

Tabelle 1. Wellenzahlen der Schwingungen (in cm^{-1}) in den irreduziblen Darstellungen a_1 und a_2 für den elektronisch angeregten Zustand.

Theorie	a_1 Experiment	Theorie ^[a]	a_2 Experiment ^[b]
186	159	161	143
354	318	387	350
506	477	539	489
700	643	782	725
720	655	940	856
869	824	967	947
929	884	1133	1142
998	975	1299	1301
1315	1310 ^[c]	1405	1379
1479	1479	1593	1590
1577	1568	1714	1698
1631	1617		
1680	1669		

[a] CAS-Ab-initio-Rechnung mit 6-31G Basis.^[2] [b] Diese Arbeit. [c] Diese Linie fällt zusammen mit dem $\Delta n = 2$ Übergang der Mode bei $\nu = 655 \text{ cm}^{-1}$.

ist ebenfalls entlang der langen Molekülachse polarisiert. Vibronische Banden mit derselben Polarisation entsprechen totalsymmetrischen Schwingungen (irreduzible Darstellung a_1). Die vibronische Bande bei 489 cm^{-1} ist entlang der kurzen Achse polarisiert und muss daher einer Schwingung mit a_2 -Symmetrie zugeordnet werden.

Eine quantitative Analyse der Bandenformen liefert Rotationskonstanten für S_0 und S_1 . Die sehr gute Übereinstimmung mit den Rotationskonstanten für die Ab-initio-optimierte (MP2/6-31G) Geometrie von S_0 ist ein weiterer Hinweis auf die delokalisierte Struktur. Aus den Rotationskonstanten lässt sich die Bandenform für vibronische Übergänge berechnen, die senkrecht zum Perimeter polarisiert sind. Banden mit dieser Form, die zu Schwingungen von b_1 -Symmetrie gehören würden, werden nicht beobachtet. Auch dies stützt die These von der delokalisierten Geometrie, denn hätte MA im Grundzustand alternierende Bindungen, dann müsste eine Progression in der Kekulé-Mode auftreten, die b_1 -Symmetrie hat. Es werden aber nur Progressionen in zwei Moden mit den Wellenzahlen 318 cm^{-1} und 655 cm^{-1} beobachtet. Die Rotationsstruktur der Linien zeigt, dass beide Moden totalsymmetrisch sind. Die Geometrieänderung lässt sich also im Wesentlichen in diesen beiden Koordinaten beschreiben, wobei die Symmetrie des Moleküls erhalten bleibt. In allen Progressionen nehmen die Intensitäten mit steigender Energie monoton ab. Der elektronische Ursprung ist die intensivste Bande im gesamten Spektrum. Die Geometrieänderung ist daher kleiner als die Auslenkung eines klassischen harmonischen Oszillators bei der Nullpunktsenergie, andernfalls würden die Intensitäten mit steigender Quantenzahl zunächst ansteigen. Der elektronische Grundzustand hat also dieselbe Symmetrie und fast dieselbe Geometrie wie der elektronisch angeregte Zustand. Da für letzteren nur die delokalisierte Struktur in Frage kommt, muss diese Struktur auch dem Grundzustand zugeschrieben werden.

Experimentelles

MA wurde nach der Methode von Vogel und Roth^[8] synthetisiert und durch Destillation gereinigt. Ultrakalte Düsenstrahlen wurden durch Expansion eines Gemisches von MA (1.3 mbar) mit dem Trägergas Helium

(2 bar) durch eine gepulste Düse von 0.5 mm Durchmesser erzeugt. Zur Fluoreszenzanregung diente ein Farbstofflaser, der von einem Excimerlaser gepumpt wurde. Für die Doppelresonanzmessungen wurde ein zweites Farbstofflaser/Excimerlaser-Paar verwendet. Die Laserbandbreite (FWHM) betrug 0.2 cm^{-1} für die Übersichtsspektren. Für die Vermessung der Rotationsstrukturen wurde die Bandbreite mit einem Etalon im Laserresonator auf 0.1 cm^{-1} reduziert.

