoch mit Hilfe geeigneter Meßwerte wie vertikaler Ionisierungsenergien [4, 5, 6, 7], Charge-Transfer-Anregungsenergien [7, 8], Halbstufen-Reduktionspotentialen [5, 6, 8] und Elektronenübergängen [5, 6] erfassen. Mit diesen experimentellen Energiegrößen ist zugleich die Möglichkeit gegeben, Parameter in geeigneten Rechenverfahren zu eichen. Als erstes Beispiel für Pariser-Parr-Pople (PPP)-Rechnungen an linearen und cyclischen Silicium-substituierten Kohlenstoff- π -Elektronensystemen [22] seien hier die Ergebnisse für Silyl-Butadiene im Vergleich mit entsprechenden Alkyl-Butadienen diskutiert. Da die energetisch niedrigsten angeregten Zustände meist aus ungemischten Φ_1^{-1} -Konfigurationen hervorgehen, lassen sich die Anregungsenergien der langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit geeigneten Parametern [11, 12] auch im Hückel-MO-Verfahren erfassen. Daran anschließende „Extended-Hückel“-Rechnungen unter Einbeziehung aller Valenzelektronen liefern Informationen über Änderungen der σ -Elektronenstruktur im Grundzustand der Silyl-Butadiene.

2. Rechenverfahren

Im mehrfach explizit beschriebenen Pariser-Parr-Pople-Verfahren [31, 37, 43] werden mit jeweils gleichen Parametern zunächst die SCF-Rechnung für den Grundzustand und daran anschließend die CI-Rechnung für die Wechselwirkung zwischen allen einfach angeregten Singulett- und Triplett-Konfigurationen durchgeführt. Die Anzahl $n \cdot n'$ der Konfigurationen ergibt sich, da die Silylsubstituenten als zusätzliche Zentren eingeführt werden, je nach Substitutionsgrad des Butadien-systems mit $n = 2$ und $n' = 3$ oder 4. Alkyl-Butadiene werden in Anlehnung an Flurry [15] nach einem induktiven Modell als 4-Zentrensysteme behandelt. Für die unbekannte Geometrie der Silyl-Butadiene liefern Messungen an Butadien [36] und Alkylsilanen [9] folgende Daten:



Sterische Wechselwirkungen zwischen den voluminösen Trimethylsilylgruppen werden ausschließlich durch Verdrillung der zentralen C-C-Bindung um den Winkel ω berücksichtigt, und dementsprechend deren β -Wert nach $\beta_\omega = \beta_0 \cos \omega$

reduziert. Die Rumpfpotentiale U_μ , die Einzentren- und Zweizentren-Elektronen-abstoßungsintegrale $\gamma_{\mu\mu}$ und $\gamma_{\mu\nu}$ sowie die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ konnten empirisch abgeschätzt und durch die in 3. beschriebene Parametervariation optimiert werden. Die $\gamma_{\mu\nu}$ -Werte sind wegen der Polarisierungseffekte im σ -Gerüst für Abstände $r_{\mu\nu} > 2 \text{ \AA}$ nach $\gamma_{\mu\nu} = 0,7/r_{\mu\nu}$ [14, 24, 28] reduziert. Das PPP-Rechenprogramm enthält weiterhin einen β -Variationsansatz [14, 29], der die Resonanzintegrale $\beta_{\mu\nu}$ in jedem Iterationsschritt über die Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ korrigiert

$$\beta_{\mu\nu} = -2,0 - 0,6 p_{\mu\nu}, \quad (2)$$

um eine größere Flexibilität gegen Bindungslängenänderungen zu erreichen. Trotzdem empfiehlt sich die Verwendung alternierender $\beta_{C=C}/\beta_{C-C}$ -Werte (8), die einer Eichung am Elektronenspektrum des unsubstituierten Butadiens entstammen. Die γ_{CC} -Werte werden hier im Gegensatz zu gebräuchlichen $\cos^n \omega$ -Korrekturen [25, 42] für alle Verdrillungswinkel ω als konstant angenommen.

Für die Hückel-MO-Rechnungen (HMO) übernahmen wir die optimierten Parameterwerte (3) von Curtis und Allred [11, 12]

$$h_{\text{Si}} = -1,2; \quad k_{\text{CSi}} = 0,45; \quad h_{\text{C(Si)}} = 0,1, \quad (3)$$

und berücksichtigten die Bindungsalternanz durch $k_{C=C} = 1,0$ und $k_{C-C} = 0,7$, sowie Alkylgruppen mit $h_{\text{C(CH}_3\text{)}} = -0,35$ am substituierten Zentrum.

Die „Extended Hückel“-Rechnungen nach Hoffmann [19] gehen von der Linearkombination eines Basissatzes von s - und p -Slater-Atomorbitalen für sämtliche Valenzelektronen mit den folgenden Exponenten [41, 10, 1] aus:

$$\text{H (1s)} = 1,0; \quad \text{C (2s, 2p)} = 1,625; \quad \text{Si (3s, 3p)} = 1,383. \quad (4)$$

d -Orbitale bleiben wie z. T. in [1] unberücksichtigt. Die Rechnungen liefern für die 16 Zentren/34 Elektronen-Systeme der isomeren Disilyl- und Dialkyl-Butadiene die Einelektronen-Wellenfunktionen, zugehörige Energien und Populationswerte [26]. Zur Verringerung des Rechenaufwandes werden Trimethylsilyl- und tert. Butyl-Gruppen vereinfachend als SiH_3 - bzw. CH_3 -Substituenten behandelt und ergänzend zur Butadien-Geometrie (1) folgende Abstände und Winkel [44] übernommen:

$$\begin{aligned} d_{\text{Si-H}} &= 1,48 \text{ \AA}; & d_{\text{C(sp}^3\text{)}-\text{C(sp}^2\text{)}} &= 1,48 \text{ \AA}; & d_{\text{C(sp}^3\text{)}-\text{H}} &= 1,10 \text{ \AA}; \\ \angle (\text{HSiH}) &= \angle (\text{HC(sp}^3\text{)H}) &= 109^\circ 30'. \end{aligned} \quad (5)$$

In die Hamilton-Matrix setzten wir als Diagonalelemente $H_{\mu\mu}$, $H_{\nu\nu}$ die folgenden Valenzionisierungspotentiale [1, 34, 40] ein:

$$\begin{aligned} \text{H (1s)} &= -13,6 \text{ eV}; & \text{C(2s)} &= -21,34 \text{ eV}; & \text{C(2p)} &= -11,54 \text{ eV}; \\ \text{Si(3s)} &= -17,93 \text{ eV}; & \text{Si(3p)} &= -8,99 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Nichtdiagonalelemente $H_{\mu\nu}$ werden nach der Wolfsberg-Helmholz-Beziehung [47]

$$H_{\mu\nu} = 0,5 K (H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}) S_{\mu\nu} \quad (7)$$

mit der vorgegebenen Geometrie über die Überlappungsintegrale $S_{\mu\nu}$ mit $K = 1,75$ [19] berechnet.

