

NEUERE ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BINDUNGSSTRUKTUR DER ELEMENTE DER VIERTEN HAUPTGRUPPE. III

Von

J. NAGY, J. RÉFFY, A. BORBÉLY-KUSZMANN und K. BECKER-PÁLOSSY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 25. Juni, 1968)

Von Verfassern wurde der π -Charakter der Vinyl- und Phenyl-trimethylverbindungen mit Hilfe der exakten und parametrischen Methode nach Hückel berechnet. Bei der Berechnung der σ -Bindungen wurde eine modifizierte DEL RE parametrische Methode verwendet. Die umgearbeiteten und bei den Berechnungen benutzten DEL RE-Parameter sind in Tabelle I dargestellt.

Tabelle I
Die angewandten umgearbeiteten DEL RE-Parameter

	C—H	C—C	Si—C	Si—H
ϵ	1,00	1,00	0,9	0,125
$\gamma_A(B)$	—0,2	0,1	0,20	—0,40
$\gamma_B(A)$	0,4	0,1	0,40	0,40
δ_A^0	sp ³ 0,07	sp ³ 0,07 sp ² 0,12	sp ³ —0,10	—0,10
δ_B^0	0,00	sp ³ 0,07 sp ² 0,12	sp ³ 0,07 sp ² 0,12	0,00

Zum Vergleich haben wir für den σ -Charakter der Atome für Methan, Tetramethylsilan und Tertiärbutyl-äthylen berechnet. Die Ausgangswerte für die Berechnung der $d\pi-p\pi$ -Bindung zwischen Silizium und Kohlenstoff wurden mit Hilfe der entsprechenden Ionisationsenergien und Bindungsabstände ausgewählt.

Die Ionisationsenergie des $p\pi$ Orbitals im sp^2 Hybridzustand des Kohlenstoffes ist

$$C_{\text{trtrtr}} \xrightarrow{-e} C_{\text{trtrtr}}^+ \quad 11,54 \text{ eV}$$

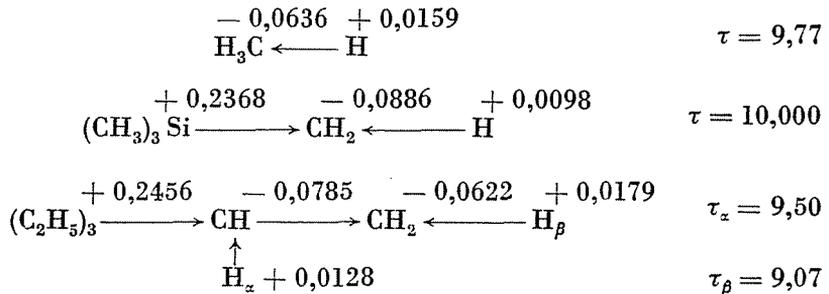
und in sp^3 Hybridzustand (nach spektroskopischen Angaben)

$$Si_{\text{tetetete}}^- d\pi \xrightarrow{-e} Si_{\text{tetetete}} \quad 1,96 \text{ eV}$$

Die Bindungsabstände waren bekannt: zwischen Silizium—Kohlenstoff (1,833 Å) und zwischen Kohlenstoff—Kohlenstoff (1,374 Å bzw. 1,40 Å).

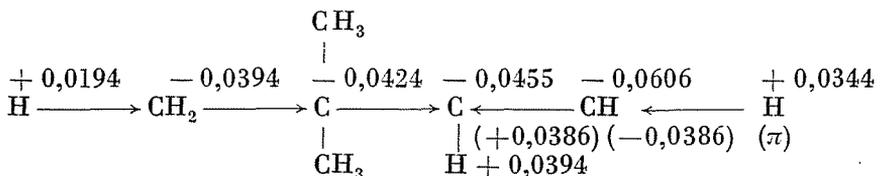
Die numerischen Werte der Grundintegrale (Coulombsche-, Austausch- und Überlappungsintegrale) und der effektiven Kernladung wurden aus den Ionisationsenergiewerten und aus den entsprechenden Bindungsabständen errechnet.