Eingegangen am 8. Juni 2001 [Z 17252]

- [1] E. Hückel *Z. Phys.* **1931**, 70, 204–286; P. J. Garratt, *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**.
- [2] L. Catani, C. Gellini, P. R. Salvi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1945–1953.
- [3] R. V. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 227–235.
- [4] S. Zilberg, Y. Haas, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 71, 133; S. Zilberg, Y. Haas, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10843–10850.
- [5] C. Gellini, P. R. Salvi, E. Vogel, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 3110–3116.
- [6] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 250–268.
- [7] H. J. Dewey, H. Deger, W. Frölich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6412–6417.
- [8] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 228–229; E. Vogel, W. Klug, A. Breuer, *Org. Synth. Coll* **1987**, 6, 731–736.

Silynes ($\text{RC}=\text{SiR}'$) and Disilynes ($\text{RSi}=\text{SiR}'$): Why Are Less Bonds Worth Energetically More?*

David Danovich, François Ogliaro, Miriam Karni, Yitzhak Apeloig,* David L. Cooper,* and Sason Shaik*

Dedicated to Professor Zvi Rappoport on the occasion of his 65th birthday

Since the first isolation in 1981 of stable silaethylene^[1] and disilene^[2] a variety of new compounds containing doubly bonded silicon have been synthesized and their chemistry

- [*] Prof. Y. Apeloig, Dr. M. Karni
Department of Chemistry and
The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
Technion-Israel Institute of Technology, 32000 Haifa (Israel)
Fax: (+972) 4-8294601
E-mail: chrappel@technion.ac.il
- Dr. D. L. Cooper
The Department of Chemistry
University of Liverpool
P.O. Box 147, Liverpool L69 7ZD (UK)
Fax: (+44) 151-794-3588
E-mail: dlc@liv.ac.uk
- Prof. S. Shaik, Dr. D. Danovich, Dr. F. Ogliaro
The Department of Organic Chemistry and
The Lise Meitner-Minerva Center for Computational Quantum Chemistry
The Hebrew University, 91904 Jerusalem (Israel)
Fax: (+972) 2-6584680
E-mail: sason@yfaat.ch.huji.ac.il

[**] The research is supported by an Israel Science Foundation (ISF) and a Niedersachsen grant (to S.S.), by a U.S.–Israel Binational Science Foundation (BSF) grant (to Y.A.) and by the Minerva Foundation. S.S. and F.O. thank the European Union for a Marie Curie Fellowship (Contract number: MCFI-1999-00145). S.S. and D.D. thank P. C. Hiberty for the helpful advice.

explored.^[3] The next challenge has become the syntheses of compounds in which silicon has a triple bond.^[4] Until recently $\text{HSi}\equiv\text{N}$ was the only known silicon species with a triple bond, and was prepared by matrix isolation and identified by UV and infrared (IR) spectroscopy.^[5a] Other attempts to isolate $\text{RSi}\equiv\text{N}$ resulted in the isomeric RNSi species.^[5b–g] While the formation of transients of the form $\text{RSi}\equiv\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Me}$ ^[6a] and $\text{Tip}_2\text{C}_6\text{H}_3$,^[6b] ($\text{Tip} = 2,4,6\text{-triisopropylphenyl}$)) was suggested, no conclusive evidence has been presented to support these assignments. Only recently has the existence of stable $\text{FSi}\equiv\text{CH}$ and $\text{ClSi}\equiv\text{CH}$, under gas-phase conditions, been demonstrated.^[7] This successful assignment followed previous theoretical predictions.^[8] The computational studies^[7–9] have shown, however, that $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ and $\text{HSi}\equiv\text{SiH}$ possess a *trans*-bent geometry (Figure 1, **1B** and **2B**) in contrast to the linear