3. Wahl der PPP-Parameter

PPP-Parameter für Silicium-substituierte π -Elektronensysteme sind unbekannt. Bislang durchgeführte Rechnungen an Silicium-Verbindungen umfaßten folgende Verfahren: Elektronengasmodell (Vinylpolysilane [2]), Hückel-MO (Silylbiphenyle [11, 12], Silylketone [1], Polysilane [33]), ω -Iteration (Silylketone [1], Silylbenzole [27]), „Extended Hückel“ (Silylketone [1], Silan-Derivate [10]), CNDO/II (Silan-Derivate [10, 13, 20, 38]) sowie PPP- σ (Trisilylamin [32]). Aus diesem Grunde waren abgeschätzte Parameter zunächst an geeigneten Meßdaten zu eichen.

Die Kohlenstoff-Parameter für das unsubstituierte Grundgerüst wurden [14] entnommen und die β -Werte für die verschiedenen CC-Bindungen dem langwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des unsubstituierten Butadiens ($\nu_m = 45900 \text{ cm}^{-1}$ in *n*-Hexan) angepaßt:

$$\begin{aligned} U_C &= -8,72 \text{ eV}; & \gamma_{CC} &= 8,25 \text{ eV}; & \gamma_{CC'} &= 5,20 \text{ eV}; \\ \beta_{C-C} &= -2,52 \text{ eV}; & \beta_{C-C'} &= -1,68 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (8)$$

Für das als Kohlenstoff-Standard verwendete 1/4-Di(tert.butyl)-Butadien benutzten wir ein induktives 4 Zentren-Modell [15] und verringerten zur Anpassung an das Elektronenspektrum die Werte an den substituierten Zentren:

$$U_C = -7,97 \text{ eV}; \quad \gamma_{CC} = 6,80 \text{ eV}. \quad (9)$$

Die Parameter für die Trimethylsilyl-Gruppen ergeben sich durch Vergleich der mit verschiedenen Werten für U_{Si} , γ_{SiSi} , γ_{CSi} und β_{CSi} berechneten Resultate mit dem Elektronenspektrum und der vertikalen Ionisierungsenergie des sterisch ungehinderten (*s-trans*)-1/4-Bis(trimethylsilyl)-Butadiens [39] (Fig. 1).

Die berechnete Anregungsenergie des langwelligen (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$)-Elektronenüberganges von 1/4-Bis(trimethylsilyl)-Butadien ändert sich bei der Parameter-Variation wie folgt (Fig. 1): Absenkung des Silicium-Kernpotentials U_{Si} von +3,28 eV auf -1,72 eV, entsprechend einem erhöhten Valenzionisierungspotential des simulierten unbesetzten Si-Orbitals erniedrigt die Anregungsenergie des langwelligen Überganges um 1,46 eV und verringert die relativen Oszillatorstärken $f_{rel.}$ von 0,77 auf 0,47. Erhöhung des Resonanzintegrals β_{CSi} von -0,60 eV auf -2,40 eV, entsprechend einer verstärkten Wechselwirkung zwischen dem zusätzlichen „Si“-Orbital und dem Butadien- π -System hat erwartungsgemäß ebenfalls eine beträchtliche langwellige Verschiebung von 0,66 eV unter gleichzeitiger Intensitätszunahme von $f_{rel.} = 0,51$ auf $f_{rel.} = 0,98$ zur Folge. Demgegenüber sind die durch Variation des Zweizentren-Elektronenabstoßungsintegrals γ_{CSi} zwischen 3,00 eV und 5,00 eV bedingten Änderungen in Bandenlage und Intensität relativ gering; die durch Variation des Einzentren-Abstoßungsintegrals γ_{SiSi} bedingten erwartungsgemäß vernachlässigbar klein. Die symmetrienerlaubten (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_u$) und die symmetrieverbotenen Übergänge (${}^1A_g \rightarrow {}^1A_g$) im kurzwelligen Teil des Elektronenspektrums werden zumeist gleichsinnig beeinflußt (Fig. 1); zur Parametereichung eignet sich neben der längstwelligen Bande jedoch nur noch die zweite Bande im Vakuum-UV-Bereich bei 54050 cm^{-1} .

Die nach Koopmans Theorem [21] aus den negativen Hartree-Fock-Energien des höchsten besetzten Orbitals berechneten Ionisierungsenergien steigen mit

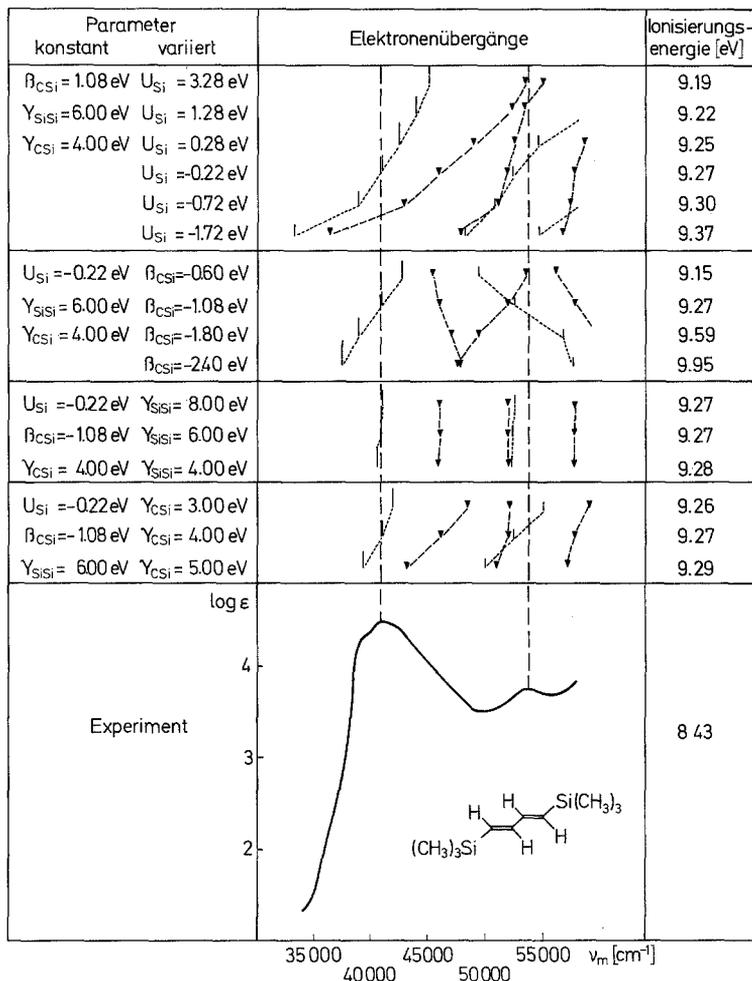


Fig. 1. Vergleich der mit verschiedenen PPP-Parametern berechneten Anregungs- und Ionisierungsenergien für 1/4-Bis(trimethylsilyl)-Butadien mit den experimentellen Daten

zunehmend negativen U_{Si} - sowie β_{CSi} -Werten an und bleiben bei γ_{SiSi} - und γ_{CSi} -Variation weitgehend konstant. Sämtliche berechneten Werte liegen jedoch 0,72 bis 1,52 eV über dem massenspektroskopisch bestimmten experimentellen Wert von 8,43 eV (Fig. 1).