Die nach DEL RE berechneten partiellen Ladungen, die sich auf die σ -Bindungen von Methan, Tetramethylsilan, Tetraäthylsilan und t-Butyläthylen beziehen, sind:



Im Methan besitzt der Wasserstoff eine positive, der Kohlenstoff eine negative Ladung. Im Tetramethylsilan haben die Wasserstoffatome bereits eine kleinere partielle Ladung, weil das zentrale Siliziumatom durch seinen +I Effekt die Elektronen auf den benachbarten Kohlenstoff und teilweise auch auf die Wasserstoffatome verschiebt. Diese Tatsache stimmt mit der Verschiebung des Kernresonanzsignals gut überein. Es ist bekannt, daß das Signal der Protonen im Tetramethylsilan $\tau=10,0$ und in Methan $\tau=9,12$ beträgt. Die gesamte partielle Ladung des zentralen Siliziums hat einen ziemlich hohen Wert und der Dipolmomentwert der Si-C-Bindung beträgt 0,6 D. Im Tetraäthylsilan nimmt infolge der größeren elektronenverschiebenden Wirkung der Äthylgruppe die partielle Ladung der Wasserstoffatome zu. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, daß das τ Signal der Protonen unter 10,000 sinkt ($\tau_\alpha = 9,5$; $\tau_\beta = 9,07$).

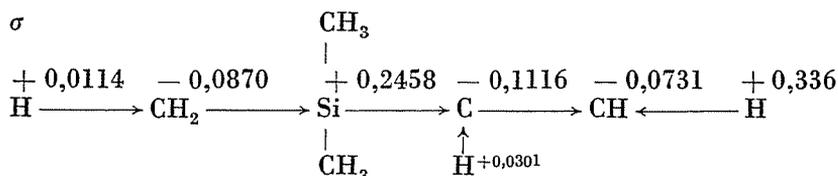
Die partiellen Ladungswerte der Kohlenstoff-Vinyl- und Silizium-Vinyl-Derivate wurden quantenchemisch berechnet. Das zentrale Kohlenstoffatom ist positiver als das Kohlenstoffatom im Methan und die Wasserstoffatome der Vinylgruppe sind positiver, als die der Methylgruppe.



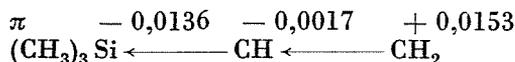
$$\begin{aligned}\mu_{\sigma} &= 0,1299 \text{ D} \\ \mu_{\pi} &= 0,2480 \text{ D} \\ \mu_{\sigma, \pi} &= 0,319 \text{ D}\end{aligned}$$

Nach den Berechnungen der Verfasser ist der σ -Dipolmomentwert ($\mu_{\sigma} = 0,13 \text{ D}$) niedriger als der π -Dipolmomentwert ($\mu_{\pi} = 0,248$).

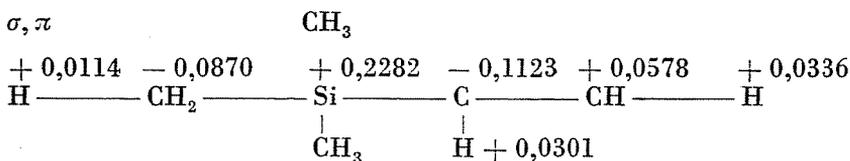
Die nach DEL RE berechnete partielle Ladungsverteilung und die gesamten Ladungsverteilung im Trimethyl-vinyl-silan sind wie folgt



$$\begin{aligned}\mu_{\sigma} &= 0,281 \text{ D} \\ \mu_{\pi} &= 0,153 \text{ D} \\ \mu_{\sigma, \pi} &= 0,080 \text{ D} \\ \mu_{\text{exp.}} &= 0,229 \text{ D}\end{aligned}$$



$$\Delta_m = 1,9650 \beta$$



$$\begin{aligned}m_{\text{SiC}(\sigma)} &= 0,7779 \text{ D} \\ m_{\text{SiC}(\pi)} &= 0,1210 \text{ D} \\ m_{\text{SiC}(\sigma, \pi)} &= 0,6569 \text{ D}\end{aligned}$$

Die π Ladungsverteilung wurde durch exakte Berechnungen nach Hückel bestimmt. Aus den Formeln ist ersichtlich, daß die σ und π Elektronenverschiebungen entgegengesetzter Richtung sind, wobei im Vergleich zur reinen σ -Bindung die gesamte partielle Ladung kleiner wird. Die σ , π Dipolmomente der Si—C Bindung sind entgegengesetzt. Das resultierende Dipolmoment ergibt sich als eine vektorische Differenz der σ und π Dipolmomentwerte ($\mu_{\sigma, \pi} = 0,08 \text{ D}$). Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert ($\mu_{\epsilon} = 0,229 \text{ D}$) überein.