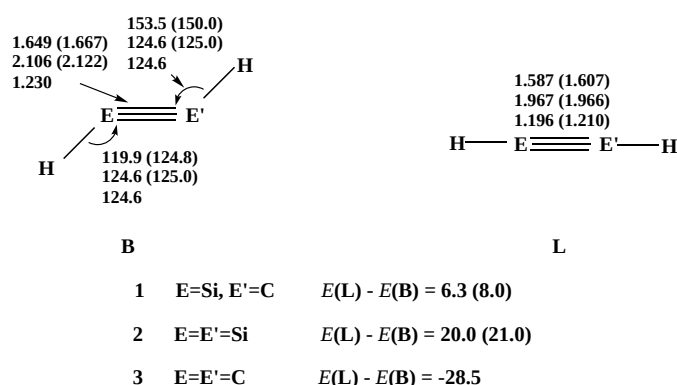


Figure 1. Optimized structures of bent (**B**) and linear (**L**) silyne (**1**), disilyne (**2**), and acetylene (**3**). Bond lengths [Å], angles [°] calculated at B3LYP/6-311G* are given in each case in the order **1–3** from top to bottom (CCSD(T)/cc-pVTZ values in parentheses) and the relative energies [kcal mol⁻¹] at the same computational levels.

geometry of acetylene (**3**). Moreover, the linear isomers **1L** and **2L** are not even minima on the potential-energy surface (substituted silynes and disilynes behave likewise^[7, 8, 9d]). *Trans*-bending appears also in analogous $\text{E}=\text{E}$ species ($\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) which are formally triply bonded,^[10] and it seems to be a characteristic feature of multiple bonding in higher-row compounds. The inherent preference for bending raises fundamental questions about the nature of CSi or SiSi bonding.^[11] Is it truly a triple bond such as $\text{C}\equiv\text{C}$? What is the effect of *trans*-bending on the bond energies? Why do these molecules prefer to be bent while acetylene remains linear?

Herein we address these questions by using valence bond (VB) computations. The VB analysis shows that approximately 2.5 bonds connect the heavy atoms in *trans*-bent HSiCH (**1B**) and HSiSiH (**2B**). But these 2.5 bonds are stronger than the triple bonds in linear $\text{HSi}\equiv\text{CH}$ (**1L**) and $\text{HSi}\equiv\text{SiH}$ (**2L**) as a result of a remarkable *strengthening* upon bending of the $\sigma(\text{C}-\text{Si})$ and $\sigma(\text{Si}-\text{Si})$ bonds, respectively.

Two complementary VB approaches^[12] were used. The first is the spin coupled (SC) method,^[12a, 13] which utilizes semi-localized atomic orbitals (AOs). As such, the ionic character of the electron-pair bond is embedded in a formally covalent SC wavefunction.^[14, 15] This method provides the indices to quantify the number of bonds in the CSi and SiSi moieties.^[13]

The conclusions from the SC method can be compared with other bond indices.^[16] For each of the target molecules, we treated as active the 10 valence electrons, with simultaneous relaxation of the inactive orbitals that accommodate the core electrons.

The second VB approach enables the determination of the in situ π -bond energies.^[17] The essence of the method is illustrated in Figure 2. In the **II** state, called quasiclassical (QC), the two p_π electrons of the π bond are unpaired (and

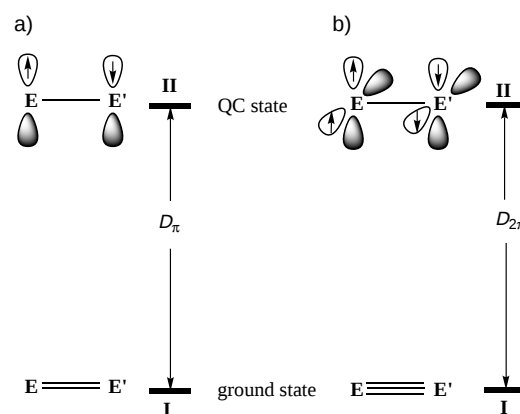


Figure 2. Definition of in situ π -bond energy based on the quasiclassical (QC) state reference a) for one π bond and b) for two π bonds.

maintain opposite spins) so that their net interaction is zero.^[17] The energy difference of state **II**, relative to the ground state **I** (determined by a normal VB calculation), gives the in situ π -bond energy (D_π) that does not involve geometric reorganization of the dissociated fragments. Similarly in a case of a triple bond, we can unpair two π bonds and obtain directly the total π -bond energy ($D_{2\pi}$ in Figure 2b). These calculations were carried out with the VB package TURTLE.^[12b, 17, 18]