Die Substituenteneffekte von Trimethylsilyl-Gruppen auf das Butadien- π -Elektronensystem lassen sich demnach mit folgendem Parametersatz für das unbesetzte „Si“-Orbital beschreiben:

$$U_{\text{Si}} = -0,22 \text{ eV} ; \quad \gamma_{\text{SiSi}} = 6,00 \text{ eV} ; \quad \gamma_{\text{CSi}} = 4,00 \text{ eV} ; \quad \beta_{\text{CSi}} = -1,08 \text{ eV} . \quad (10)$$

Der empirisch ermittelte U_{Si} -Wert liegt 8,5 eV über dem hier verwendeten Kohlenstoff-Kernpotential $U_{\text{C}} = -8,72 \text{ eV}$. Atomspektraldaten oder Abschätzungen nach anderen Rechenverfahren ergeben für $3d_{\text{Si}}$ -Orbitale Valenzionisierungspotentiale

von $-1,96$ eV bis $-2,11$ eV [27, 30, 38]. Bezogen auf das Valenzionisierungspotential des $2p_{\pi}$ -Kohlenstoffs $V_{SIP_C}(trtrtr\pi) = -11,16$ eV nach Hinze und Jaffe [18] beträgt die Differenz $U_C - U_{Si} \sim 9$ eV, in guter Übereinstimmung mit dem gewählten Parametersatz (8) und (10). Als zusätzlichen Beleg für den ermittelten U_{Si} -Wert lassen sich die näherungsweise berechneten Elektronenaffinitäten $EA_{3d(Si)}$ von $-2,60$ eV [1] und $-1,39$ eV [38] heranziehen.

Die folgenden PPP-Rechnungen zeigen, daß sich – ausgehend von der vorgegebenen Geometrie (1) – mit den Parametern (8), (9) und (10) auch die Eigenschaften weiterer Trimethylsilyl- und tert. Butyl-Butadiene befriedigend erfassen lassen.

4. Vergleich berechneter und experimenteller Daten von Silyl- und Alkyl-Butadienen

Die Resultate der PPP- und HMO-Rechnungen für die Grund- und Anregungszustände von 1/4-, 1/3-, 1/2- und 2/3-Bis(trimethylsilyl)- und Di(tert. butyl)-Butadienen sind im folgenden den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien IE , Halbstufen-Reduktionspotentialen $E_{\frac{1}{2}}^{Red.}$ und Singulett-Anregungsenergien $v_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ gegenübergestellt.

4.1. Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten

Nach Koopmans Theorem [21] lassen sich diese den negativen Hartree-Fock-Energien des höchsten besetzten (Ψ_1) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (Ψ_{-1}) gleichsetzen. Die nach dem PPP-Verfahren berechneten Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten sind in Tab. 1 mit den gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien und Halbstufen-Reduktionspotentialen [6] zusammengefaßt. Die dort angegebenen Verdrehungswinkel ω entstammen einer Anpassung der berechneten an die gemessenen Elektronenspektren [6] (vgl. 4.2); die Methyl-

Tabelle 1. Berechnete Ionisierungsenergien $IE_{ber.}$ (eV) und Elektronenaffinitäten $EA_{ber.}$ (eV) sowie gemessene Ionisierungsenergien $IE_{exp.}$ (eV) und Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{Red.}$ (V) von Silyl- und Alkyl-Butadienen

	Substituenten	ω	$IE_{ber.}$	$IE_{exp.}$	$EA_{ber.}$	$E_{\frac{1}{2}}^{Red.}$
	1/4-SiR ₃ /SiR ₃	0°	9,27	8,43	0,99	-1,80
	1/3-SiR ₃ /SiR ₃	0°	9,23		0,85	
		30°	9,34	8,45	0,80	-1,85
	1/2-SiR ₃ /SiR ₃	0°	9,22		1,01	
		45°	9,46	8,45	0,94	-1,90
	2/3-SiR ₃ /SiR ₃	0°	9,17		0,76	
		55°	9,54	8,65	0,63	-2,13
	1/4-SiR ₃ /CR ₃	0°	9,17	8,26	0,72	-2,09
	1/4-CR ₃ /CR ₃	0°	9,07	8,23	0,08	< -2,40
	1/3-CH ₃ /CH ₃	0°	9,08	—	0,08	< -2,40
	1/3-CR ₃ /CR ₃	30°	9,19	8,22	0,03	< -2,40
	1/2-CH ₃ /CH ₃	0°	9,08	—	0,08	—
	2/3-CH ₃ /CH ₃	0°	9,09	8,54	0,09	-2,18

