

Relationes

Zur Deutung des Einflusses von Siliziumsubstituenten auf das Spektrum konjugierter Kohlenwasserstoffe

E. ZEECK

Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie, Technische Universität Berlin

Eingegangen am 12. Mai 1969

Interpretation of the Effect of Silyl Substituents on the Electronic Spectra of Conjugated Hydrocarbons

All-electron SCF MO LCAO computations for vinyl silane and propene with Gaussian functions showed that silicon *d*-functions are unimportant for building up the ground state wave function for the silicon compound. These *d*-functions participate in building up the first excited orbital of vinyl silane, but their influence cannot fully explain the observed differences in the spectra of vinyl silane and propene. The calculations showed hyperconjugation to be an important factor in these molecules and in part responsible for the observed spectral effects.

Zur theoretischen Deutung der durch Siliziumsubstituenten hervorgerufenen bathochromen Verschiebungen im Elektronenspektrum konjugierter Kohlenwasserstoffe [1] wie zahlreicher anderer organischer Chromophore [2] gibt es unterschiedliche Ansätze und Vermutungen. Insbesondere wird im Rahmen des MO-LCAO-Bildes die Wechselwirkung der unbesetzten 3*d*-Funktionen des Siliziums mit dem π -Bindungssystem des organischen Chromophors diskutiert. Dabei bestehen unterschiedliche Auffassungen darüber, ob diese 3*d*-Funktionen bereits im Grundzustand des Moleküls an der Bindung beteiligt sind [3, 4] oder ausschließlich im angeregten Zustand [2]. Andere Autoren halten diese 3*d*-Funktionen überhaupt für unwesentlich für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in derartigen Molekülen [5], ohne jedoch ausdrücklich auf angeregte Molekülzustände einzugehen, wie es hier zur Deutung von Effekten im Spektrum erforderlich ist.

Für den Fall der Beteiligung dieser Funktionen wird stets die Ausbildung von d_{π} - p_{π} -Bindungen für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht. Um eine Beteiligung im Grundzustand energetisch zu rechtfertigen, wird angenommen, daß die *d*-Funktionen im Molekül gegenüber den *d*-Funktionen des freien Atoms kontrahiert sind [6].

Eine Entscheidung über die zutreffende Beschreibung der Verhältnisse im Rahmen des MO-LCAO-Bildes ist jedoch nur durch eine vollständig und ohne Verwendung empirisch geeichter Hilfsparameter durchgeführte Rechnung (*ab initio* Rechnung) möglich. Eine derartige Rechnung wurde für das $\text{SiH}_3\text{-CH=CH}_2$ -Molekül mit dem Programm IBMOL [7] mit einer Basis von 67 Gaußfunktionen durchgeführt. Dabei wurde für die inneren Elektronenschalen und das σ -Gerüst der Vinylgruppe ein Satz von Basisfunktionen verwendet, der von Clementi u.

Mitarb. für Rechnungen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit dem gleichen Programm benutzt wurde [8, 9]. Für das Siliziumatom wurde ein von Clementi und Raimondi angegebener Minimalbasissatz von Slaterfunktionen [10] durch einen Satz von Gaußfunktionen nach Huzinaga [11] approximiert. Die Kohlenstoff- p_z -Funktionen (die z -Achse des zugrunde gelegten Koordinatensystems steht senkrecht auf der Ebene der Vinylgruppe, die x -Achse geht durch die Si-C-Verbindungsline) werden durch je drei Gaußfunktionen dargestellt, deren Exponenten mit den von Clementi verwendeten (s. o.) übereinstimmen, deren Linearkombinationskoeffizienten aber erst im Rahmen der Molekülberechnung bestimmt werden. Von den d -Funktionen des Siliziums kommen für eine Wechselwirkung mit dem π -Elektronensystem der Vinylgruppe vor allem d_{xz} -Funktionen (bei der angegebenen Wahl des Koordinatensystems) in Frage. Es wurden d_{xz} -Funktionen mit den Exponenten 0,06, 0,15, 1,0 und 6,5 verwendet, von denen jedoch nur die Funktionen mit den Exponenten 0,06 und 0,15 nennenswertes Gewicht erhielten. Bindungslängen und Bindungswinkel wurden nicht variiert, sondern experimentelle Daten zugrunde gelegt. Zur Lage der H-Atome der SiH_3 -Gruppe wurde angenommen, daß die Konformation des $\text{SiH}_3\text{-CH=CH}_2$ -Moleküls der Konformation des $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ -Moleküls entspricht [12]. Das Molekül hat C_s -Symmetrie.