Table 1 shows the SC bond indices for the six target species alongside the NRT^[16a–c] and Wiberg^[16d] bond orders. The SC indices are itemized for the three bonds between the heavy atoms, that is, a σ bond ($\text{C}-\text{Si}$ or $\text{Si}-\text{Si}$ or $\text{C}-\text{C}$), a pseudo π bond in the molecular plane of the bent isomer (π_{in}) and a π bond which is perpendicular to the molecular plane (π_{out}). The first SC index S_{ij} , gives the orbital overlap of the hybrids or AOs which constitute the respective bond. The second index $P_s(i,j)$ is a measure of the extent of singlet coupling of the electrons in the bond.^[13] The $P_s(i,j)$ index is -0.75 for a pure singlet-coupled pair, $+0.25$ for a pure triplet, and zero

Table 1. Bond-order indices for HCSiH (**1**), HSiSiH (**2**), and HCCH (**3**) in the linear (**L**) and *trans*-bent (**B**) isomers.

	SC calculations ^[a]			DFT calculations ^[b]	
	σ	π_{in}	π_{out}	NRT	Wiberg
1L	0.776 [−0.609]	0.607 [−0.599]	0.607 [−0.599]	2.9	2.8
1B	0.764 [−0.650]	0.207 [−0.635]	0.592 [−0.589]	2.6	2.5
2L	0.817 [−0.548]	0.620 [−0.572]	0.620 [−0.572]	2.9	3.0
2B	0.803 [−0.619]	0.277 [−0.577]	0.574 [−0.598]	2.6	2.6
3L	0.849 [−0.631]	0.688 [−0.617]	0.688 [−0.617]	2.9	3.0
3B	0.789 [−0.654]	0.264 [−0.641]	0.671 [−0.601]	2.9	3.0

[a] Using a cc-pVTZ basis set. [b] B3LYP/6-31G**.

for an uncoupled situation (deviations from -0.75 are a result of the involvement of spin coupling other than perfect pairing).^[13] By comparison with the data for acetylene (**3L**), it is seen (Table 1) that the three E–E' bonds are essentially singlet coupled, in both linear and *trans*-bent isomers. However, the orbital overlap index S_{ij} shows that the *trans*-bending weakens the overlap of the π_{in} bond significantly, which reduces it to $\leq 35\%$ of its value in the linear isomer. Thus, the SC overlaps reveal that *trans*-bending reduces the C≡Si, Si≡Si, and C≡C multiple bonding from the formal three. According to calculated NRT and Wiberg bond orders, the bond order for the *trans*-bent isomers **1B–2B** is 2.5–2.6 (Table 1). Unlike the SC results, the NRT and Wiberg indices for **3L** and **3B** seem oddly equal. However, for **1** and **2**, all the bond-indices methods lead to the same conclusion of π -bond weakening because of bending.

Why should **1** and **2** undergo *trans*-bending if this causes reduction of the CSi and SiSi bonding? The density functional calculations (DFT) and CCSD(T)/cc-pVTZ,^[19] as well as the SC calculations show that despite the reduction in π bonding, *trans*-bending results in a significant energy lowering, for example, 8.0 kcal mol^{−1} for **1B** and 21.0 kcal mol^{−1} for **2B** (Figure 1). The solution to this puzzle is revealed by the in situ bond energies^[17] given in Table 2 as well as by the behavior of the QC state that represents the σ frame in Figure 3.