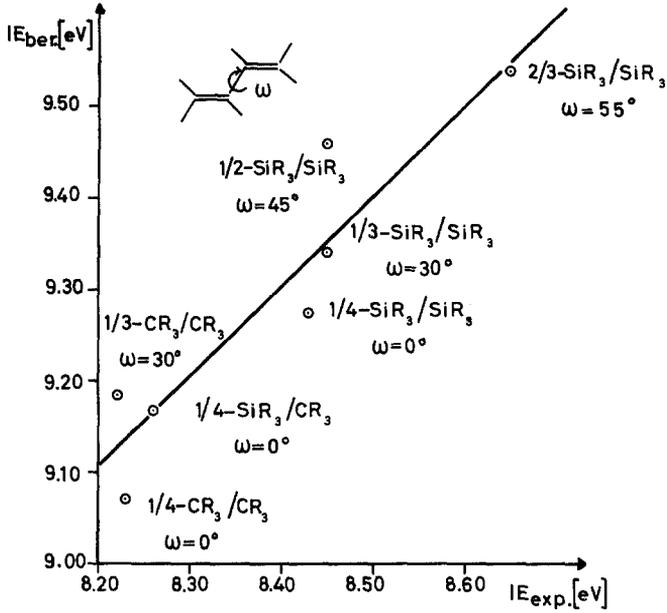


Fig. 2 a

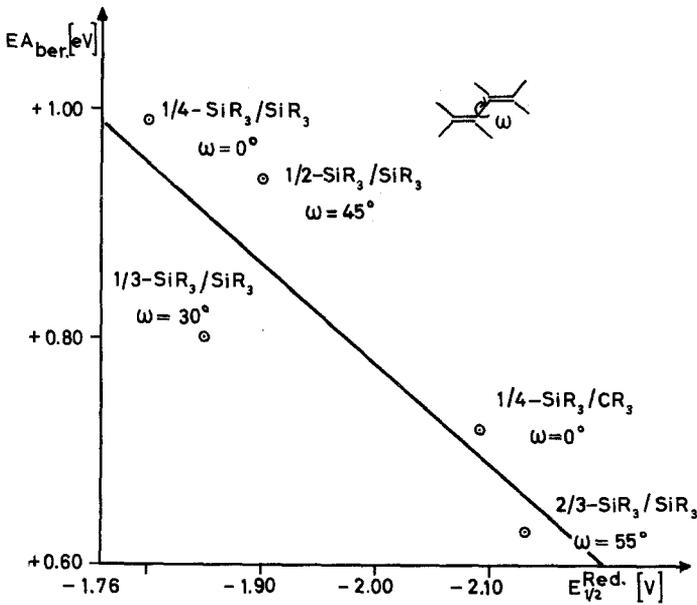


Fig. 2 b

Fig. 2. Korrelationen zwischen gemessenen und berechneten Ionisierungsenergien (a) sowie zwischen berechneten Elektronenaffinitäten und Halbstufen-Reduktionspotentialen (b) für Trimethylsilyl- und tert. Butyl-substituierte Butadiene

Verbindungen sind mit den tert. Butyl-Parametern (9) und wegen der vernachlässigbaren sterischen Wechselwirkungen mit $\omega = 0$ gerechnet (Tab. 1).

Berechnete und gemessene Ionisierungsenergien lassen sich unter den üblichen Annahmen vergleichen (Fig. 2a), daß die massenspektroskopisch bestimmten „vertikalen“ Ionisierungspotentiale näherungsweise „adiabatischen“ $O \rightarrow O$ -Übergängen im Franck-Condon-Schema entsprechen (z. B. Butadien: $IE_{\text{vert.}} = 9,18 \text{ eV}$, $IE_{\text{adiabat.}} = 9,07 \text{ eV}$ [46]), und daß die bei der Ionisierung entstehenden Radikalkationen vergleichbar stabilisiert werden [42, 45]. Für Korrelationen zwischen gemessenen Halbstufen-Reduktionspotentialen und berechneten Elektronenaffinitäten (Fig. 2b) gelten entsprechende Einschränkungen [42].

Wie ersichtlich, wird die Sequenz der Meßdaten durch die berechneten Werte zufriedenstellend wiedergegeben: So weist das planare 1/4-Isomere unter den Bis(trimethylsilyl)-Butadienen die niedrigste Ionisierungsenergie und die größte Elektronenaffinität auf; das infolge sterischer Wechselwirkungen am stärksten verdrillte 2/3-Isomere die größte Ionisierungsenergie und die niedrigste Elektronenaffinität. Die Werte für 1-Trimethylsilyl-4-tert. butyl-Butadien liegen zwischen denen der gleichartig 1/4-disubstituierten Butadiene, was die Wahl zweier verschiedenartiger Modelle für die Bis(trimethylsilyl)- und Di(tert.butyl)-Derivate mit 6 bzw. 4 Zentren rechtfertigt. Die Ursache dafür, daß die Absolutwerte der Ionisierungsenergien um 0,8 bis 1,0 eV zu hoch berechnet werden, dürfte nur zum Teil in den spektroskopisch geeichten Parametern zu suchen sein: Erst bei Bezug auf den Referenzwert $U_C = -8,72 \text{ eV}$ werden die in den π -Modellen offenbar unzureichend berücksichtigten σ -Donatoreffekte der Substituenten deutlich. Darüber hinaus liefern „Extended Hückel“-Rechnungen (5.) mit einem s/p -Basisatz für Silyl-Butadiene (SiR_3 mit $\text{R} = \text{H}$) als oberstes besetztes Niveau einen σ -Term.

4.2. Elektronenspektren

Die Berechnung der elektronischen Anregungsenergien und der relativen Oszillatorstärken wird durch Verdrillungseffekte erschwert, die auf sterische Wechselwirkungen der voluminösen Substituentengruppen mit den jeweils γ -ständigen Butadien-Wasserstoffen beruhen (Fig. 3).

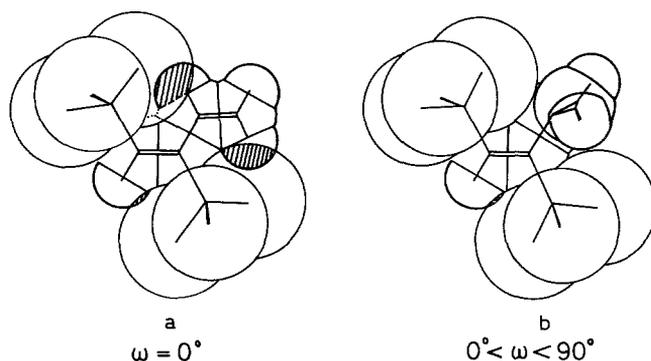


Fig. 3. Stuart-Briegleb-Kalottenmodelle für 1/2-Bis(trimethylsilyl)-Butadien mit $\omega = 0^\circ$ (a) und $0^\circ < \omega < 90^\circ$ (b). (Wirkungsradius der CH_3 -Gruppen $r_{\text{CH}_3} = 2 \text{ \AA}$)

Tabelle 2. Anregungsenergien [cm^{-1}] und relative Oszillatorstärken für die beiden ersten Elektronenübergänge von 2/3-Bis(trimethylsilyl)-Butadien in Funktion des Verdrillungswinkels ω (experimenteller Wert der ersten Bande $\nu_m = 44650 \text{ cm}^{-1}/f = 0,11$)

ω	0°	30°	45°	60°	70°
$\nu_m/f_{\text{rel.}}$	41 750/0,23	42 700/0,25	43 750/0,24	45 000/0,22	45 750/0,20
$\nu_m/f_{\text{rel.}}$	42 850/0,31	43 750/0,28	44 800/0,26	46 100/0,26	47 050/0,28

Die stärkste Verdrillung bewirken offensichtlich $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppen an den Zentren 2 oder 3 des Butadiengerüsts; der Verdrillungswinkel ω erreicht demzufolge im 2/3-Bis(trimethylsilyl)-Derivat den größten Betrag. Rechnungen in Funktion des Verdrillungswinkels ergeben als wahrscheinlichsten Wert $\omega \sim 55^\circ$ (Tab. 2 und Fig. 4).