Die partiellen Ladungen des Trimethylphenylsilans wurden aufgrund eines ähnlichen Prinzips nach DEL RE und HÜCKEL berechnet und in Abbildung 1 dargestellt.

Aufgrund der Berechnungen der Verfasser haben die Wasserstoffatome der Methylgruppe eine kleinere partielle Ladung, als die des Benzolkerns, was mit der Verschiebung der KMR-Signale gut übereinstimmt. Der berechnete σ -Dipolmomentwert (0,8766) der Silizium-phenyl-Kohlenstoff-Bindung ist wegen des +I Effektes des Siliziums viel größer, als der der Silizium-Methyl-

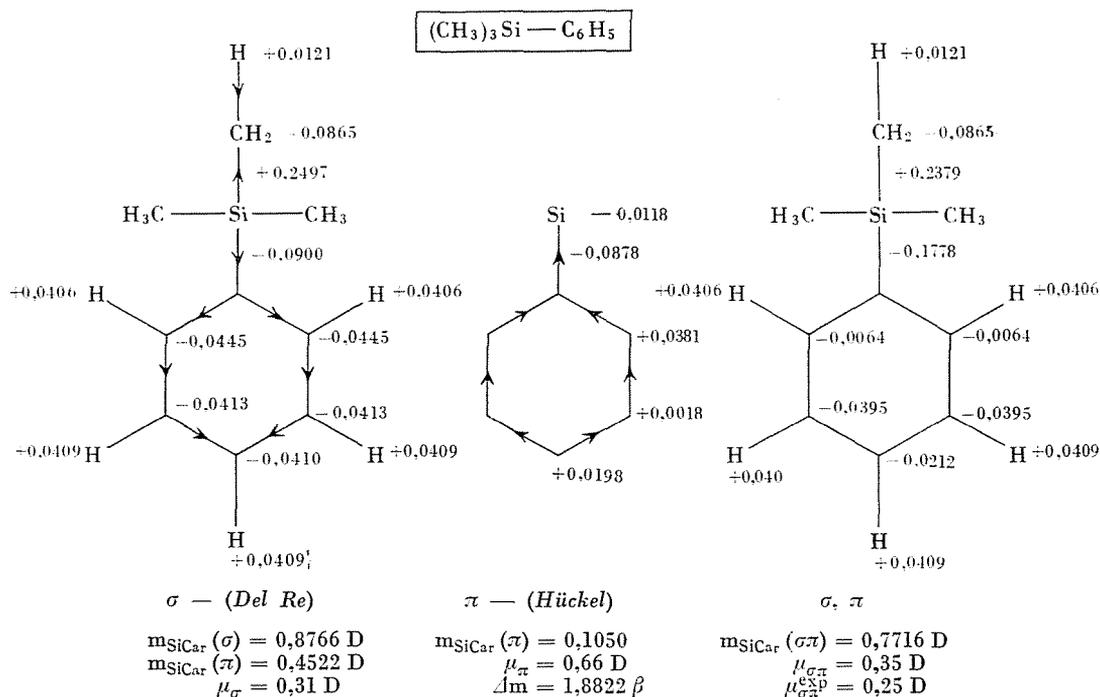


Abb. 1. Die partiellen Ladungen des Trimethylphenylsilans, nach Del Re und Hückel berechnet

Bindung (0,4522 D). Die π Elektronenwolke verschiebt sich durch den $-M$ Effekt auf das Silizium zu. Das letzte Symbol enthält die Resultierende aus der partiellen Ladung der σ - und π -Bindungen, aufgrund deren die zwei entgegengesetzten Dipolmomentwerte ($\mu_{\sigma} = 0,31 \text{ D}$; $\mu_{\pi} = 0,66 \text{ D}$) ein niedrigeres resultierendes Dipolmoment ($\mu_{\sigma,\pi} = 0,350$) ergeben. Dieser Wert stimmt mit dem experimentellen Wert ($\mu_{\text{exp}} = 0,25 \text{ D}$) überein.