Tabelle 2. In situ bond energies for the linear and *trans*-bent isomers of HCSiH (**1**), HSiSiH (**2**), and HCCH (**3**) in the linear (**L**) and *trans*-bent (**B**) isomers.^[a]

Entry	Type	Bond energies [kcal mol ^{−1}]					
		HCSiH 1L	HCSiH 1B	HSiSiH 2L	HSiSiH 2B	HCCH 3L	HCCH 3B ^[b]
1	$D(\pi_{out})$	57.7	556.5	545.5	534.0	88.2	574.1
2	$D(\pi_{in})$	557.7	~35 ^[c]	545.5	~27 ^[c]	88.2	~44 ^[c]
3	$D_{2\pi}$	~105 ^[c]	~71 ^[c]	~80 ^[c]	~56 ^[c]	169.8	~110 ^[c]
4	ΔE_{σ} ^[d]	–42.1		–53.0		–33.9	

[a] Calculated using the VB procedure described in ref. [17] with the 6-311G* basis set. The $D(\pi_{out})$ values are calculated with the BOVB method.^[18] [b] The H–C–C angle was fixed at 124.6° (as in **2B**) and all other geometrical parameters were optimized. [c] These are estimated BOVB bond energies which were calculated by adding dynamic correlation increments obtained for the out-of-plane π bonds. For these cases BOVB calculations are too CPU-time demanding. [d] $\Delta E_{\sigma} = E_{\sigma}(\mathbf{B}) - E_{\sigma}(\mathbf{L})$. Obtained by comparing the total energy of the corresponding σ frames with all the π electrons uncoupled (Figure 3).

Entries 1 and 2 in Table 2 show the individual π -bond energies determined by unpairing one bond at a time. It is seen that the in-plane pseudo π bond in the *trans*-bent isomer (**1B** and **2B**) is considerably weaker than the out-of-plane π bond. The $D_{2\pi}$ values (entry 3) obtained by unpairing simultaneously the two π bonds, also show that the total π bonding is weakened by 24–34 kcal mol^{−1} by *trans*-bending for both **1** and **2**. The same conclusion applies also to acetylene (**3**) the total π -bonding, $D_{2\pi}$, of which is weakened by 60 kcal mol^{−1} upon bending.

The behavior of the σ frame upon bending can be appreciated by inspection of Figure 3 and entry 4 in Table 2. Thus, as seen in Figure 3, the σ frame obtained by unpairing the two π bonds (the QC state of Figure 2b) is stabilized by the

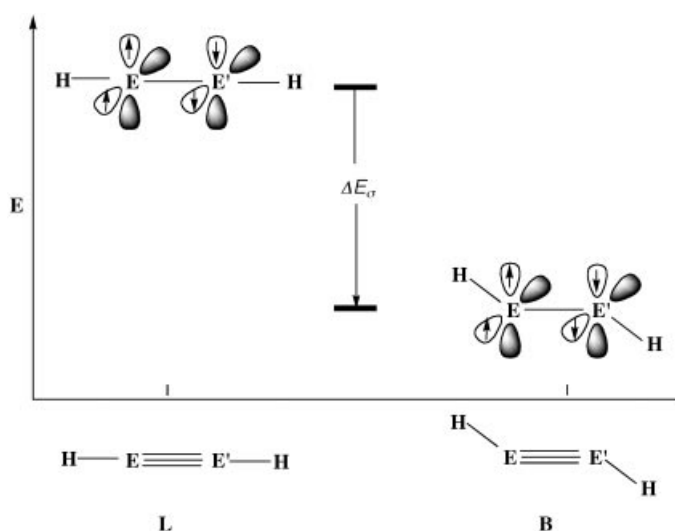


Figure 3. Representation of the stabilization of the σ frame of HE≡E'H upon *trans* distortion. The σ frame is represented by the QC state (see Figure 2).

distortion of the linear frame. Entry 4 in Table 2 shows that these stabilization energies; the ΔE_{σ} values for **1–3**, are significant, 33.9–53.0 kcal mol^{−1}.^[20] All the σ frames, including that of acetylene (**3**), prefer the bent structure, which strengthens σ bonding. This σ -bond strengthening^[20] overrides the π -bond weakening in **1** and **2** and, therefore, the two molecules undergo *trans*-bending. In contrast, for acetylene (**3**) the π -bond weakening exceeds the σ -bond strengthening by a significant amount and the molecule remains linear.