Analoge Berechnungen ergeben für die 1/3- und 1/2-Isomeren in Übereinstimmung mit Abschätzungen an Kalottenmodellen Verdrillungswinkel $\omega^{1/3} \sim 30^\circ$ und $\omega^{1/2} \sim 45^\circ$. Die damit berechneten Anregungsenergien im Bereich 40000 bis

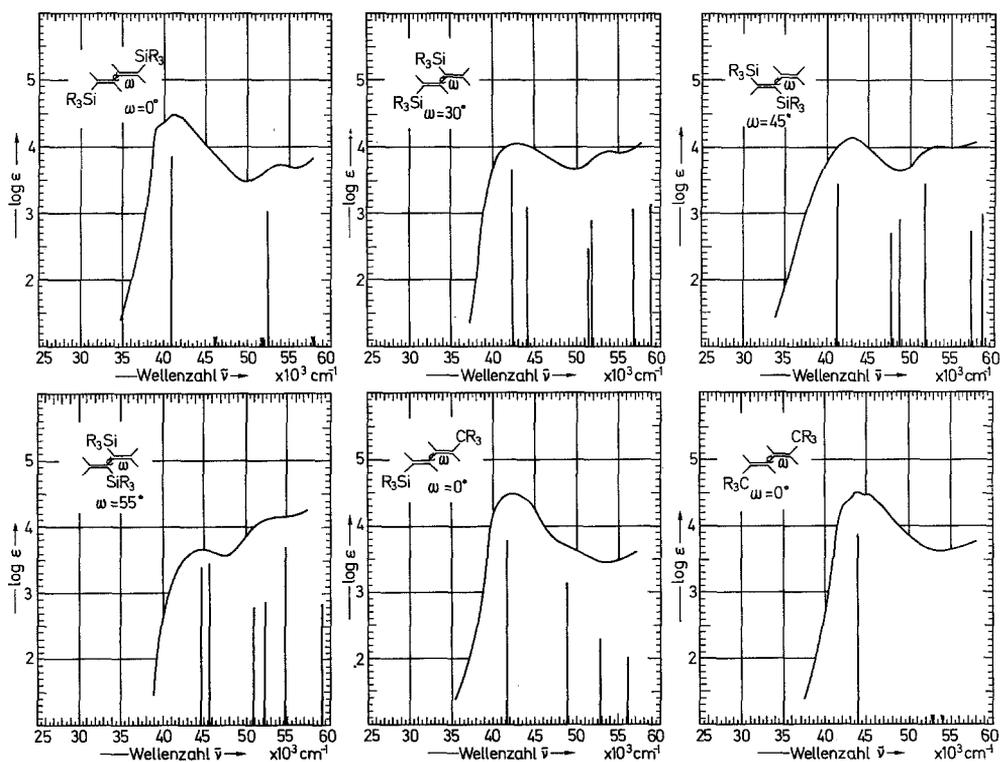


Fig. 4. Berechnete und in *n*-Hexan gemessene Elektronenspektren der 1/4-, 1/3-, 1/2- und 2/3-Bis(trimethylsilyl)-Butadiene sowie von 1-Trimethylsilyl-4-tert.butyl- und 1/4-Di(tert.butyl)-Butadien ($f_{\text{ber.}} \cdot 10^4$)

Tabelle 3. Berechnete und gemessene Singulett-Anregungsenergien [cm^{-1}] und Oszillatorstärken f der isomeren Disilyl- und Dialkyl-Butadiene

	ω	Elektronenübergänge berechnet			Elektronenübergänge gemessen					
		$\Delta E^{\pi \rightarrow \pi^*}$ [cm^{-1}]	$f_{\text{rel.}}$	$\Phi_J^{-K \ a}$	$\nu_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ [cm^{-1}]	$f_{\text{rel.}}$				
1/4-SiR ₃ /SiR ₃	0°	40875	0,67	-0,983 Φ_1^{-1}		40810	0,74			
		46153	0,00	0,939 Φ_1^{-2}						
		51869	0,00	0,889 Φ_2^{-1}						
		52405	0,11	0,890 Φ_1^{-3}	-0,451 Φ_2^{-2}			54050	(5750)	
		57792	0,00	-0,915 Φ_1^{-4}	-0,335 Φ_2^{-3}					
		63050	0,23	0,807 Φ_2^{-2}	+0,437 Φ_1^{-3}					+0,374 Φ_2^{-4}
		68950	0,00	0,884 Φ_2^{-3}						
		72375	0,19	-0,924 Φ_2^{-4}	+0,342 Φ_2^{-2}					
1/3-SiR ₃ /SiR ₃	30°	42285	0,45	-0,974 Φ_1^{-1}		42550	0,35			
		44140	0,12	0,947 Φ_1^{-2}						
		51377	0,03	-0,923 Φ_2^{-1}						
		51739	0,08	-0,872 Φ_1^{-3}	-0,464 Φ_2^{-2}			54050	(8800)	
		56792	0,12	-0,671 Φ_1^{-4}	+0,637 Φ_2^{-2}					-0,328 Φ_1^{-3}
		58963	0,13	0,679 Φ_1^{-4}	+0,487 Φ_2^{-2}					
		65570	0,11	0,766 Φ_2^{-3}	+0,464 Φ_2^{-4}					
		70508	0,14	0,872 Φ_2^{-4}	-0,335 Φ_2^{-3}					
1/2-SiR ₃ /SiR ₃	45°	41237	0,29	0,990 Φ_1^{-1}		43010	0,36			
		47731	0,05	0,927 Φ_1^{-2}						
		48791	0,08	0,928 Φ_2^{-1}						
		51806	0,29	0,907 Φ_1^{-3}				52900	(10100)	
		57430	0,05	0,827 Φ_2^{-2}	+0,471 Φ_1^{-4}					
		58661	0,10	0,739 Φ_1^{-4}	-0,613 Φ_2^{-3}					-0,409 Φ_1^{-4}
		60233	0,12	-0,703 Φ_2^{-3}	+0,431 Φ_2^{-2}					
		67467	0,20	0,977 Φ_2^{-4}						
2/3-SiR ₃ /SiR ₃	55°	44627	0,24	-0,741 Φ_1^{-1}	+0,645 Φ_1^{-2}	44640	0,11			
		45650	0,26	0,733 Φ_1^{-2}	+0,666 Φ_1^{-1}					
		50846	0,06	-0,921 Φ_2^{-1}						
		52130	0,07	-0,731 Φ_2^{-2}	+0,611 Φ_1^{-3}			52630	(13300)	
		54804	0,50	0,771 Φ_1^{-3}	+0,627 Φ_2^{-2}					
		59127	0,07	-0,971 Φ_1^{-4}						
		61339	0,06	-0,974 Φ_2^{-3}						
		65363	0,25	0,993 Φ_2^{-4}						
1/4-SiR ₃ /CR ₃	0°	41642	0,62	-0,980 Φ_1^{-1}		42100	0,65			
		48861	0,13	0,881 Φ_1^{-2}	+0,431 Φ_2^{-1}					
		52806	0,02	-0,785 Φ_2^{-1}	+0,413 Φ_1^{-3}			-0,362 Φ_2^{-2}		
		56058	0,01	-0,850 Φ_1^{-3}	-0,437 Φ_2^{-2}					
		64437	0,19	0,716 Φ_2^{-2}	+0,470 Φ_2^{-3}			-0,345 Φ_2^{-1}		
		70932	0,17	0,879 Φ_2^{-3}	-0,383 Φ_2^{-2}					
1/4-CR ₃ /CR ₃	0°	43942	0,76	-1,000 Φ_1^{-1}		43860	0,79			
		52948	0,00	-0,728 Φ_1^{-2}	+0,685 Φ_2^{-1}					
		54024	0,00	0,728 Φ_2^{-1}	+0,685 Φ_1^{-2}					
		67125	0,31	-1,000 Φ_2^{-2}						
1/3-CH ₃ /CH ₃	0°	44564	0,77	-0,999 Φ_1^{-1}		43860	(22400)			
		52959	0,00	-0,707 Φ_2^{-1}	-0,705 Φ_1^{-2}					
		54023	0,00	0,708 Φ_1^{-2}	-0,706 Φ_2^{-1}					
		66494	0,31	1,000 Φ_2^{-2}						