Der berechnete Dipolmomentwert der Silizium—Kohlenstoff-Bindung ist in den Vinyl- und Phenylderivaten des Siliziums niedriger als er bei reiner σ -Bindung wäre. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das Dipolmoment der Kohlenstoff-Verbindungen immer

größer ist als das der analogen Siliziumverbindungen, da die σ und π Elektronenverschiebungen bei den Kohlenstoff-Derivaten (z. B. Tertiär-buthyläthylen) gleicher Richtung und beim Silizium wegen dessen +I und -M Effekts entgegengesetzter Richtung haben.

Im Trimethyl-vinyl-silan beträgt die Kohlenstoff—Silizium-Bindungsordnung 0,1067, die Bindungsordnung der Vinylgruppe ist niedriger als im Äthylen, und das bedeutet, daß sich das Elektronenpaar in Richtung des Siliziumatoms verschoben hat.

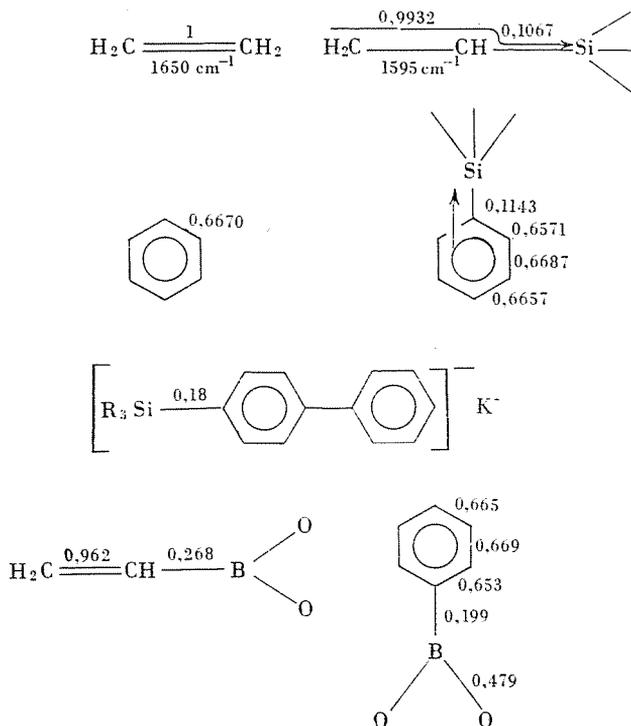


Abb. 2. Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Bindungsordnung in Trimethylvinylsilan

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangt man auch im Falle der Phenyl—Silizium-Bindung. Von MATTHESON [2] wurde bewiesen, daß die Kohlenstoff—Bor-Bindungsordnung in Vinylborsäureester einen beinahe ähnlichen Wert wie die vorherigen Silizium-Vinyl-Derivate besitzt. Auch von ARMSTRONG und PERKINS [3] wurde eine ähnliche Bindungsordnung bei der Bor—Kohlenstoff-Bindung in Phenylderivaten gefunden. Von den vorher erwähnten Ergebnissen unabhängig wurde durch ESR Resonanzmessungen [4] bewiesen, daß die Silizium—Kohlenstoff-Bindungsordnung in Trimethylsilyl-diphenyl-Radikalen 0,18 beträgt, und dieser Wert mit dem von Verfassern berechneten Wert, (0,09 — 0,12) gut übereinstimmt.

Die Dipolmomentenänderung der Vinylderivate der Elemente der IV. Hauptgruppe konnte durch quantenchemische Berechnungen unter vereinfachten Bedingungen bewiesen werden. Diese Berechnungen wurden aufgrund der Gruppenelektronegativität nach der parametrischen Methode durchgeführt. Die Vinylgruppe wurde durch ein Pseudoatom mit zwei Elektronen ersetzt:

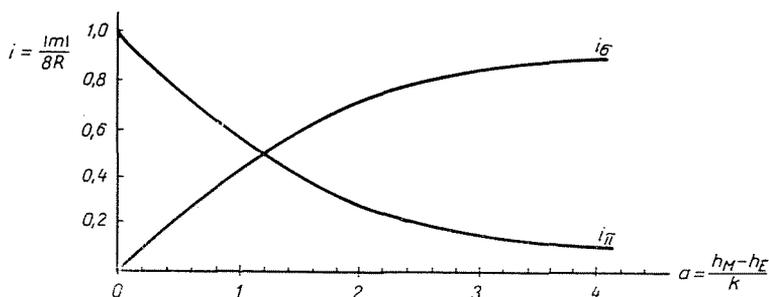
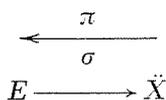