Die Rechnungen ergaben folgendes Bild:

Im Grundzustand des Moleküls beteiligen sich die d -Funktionen des Siliziums praktisch nicht an der π -Bindung.

Das oberste besetzte Molekülorbital ist ein π -Orbital (vgl. dagegen [13]).

In dem ersten virtuellen Molekülorbital, einem π^* -Orbital, beträgt der Anteil der d -Funktionen bei der Besetzung dieses Orbitals mit Elektronen etwa 6% der Gesamtbesetzung und rund 15% der Besetzung einer p_z -Funktion der Vinylgruppe, wie die Durchführung einer Mullikenschen Populationsanalyse ergibt.

Der Vergleich von Rechnungen, die mit und ohne Beteiligung der d -Funktionen durchgeführt wurden, sowie vergleichende Berechnungen des Propylenmoleküls zeigen, daß die unterschiedliche Beteiligung der d -Funktionen des Siliziums im Grundzustand und angeregtem Zustand zwar zur Deutung der eingangs erwähnten bathochromen Effekte im Spektrum mit herangezogen werden kann, daß sie aber nicht den vollen Umfang der experimentell und auch in den vergleichenden Rechnungen gefundenen Verschiebungen zu deuten gestattet. Das gleiche gilt für die Berücksichtigung höherer p -Funktionen des Siliziums, deren Einfluß ebenfalls untersucht wurde. Dagegen legt eine Analyse der Rechenergebnisse nahe, als wesentlichen Faktor die unterschiedliche Hyperkonjugationswechselwirkung der SiH_3 -Gruppe im Vergleich zur CH_3 -Gruppe mit dem Vinylrest anzusehen.

Ausführliche Daten sollen im Zusammenhang mit Ergebnissen von z. Z. durchgeführten Untersuchungen über entsprechende Phosphor-, Schwefel- und Chlorverbindungen gebracht werden.

Literatur

1. Bock, H., u. G. Seidl: J. organometal. Chem. **13**, 87 (1967).
2. West, R.: J. organometal. Chem. **3**, 314 (1965).
3. Krüger, C., u. U. Wannagat: Z. anorg. allg. Chem. **326**, 288, 304 (1964).

4. Band, S. J., I. M. D. Davidson u. C. A. Lambert: *J. organometal. Chem.* **12**, P3 (1968).
5. Gowenlock, B. G., u. J. Stevenson: *J. organometal. Chem.* **13**, P13 (1968).
6. Craig, D. P., u. E. A. Magnusson: *J. chem. Soc. (London) A* **1956**, 4895.
7. Clementi, E., u. D. R. Davis: *J. comput. Physics* **2**, 223 (1967).
8. — H. Clementi u. D. R. Davis: *J. chem. Physics* **46**, 4725 (1967).
9. — *J. chem. Physics* **46**, 4731, 4737 (1967).
10. —, u. D. L. Raimondi: *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).
11. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
12. Hershbach, D. R., u. L. C. Krisher: *J. chem. Physics* **28**, 728 (1958).
13. Kroner, J., u. H. Bock: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **12**, 214 (1968).

Dr. E. Zeeck
Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie
Technische Universität Berlin
1000 Berlin 12, Hardenbergstr. 34