Tabelle 3 (Fortsetzung)

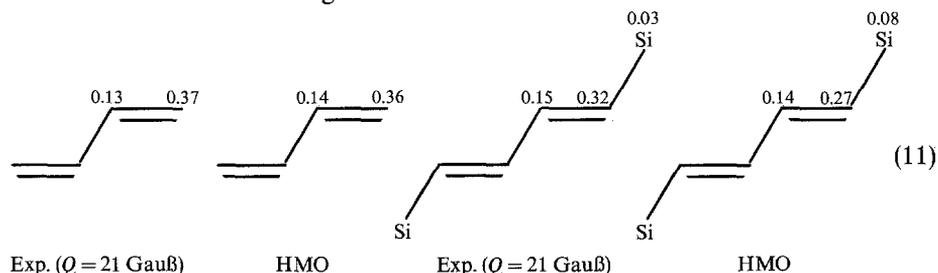
	ω	Elektronenübergänge berechnet				Elektronenübergänge gemessen	
		$\Delta E^{\pi \rightarrow \pi^*}$ [cm ⁻¹]	$f_{\text{rel.}}$	$\Phi_J^{-K a}$		$\nu_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ [cm ⁻¹]	$f_{\text{rel.}}$ (e)
1/2-CH ₃ /CH ₃	0°	44 121	0,74	0,974 Φ_1^{-1}		—	—
		53 111	0,02	0,717 Φ_1^{-2}	-0,643 Φ_2^{-1}		
		54 026	0,00	-0,741 Φ_2^{-1}	-0,671 Φ_1^{-2}		
		66 782	0,32	0,989 Φ_2^{-2}			
2/3-CH ₃ /CH ₃	0°	45 234	0,78	1,000 Φ_1^{-1}		44 050	0,52
		52 948	0,00	0,728 Φ_2^{-1}	-0,685 Φ_2^{-2}		
		54 024	0,00	0,728 Φ_1^{-2}	+0,685 Φ_2^{-1}		
		65 834	0,31	1,000 Φ_2^{-2}			

^a Nur bei einer Konfigurationsbeteiligung > 10% aufgeführt.

70000 cm⁻¹ sowie die zugehörigen relativen Oszillatorstärken sind in Tab. 3 zusammengestellt und in Fig. 4 in die Elektronenspektren eingezeichnet.

Ein Vergleich der Werte aus Tab. 3 und die Fig. 4 belegen, daß sich mit dem an 1/4-Bis(trimethylsilyl)- und 1/4-Di(tert.butyl)-Butadien geeichten Parametersatz (8) bis (10) und den angegebenen Verdrillungswinkeln ω die Elektronenübergänge der restlichen Isomeren ebenfalls befriedigend reproduzieren lassen. Dies gilt auch für die Oszillatorstärken der unterschiedlich verdrillten Verbindungen, deren experimentelle f -Werte (0,11–0,74) stark differieren. Die nicht beobachteten, langwelligen Triplett-Übergänge sollten nach PPP-Rechnungen im Bereich ~ 25000 – 29000 cm⁻¹ liegen. Tabelle 3 zeigt ferner, daß den langwelligen intensiven Übergängen – mit Ausnahme des stark verdrillten 2/3-Isomeren – jeweils Zustände aus weitgehend ungemischten Φ_1^{-1} -Konfigurationen entsprechen (vgl. Tab. 3). Die ersten Anregungsenergien lassen sich demzufolge schon in einem Einelektronen-Hückel-MO-Modell mit dem Parametersatz (3) erfassen (Fig. 5). Die Regressionsgerade ergibt einen mittleren Umrechnungsfaktor $\beta_0 = 34840$ cm⁻¹.

Mit dem Hückel-MO-Verfahren ($k_{C-C} = 1$) lassen sich auch die gemessenen π -Spinpopulationen im Radikalanion des 1/4-Bis(trimethylsilyl)-Butadiens [16] näherungsweise reproduzieren, welche eine Delokalisation $\text{Si} \leftarrow \text{C}_\pi$ im untersten unbesetzten Molekülorbital belegen und damit das hier verwendete 6 Zentren-Modell weiterhin rechtfertigen:



Zur Interpretation der Elektronenspektren liefern die PPP-Rechnungen (Tab. 3 und Fig. 4) zusätzlich folgende Argumente: In den planaren 1/4-Disilyl- und

1/4-Dialkyl-Butadienen (C_{2h}) muß die Feinstruktur der langwelligen Bande durch Schwingungsübergänge bedingt sein, von denen sich die ersten vier des 1/4-Disilyl-Derivates mit $\Delta\nu \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ durch Gauß-Kurvenanalyse extrahieren lassen ($\nu_m^{o \rightarrow o} = 39200 \text{ cm}^{-1}$). Mit zunehmendem Verdrehungswinkel ω verschwindet die Schwingungsfeinstruktur und die in C_{2h} symmetrieverbotenen kurzwelligeren