Abb. 3. Änderung der i_σ und i_π Werte als Funktion des Parameters a

In diesem Fall wurde ähnlich dem ursprünglichen Problem eine kolligative σ -Bindung und eine koordinative $d\pi-p\pi$ -Bindung zwischen dem Atom E (wo E = Si, Ge, Sn ist) und dem Pseudoatom X vorausgesetzt. Ohne sich auf mathematische Einzelheiten einzulassen, ist es ersichtlich, daß das Eigenwertproblem nur vom Variationsparameter a abhängig ist. Dieser Variationsparameter a ist durch den Coulombschen Parameter (h_E, h_X) und den Austauschintegralparameter (k) der E und X Atome bestimmt. Die partielle Ladung ändert sich mit der Zunahme des Parameters a wie es Abb. 3 zeigt.

Nach Abbildung 3 wird i_σ durch die Zunahme von a vergrößert und i_π verringert, d. h. mit steigenden +I und -M Effekten des E-Atoms werden sowohl die i_σ wie auch die i_π Werte größer.

Wird berücksichtigt, daß der $h_E - h_X$ Unterschied sowohl der σ - wie auch der π -Bindung in der Reihenfolge C, Si, Ge, Sn zunimmt, während k abnimmt, so ändert sich die partielle Ladung der beiden alleinstehenden Bindungen nach quantenchemischen Berechnungen auf folgende Weise.

Die partielle Ladung i_σ des Zentralatoms nimmt mit der Erhöhung des induktiven Effektes vom Kohlenstoff an bis zum Zinn zu (obere Kurve), da auch der Parameter a zunimmt. Die Polaritätsdifferenz zwischen Silizium und Germanium ist aber gering, d. h. der i_σ Wert ändert sich ähnlich den Dipolmomentenwerten der Allyl- bzw. Benzyllderivate derselben Atome, bei denen auch hauptsächlich nur der +I Effekt auftritt.

Die partielle Ladung i_π ist entgegengesetzten Vorzeichens und vermindert sich mit steigendem a Parameterwert vom Silizium zum Zinn. Diese Wirkung bleibt natürlich beim Kohlenstoff aus.

Die Differenz $i_\sigma - i_\pi$ ergibt die resultierende partielle $i_{\sigma,\pi}$ Ladung. Dieser Wert erreicht beim Silizium ein Minimum, d. h. er ändert sich ähnlich dem Dipolmoment der Vinylverbindungen dieser Elemente.

Auch die Dipolmomentenänderung der Phenyl-Trimethyl-Derivate der Elemente der vierten Hauptgruppe kann auf ähnlicher Grundlage nachgewiesen werden, was wieder beweist, daß sich die Konjugation auch auf die E(Si, Ge, Sn) Atome ausdehnt und dieser Effekt sich dem Zinn zu verringert.

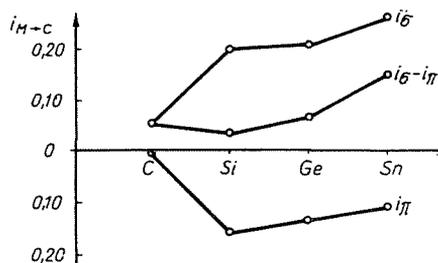


Abb. 4. Änderung der Polarität der σ - und π -Bindungen als Funktion der Elemente der vierten Hauptgruppe

Diese Tatsache wird durch quantenchemische Berechnungen bewiesen, die auch das Auftreten der UV-Absorptionsmaxima erklären.

Bei Vinylderivaten tritt vom Kohlenstoff bis zum Zinn eine bathochrome Verschiebung im Verhältnis zu Äthylen auf, die bei 165 nm ein Maximum aufweist.

Die bathochrome Verschiebung im Tertiärbuthyläthylen folgt aus dem induktiven Effekt des Tertiärbuthyl-Radikals. Die steigende bathochrome Verschiebung der entsprechenden Silizium, Germanium- und Zinn-Verbindungen ergibt sich aus folgenden Variationsrechnungen.

In den Verbindungen vom Typ $E-CH=CH_2$ wurden das Austauschintegral der $C=C$ -Doppelbindung mit β , das Coulomb-Integral der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit α , das Coulomb-Integral der E-Atome mit

$$\alpha_E = \alpha + h\beta$$

und das Austausch-Integral der $E-C$ -Bindung mit $k\beta$ bezeichnet. Nach Lösung des Eigenwertproblems erhält man die zu den beliebig gewählten Parametern h und k gehörenden Δm Werte des $\pi-\pi^*$ -Überganges, zu denen die Kurvenserien in Abb. 5 gehören.