What are the roots of the σ -bond strengthening? These appear to be a mix of a few effects:

- The SC calculations show that in addition to the classical bond-pairing interactions, there are a variety of other spin-coupling modes^[21] which involve interactions between the hybrids of π_{in} and those of all other σ bonds in the molecule. The net effect of these hyperconjugative interactions is some backbonding from E (E = Si, C) into the Si–H (or C–H) bond. To estimate this “backbonding” effect ($\Delta E_{backbond}$), the SC wavefunction was restricted to the perfectly paired (PP) structure. The SC energy of the PP structure was 7.4 and 7.0 kcal mol^{−1} higher than the full SC energy for HCSiH and HSiSiH, respectively. These increments account for only part of the full σ -bond strengthening effect in entry 4 of Table 2.
- The second factor is caused by bond-length relaxation. Thus, the bond distance between the heavy atoms is too short in the linear structures for an optimal σ bond. The *trans*-bending lengthens the distance between the heavy atoms (Figure 1) and consequently the σ bond is strengthened. In **3** the bond lengthening confers 10.3 kcal mol^{−1} of σ -bond strengthening,^[22] which is about one third of the entire effect (in entry 4 of Table 2). For **1** and **2**, the effects of bond-length relaxation are 8.2 and 9.3 kcal mol^{−1}. Clearly, the bond-length relaxation does not account for the entire effect. What remains from the total ΔE_{σ} in Table 2, appears to be associated with the increase of s-orbital participation in bonding through rehybridization caused by the *trans*-bending distortion.^[23]

Thus, by itself, the σ frame is *more* stable in the *trans*-bent geometry, but this comes at the expense of π -bond weakening. The final geometry of $\text{HE}\equiv\text{E}'\text{H}$ is then a result of delicate interplay between the opposing effects of σ and π bonding. When the π bonding becomes very strong as in acetylene **3**, it overrides the σ frame and leads to a linear molecule. When π bonding gets weaker as in **1** or **2**, the σ frame overrides and the molecule adopts a *trans*-bent geometry with an extra strength in the σ frame. This σ - π interplay is reminiscent of the benzene story.^[24]

In summary, the CSi and SiSi bonding in the bent structures is formally approximately 2.5 bonds. The propensity for *trans* bending arises from the remarkable *strengthening* upon *bending* of the $\sigma(\text{C}-\text{Si})$ and $\sigma(\text{Si}-\text{Si})$ bonds. Thus, HCSiH and HSiSiH demonstrate that “less bonds pay more” when the smaller number of bonds undergo significant strengthening. The generality of these findings will be explored in the future.

Received: May 14, 2001 [Z17108]