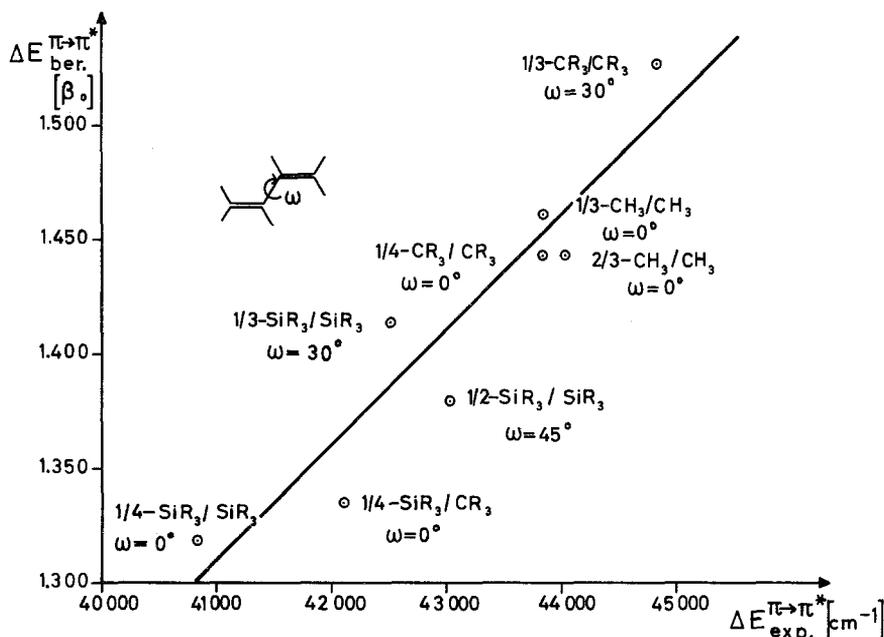


Fig. 5. Korrelation der beobachteten und nach dem Hückel-MO-Modell berechneten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien der isomeren Silyl- und Alkyl-Butadiene

Übergänge gewinnen an Intensität. Gleichzeitig wandert – während die Extinktion der ersten Bande abnimmt – die zweite Bande unter Intensitätszunahme langwellig ($1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3$). Im 1/2-Disilyl-Derivat liegt letztere ($\nu_m = 52900 \text{ cm}^{-1}$) bereits im Bereich des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges von trans-1/2-Bis(trimethylsilyl)-Äthylen ($\nu_m = 51200 \text{ cm}^{-1}$ [5]). Im Elektronenspektrum dieses Silicium-substituierten π -Systems findet sich bei 44500 cm^{-1} zusätzlich eine schwache Vorbande, die vermutlich einem $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist [23, 3, 17, 35].

5. “Extended Hückel”-Rechnungen zur σ -Elektronenstruktur

Folgende weitere Beobachtungen stimulierten die „Extended Hückel“-Rechnungen an den isomeren Bis(trimethylsilyl)-Butadienen:

1. Im Tris(trimethylsilyl)-Äthylen liegt die “olefin mystery band” bei 35700 cm^{-1} [5], d. h. gegenüber Tetramethyl-Äthylen [35] 1,2 eV langwellig verschoben.

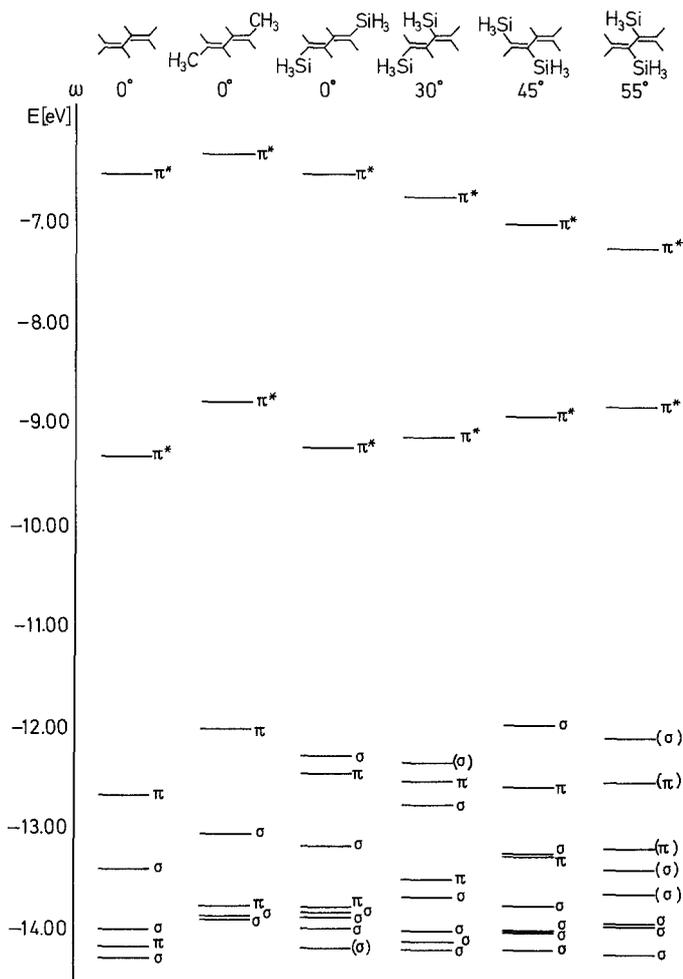


Fig. 6. σ/π -Energieniveau-Schemata der obersten besetzten und untersten unbesetzten Molekülorbitale von Butadien, 1/4-Dimethyl- sowie 1/4-, 1/3-, 1/2- und 2/3-Disilyl-Butadien

2. Die von anderen Silicium-substituierten π -Elektronensystemen abweichende Ionisierungsenergie des Trimethylsilyl-Acetylen ($IE = 10,34$ eV) ist größer als die des Tetramethylsilans ($IE = 9,98$ eV) und läßt vermuten, daß hier das oberste besetzte Energieniveau ein σ -Term ist [7].

Die „Extended Hückel“-Rechnungen mit einem s/p -Basissatz und den Parametern (4) bis (6) ergeben für die als Modelle gewählten Butadiene mit CH_3 - und SiH_3 -Substituenten die in Fig. 6 zusammengestellten Energieniveau-Schemata der inneren Molekülorbitale.

Das Resultat der mit Literatur-Parametern [1] durchgeführten Berechnungen läßt sich wie folgt zusammenfassen: Im Gegensatz zu 1/4-Dimethyl-Butadien sollte in allen SiH_3 -substituierten Derivaten das oberste Niveau ein σ -Term sein. Für die danach zu erwartenden langwelligen $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Übergänge liefern die Elektro-

nenspektren der Bis(trimethylsilyl)-Butadiene (Fig. 4) zwar keinen direkten Anhaltspunkt, doch könnten diese bei geringer Intensität durch die intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge verdeckt werden. Die σ^* -Niveaus liegen außerhalb der Energieskala von Fig. 6.