Bei Silizium, Germanium u. Zinn variieren die mit Hilfe der Ionisationsenergien bzw. aufgrund der Näherungswerte der Austauschintegrale berechneten Werte des Parameters h zwischen $-1,5 \sim -3$ und die des Parameters k

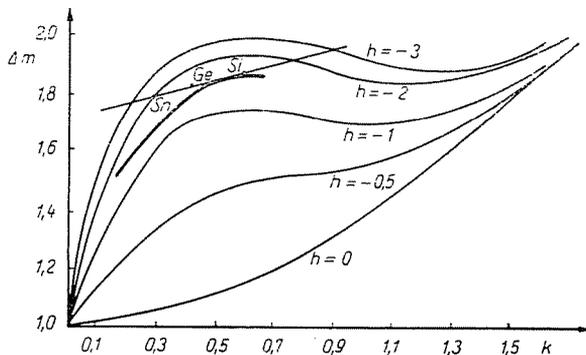


Abb. 5. Änderung der $\Delta m = (x_2 - x_1)\beta$ Werte in Abhängigkeit von den Parametern k und h

von 0,8 bis 0,2. Beim Übergang von Silizium zum Zinn verschieben sich beide Parameter gegen die kleineren Werte, da sowohl die Ionisationsenergie der nd -Orbitale wie auch der Wert der Austauschintegrale abnimmt. Eine, die Kurvenserie schneidende Gerade gibt die m Werte der einzelnen Derivate an. Die Promotionsenergie des $\pi-\pi^*$ -Überganges vermindert sich entsprechend dem Neigungswinkel vom Silizium zum Zinn. Darum ergibt sich — in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen — eine kleine bathochrome Verschiebung bei den Vinyl-Derivaten des Siliziums, Germaniums und Zinns. Durch ähnliche Beweise wurde bestätigt, daß das Absorptionsmaximum der Phenyltrimethylderivate der Elemente der Gruppe IV/1 bei der Siliziumverbindung einen Höhepunkt erreicht.

Die große bathochrome Verschiebung des Tertiärbutylbenzols im Verhältnis zu Benzol folgt aus dem +I Effekt des Tertiärbutyl-Radikals. Wie es aus Abbildung 6 ersichtlich ist, hebt das t-Butyl-Radikal die Degeneration des Benzol-Niveaus auf, indem sich je ein unteres und ein oberes Niveau mit etwa der gleichen Δx Distanz nach oben verschieben.

Dies bedeutet eine bathochrome Verschiebung im Verhältnis zum Benzol, was auch durch Messungen bestätigt wird.

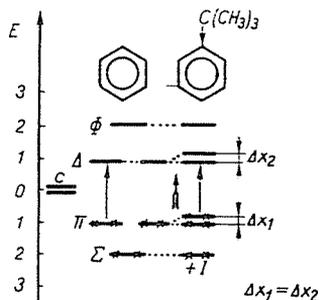


Abb. 6. Termschema des π Niveaus in $C_6H_5C(CH_3)_3$

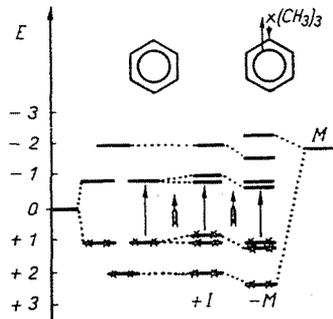


Abb. 7. Termschema des π Niveaus in Verbindungen von Typ $C_6H_5E(CH_3)_3$ [E = Si, Ge, Sn]

Im Falle von Silizium-Germanium- und Zinn-trimethylphenyl-Verbindungen tritt eine Doppelwirkung ein. Der $+I$ Effekt verschiebt die Niveaus nach oben, der größere $-M$ Effekt übt aber auf sie je eine entgegengesetzte Wirkung aus. Es ist bekannt, daß der $+I$ Effekt zunimmt und der $-M$ Effekt von Silizium bis zum Zinn schwächer wird.