- [1] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. R. Gutekunst, K. Kallury, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 191.
- [2] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214, 1343.
- [3] For comprehensive reviews, see: a) G. Raabe, J. Michl in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, chap. 17; b) Selected chapters in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Eds.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, for example, H. Sakurai, chap. 15; T. Müller, W. Ziche, N. Auner, chap. 16; N. Tokitoh, R. Okazaki, chap. 17; c) A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71; d) M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 193; e) R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 232.
- [4] P. Jutzi, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3797.
- [5] a) G. Maier, J. Glatthaar, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 473; b) The nature of the bond in RNSi, whether it is a triple bond or a double bond has still to be evaluated; c) H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 111; d) M. Elhanine, R. Farrenq, G. Guelachvili, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2529; e) M. Bogey, C. Demuyck, J. L. Destombes, A. Walters, *Astron. Astrophys.* **1991**, 244, 247; f) J. G. Radziszewski, D. Littmann, V. Balaji, L. Fabry, G. Gross, J. Michl, *Organometallics* **1993**, 12, 4816; g) N. Goldberg, M. Iraqi, J. Hrusak, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1993**, 125, 267.
- [6] a) A. Sekiguchi, S. S. Ziegler, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4241; b) R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, 19, 2724.
- [7] M. Karni, Y. Apeloig, D. Schröder, W. Zummack, R. Rabezzana, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 344; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 332.
- [8] Y. Apeloig, M. Karni, *Organometallics* **1997**, 16, 310.
- [9] a) M. T. Nguyen, D. Sengupta, L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 83; b) R. Stegmann, G. Frenking, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 781; c) R. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7990, and references therein; d) K. Kobayashi, S. Nagase, *Organometallics* **1997**, 16, 2489; e) K. Kobayashi, N. Takagi, S. Nagase, *Organometallics* **2001**, 20, 234.
- [10] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463, and references therein; b) L. Pu, B. Twamly, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524; c) L. Pu, B. Twamly, S. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 650.
- [11] For details of the on-going discussion of the nature of bonding in the *trans*-bent formally triple bonds between the heavier elements of Groups 13 and 14 see: a) ref. [10a]; b) P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2939; c) F. A. Cotton, A. H. Cowley, X. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1795; d) K. W. Klinkhammer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2320; e) Y. Xie, R. S. Grev, J. Gu, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, J. Su, X.-W. Li, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3773; f) I. Bytheway, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12133; g) J. Grunenberg, N. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6045; h) J. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2000**, 2175.
- [12] a) The SC calculations involved all the spin-coupling modes for a given numbers of electrons and the wavefunction is optimized with respect to orbitals and SC coefficients. These calculations were carried out with the CASVB module in the MOLPRO package of ab initio programs written by H.-J. Werner, P. J. Knowles, with contributions from R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson; b) VBSCF and breathing orbital VB^[18] (BOVB) calculations were carried out by using TURTLE—an ab initio VB/VBSCF/VBCI program by J. Verbeek, J. H. Langenberg, C. P. Byrman, F. Dijkstra, J. H. van Lenthe, Theoretical Chemistry Group, Debye Institute, University of Utrecht, **1988–2000**.
- [13] a) F. Ogliaro, S. D. Loades, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 7091; b) F. Ogliaro, S. D. Loades, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, *New Trends in Quantum Systems in Chemistry and Physics I*, Kluwer, Dordrecht, **2001**, p. 281; c) F. Ogliaro, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 74, 223; d) S. D. Loades, D. L. Cooper, J. Gerratt, M. Raimondi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1604.
- [14] See discussion in P. C. Hiberty, D. L. Cooper, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 73, 115.
- [15] The same AO types are used in GVB calculations, see W. A. Goddard III, L. B. Harding, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1978**, 29, 363.
- [16] For example, Natural Resonance Theory (NTR) is described in: a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899; b) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 593; c) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 628; d) Wiberg's bond index is discussed in: K. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, 24, 1083.
- [17] J. M. Galbraith, E. Blank, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2425.
- [18] P. C. Hiberty, S. Humbel, C. P. Byrman, J. H. van Lenthe, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 5969.
- [19] Geometry optimization and NBO calculations were carried out with Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [20] The same conclusion is reached by using an entirely different method. Thus, the total bond energy can be defined as (for a similar discussion, see: E. A. Carter, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 998): $D_{\text{total}} = D_{\text{diss}} + \Sigma \Delta E_{\text{promotion}}$ where D_{diss} is obtained from the calculation of the dissociation energy (B3LYP/6-311G*) of $\text{HE}\equiv\text{E}'\text{H}$ to the $\text{HE}(\text{}^2\Pi)$ and $\text{HE}'(\text{}^2\Pi)$ fragments in their ground state. $\Sigma \Delta E_{\text{promotion}}$ is the sum of the promotion energy (B3LYP/6-311G*) of the fragments to the quartet states (i.e., $\Delta E(\text{}^2\Pi \rightarrow \text{}^4\Sigma^-)$), which are suitable for bonding. D_{σ} becomes then, $D_{\sigma} = D_{\text{total}} - D_{2\pi}$. The values of D_{σ} [kcal mol⁻¹] for **1–3** are as follows: **1L**: $D_{\sigma} = 64.8$, **1B**: $D_{\sigma} = 105.6$, **2L**: $D_{\sigma} = 42.0$, **2B**: $D_{\sigma} = 87.4$, **3L**: $D_{\sigma} = 102.8$, **3B**: $D_{\sigma} = 134.2$.
- [21] For 10 electrons there are 42 SC structures.
- [22] Calculating **3L** at $r_{\text{C-C}} = 1.196 \text{ \AA}$ (equilibrium structure) and $1.23 \text{ \AA}$ (see Figure 1) with all the π electrons unpaired leads to a 10.3 kcal mol⁻¹ σ -bond strengthening for the longer bond.
- [23] The increase in s-orbital population is 0.044 e⁻ for **3**, 0.262 e⁻ for **1**, and 0.604 e⁻ for **2**. The same conclusion is obtained from a natural