Abschließend sei das PPP- π -Modell, in dem das Silicium durch ein zusätzliches und unbesetztes Akzeptororbital geringer Valenzionisierungsenergie simuliert

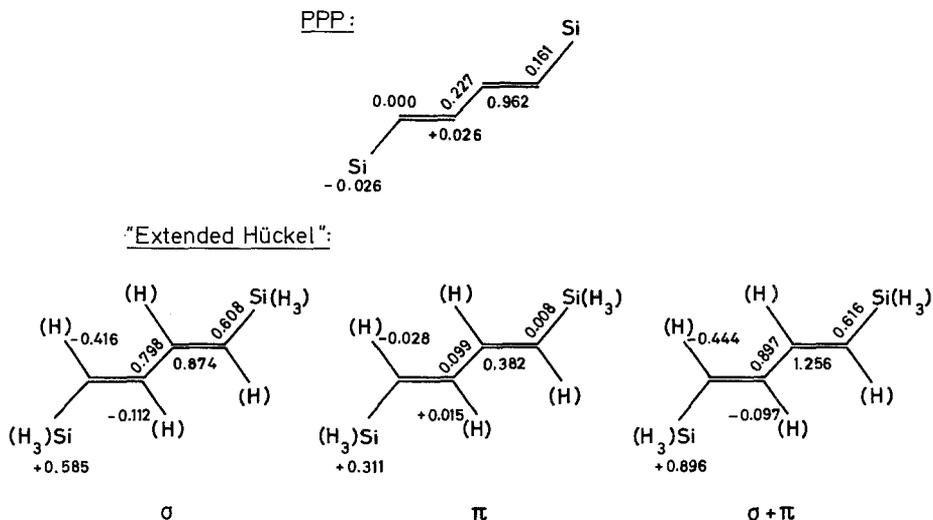


Fig. 7. PPP- und σ/π -"Extended Hückel"-Moleküldiagramme mit Überschussladungen und Bindungspopulationen [26] für 1/4-Disilyl-Butadien im Grundzustand

wird, anhand der Moleküldiagramme (Fig. 7) mit dem „Extended Hückel“- σ/π -Modell verglichen, das insbesondere die σ -Donatorwirkung betont. In letzterem wirkt das Silicium – wenn höhere unbesetzte Atomorbitale ($3d$, $4p$) mit π -Symmetrie unberücksichtigt bleiben – jedoch als zu schwacher π -Akzeptor.

Die Verwendung der beiden sich ergänzenden Modelle gibt die verschiedenartigen Aspekte der Wechselwirkung von Silyl-Gruppen mit dem Butadien-Chromophor wieder und liefert auch für andere Silicium-substituierte π -Elektronensysteme eine befriedigende Interpretation der verfügbaren Meßwerte [22].

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Untersuchungen im Rahmen des Schwerpunktprogrammes „Theoretische Chemie“. Das PPP-Rechenprogramm stellte freundlicherweise Herr Dr. G. Hohlneicher (Technische Hochschule München), das "Extended Hückel"-Programm der Quantum Chemistry Program Exchange (Bloomington/Indiana) zur Verfügung. Die Rechnungen wurden an der Telefunken TR 4 des Leibniz-Rechenzentrums (München) sowie an der IBM 7090 des Instituts für Plasmaphysik (München/Garching) durchgeführt.

Literatur

1. Agolini, F., S. Klemenko, I. G. Csizmadia, and K. Yates: *Spectrochim. Acta* **24** A, 169 (1968).
2. Armstrong, D. R., and P. G. Perkins: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 69 (1966).
3. Berry, R. S.: *J. chem. Physics* **38**, 1934 (1963).

4. Bock, H., u. H. Seidl: *Angew. Chem.* **79**, 1106 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 1085 (1967).
5. — — *J. Organometal. Chem.* **13**, 87 (1968).
6. — — *J. Amer. chem. Soc.* (im Druck) und *J. chem. Soc. (London)* (im Druck).
7. — — u. M. Fochler: *Chem. Ber.* **101**, 2815 (1968).
8. —, u. H. Alt: *Angew. Chem.* **79**, 932, 934 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 941, 943 (1967); *Chem. Comm.* **1967**, 1299.
9. Bond, A. C., and L. O. Brockway: *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3312 (1954).
10. Cowley, A. H., W. D. White, and S. L. Manatt: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6433 (1967).
11. Curtis, M. D., and A. L. Allred: *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2554 (1965).
12. — R. K. Lee, and A. L. Allred: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5150 (1967).
13. Ditchfield, R., M. A. Jensen, and J. N. Murrell: *J. chem. Soc. (London) A* **1967**, 1674.
14. Dörr, F., G. Hohlneicher u. S. Schneider: *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **70**, 803 (1966).
15. Flurry, R. L.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 96 (1967).
16. Gerson, F., J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl: *Helv. chim. Acta* **51**, 707 (1968).
17. Hart, R. R., and M. B. Robin: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 375 (1965).
18. Hinze, J., and H. H. Jaffé: *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 540 (1962).
19. Hoffmann, R.: *J. chem. Physics* **39**, 1397 (1963).
20. Jensen, M. A.: *J. Organometal. Chem.* **11**, 423 (1968).
21. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1933).
22. Kroner, J.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
23. —, u. H. Bock: Veröffentlichung in Vorbereitung.
24. Kuhn, H.: *Tetrahedron (London) Suppl.* **2**, **19**, 389 (1963).
25. Lindner, P., and O. Martensson: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **7**, 150 (1967).
26. Mulliken, R. S.: *J. chem. Physics* **23**, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).
27. Nagy, J., J. Réffy, A. Kuzsman-Borbély, and K. Pálóssy-Becker: *J. Organometal. Chem.* **7**, 393 (1967).
28. Nishimoto, K.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 74 (1966).
29. —, and L. S. Forster: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **3**, 407 (1965); **4**, 155 (1966); *J. phys. Chem.* **71**, 409 (1967).
30. Palmieri, P., and C. Zauli: *J. chem. Soc. (London) A* **1967**, 813.
31. Parr, R. G.: *The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*. New York: Benjamin 1963.
32. Perkins, P. G.: *Chem. Comm.* **1967**, 268.
33. Pitt, C. G., L. L. Jones, and B. G. Ramsey: *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5471 (1967).
34. Pritchard, H. O., and H. A. Skinner: *Chem. Reviews* **55**, 745 (1955).
35. Robin, M. B., R. R. Hart, and N. A. Kuebler: *J. chem. Physics* **44**, 1803 (1966).
36. Schomaker, V., and L. Pauling: *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1769 (1939).
37. Salem, L.: *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. New York: Benjamin 1966.
38. Santry, D. P., and G. A. Segal: *J. chem. Physics* **47**, 158 (1967).
39. Seidl, H.: Dissertation Universität München, 1968.
40. Skinner, H. A., and H. O. Pritchard: *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1254 (1953).
41. Slater, J. C.: *Phys. Reviews* **36**, 57 (1930); vgl. C. A. Coulson: *Valence*, S. 39. London: Oxford University Press 1961.
42. Streitwieser, A.: *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*. New York: Wiley 1961.
43. Suzuki, H.: *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*. New York: Academic Press 1967.
44. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. Special Publications No. 11 and 18. London: Chemical Society 1958/1965.
45. Wagnière, G.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **9**, 312 (1968).
46. Watanabe, K.: *J. chem. Physics* **26**, 542 (1957); vgl. auch M. I. Al-Joboury and D. W. Turner: *J. chem. Soc. (London)* **1964**, 4434; sowie J. Collin and F. P. Lossing: *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5848 (1957).
47. Wolfsberg, M., and L. Helmholz: *J. chem. Physics* **20**, 837 (1952).

Dr. Jürgen Kroner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1