Da diese Effekte entgegengesetzt wirken, nimmt die zu den $\pi-\pi^*$ -Übergängen erforderliche Promotionsenergie mit wachsendem $+I$ und sinkendem $-M$ Effekt etwas zu, was zu einer hypsochromen Verschiebung führt.

Diese Tatsache wurde auch durch Variationsberechnungen unterstützt. Werden die Coulomb-Integrale im Falle der Phenyl-E-Bindung (wo E = Si, Ge, Sn ist) gleichwertig α und auch die Austauschintegrale der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gleichwertig β gewählt, außerdem die Coulomb-Integrale des E-Atoms und die Austauschintegrale der E-C-Bindung in parametrischer Form aufgenommen, ergibt sich die Variationskurvenserie aus den Δm Werten der $\pi-\pi^*$ -Übergänge.

Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, daß sich die h und k Werte vom Silizium zum Zinn vermindern und darum der Δm Wert zunimmt, was im Spektrum einen hypsochromen Effekt zur Folge hat.

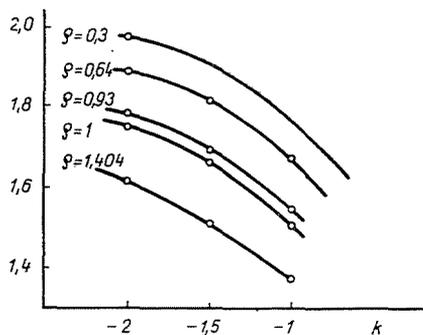


Abb. 8. Variationskurvenserie

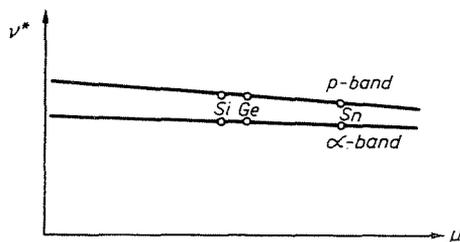


Abb. 9. Korrelation zwischen den Dipolmomentenwerten und Wellenzahlen in Verbindungen vom Typ $C_6H_5-CH_2-E(CH_3)_3$ ($E = Si, Ge, Sn$)

Aus diesen Erwägungen folgt, daß — in Einklang mit den Messungen — in der Reihe der Benzyl-Derivate vom Kohlenstoff zum Zinn ein bedeutender Bathochrom-Effekt auftreten muß, da nur $+I$ Effekte an der Elektronenverschiebung teilnehmen.

Das wird auch durch die lineare Korrelation bestätigt, die bei den Benzyl-Verbindungen zwischen dem Dipolmoment und dem Absorptionsmaximum (ν^*) besteht, was für das Vorhandensein eines ausschließlichen $+I$ Effekts entscheidend ist.

Zusammenfassung

Quantenchemische Berechnungen wurden nach DEL RE's umgearbeiteter Methode (für σ -Systeme) und nach der Einelektronen—L.C.A.O.—M.O. Methode (für π -Systeme) durchgeführt, um die Struktur von Trimethylvinylsilan und Trimethylphenylsilan bzw. der analogen Kohlenstoffverbindungen quantitativ zu untersuchen. Die berechneten partiellen Ladungen stimmen mit den KRS-Signalen überein. Die σ - und π -Bindungsdipolmomente der Silizium-Kohlenstoff-Bindung sind in den Siliziumderivaten einander entgegengesetzt, das resultierende Dipolmoment ergibt sich als eine vektorische Differenz der σ und π Dipolmomente. Die π -Bindungsordnung der Silizium-Kohlenstoff-Bindung beträgt 9 bis 12 Prozent. Das UV-Absorptionsspektrum, die gemessenen bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebungen wurden bei den Vinyl- und Phenyl-Derivaten der Elemente der vierten Hauptgruppe durch Variationsrechnungen erklärt.

Literatur

1. DEL RE: J. Chem. Soc. 4034 (1958).
2. MATTHESON, D. S.: Organometall. Chem. Rev. 2, 1 (1966)
3. ARMSTRONG, D. R.— PERKINS, P. G.: Theoret. Chim. Acta 5, 69 (1966).
4. CURTIS, M. D.— ALLRED, A. L.: J. Am. Chem. Soc. 87, 2554 (1965).

Dr. József NAGY Dr. József RÉFFY Dr. Katalin BECKER-PÁLOSSY Dr. Anna BORBÉLY-KUSZMANN	} Budapest XI., Gellért tér 4, Ungarn
--	---------------------------------------