population analysis. The computed σ preference for *trans*-bending, $2 > 1 > 3$, follows the rehybridization effect. The increase of s-orbital participation is associated with partial reduction of the promotion energy ($\Delta E(^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma^-)$) of the EH (E = C, Si) fragments within the molecule. In the promoted $^4\Sigma^-$ state, the fragments are able to make a triple bond at the expense of raising their self-energies, because of the high population of their p-orbitals. *Trans*-bending triggers more s-orbital participation, which partially demotes the fragments back to their ground state situations. This demotion lowers the energy of the fragments and thereby stabilizes the σ frame.

- [24] For similar notions on the σ - π interplay (as well as on the σ bond length relaxation effect), see, P. C. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7760.

Intrinsische Bindungsstärken von C-C-, Si-Si- und C-Si-Mehrfachbindungen**

Jörg Grunenberg*

Wie viele andere chemische Konzepte, z.B. das der Aromatizität^[1] oder Hybridisierung,^[2] hat auch der Begriff der Bindungsordnung vor kurzem zu einer heftigen Diskussion in der chemischen Literatur geführt.^[3-5] Auch wenn solche Konzepte oft keine eindeutige physikalische Grundlage haben, so ist doch ohne eine Klassifizierung von verschiedenen Bindungstypen als Einfach- oder Mehrfachbindung keine Systematik in die Vielfalt der möglichen chemischen Strukturen zu bringen.

Obwohl die moderne Quantenchemie eine Reihe von beobachtbaren Größen recht verlässlich vorhersagen kann, ist es keineswegs trivial, eine Entscheidung zu treffen, ob zwischen zwei bestimmten Atomen in einem Molekül überhaupt eine Bindung besteht.^[6] Dieses Dilemma hat zu einer Reihe von Methoden zur Analyse der berechneten Wellenfunktion geführt.^[7,8] Leider gibt es jedoch überaus viele Möglichkeiten, den einzigartigen Satz der kanonischen Molekülorbitale (die meisten Berechnungen der Elektronenstruktur beruhen auf dieser Näherung) zu lokalisieren.^[8,9] Außerdem sind streng genommen alle Versuche, die Basisfunktionen oder Elektronen in einem Molekül in Teilbereiche aufzuteilen, willkürlich. So ist es eigentlich nicht verwunderlich, dass verschiedene Methoden der Populationsanalyse oder Verfahren, die auf einer Analyse der Elektronendichte beruhen, zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, wenn es um die Berechnung von Bindungsstärken oder Partialladungen geht.^[10] Zum Beispiel reicht das Spektrum der berechneten Bindungsordnungen für die Ga-Ga-Mehrfachbindung

in einer kürzlich beschriebenen neuartigen galliumorganischen Verbindung von weniger als 2^[5] bis über 3.^[4]

Es könnte deshalb nützlich sein, in solchen Fällen die Berechnung von invertierten Matrizen der Kraftkonstanten (compliance force constants) einzubeziehen.^[3b] Diese Berechnungen stellen einen unabhängigen Zugang zu intrinsischen Bindungsstärken dar, der ohne ausgefallene Analysemethoden auskommt. Eine quantenmechanische Berechnung aller Kraftkonstanten kehrt einfach den klassischen Weg der Spektroskopiker um, bei dem eine kleine Anzahl von Kraftkonstanten aus den spektroskopisch zugänglichen Schwingungsenergien ermittelt wird.^[11a] Solche Kraftkonstanten (oder besser Potentialkonstanten) aus einem begrenzten Kraftfeld lassen sich nur bedingt zur Beschreibung von Bindungsstärken einsetzen,^[11b] da die Übertragbarkeit von einem Molekül auf ein anderes (und damit ein Vergleich) nur schwer möglich ist. Hinzu kommt noch: Auch wenn alle Kraftkonstanten quantenmechanisch berechnet werden können, was heute selbst für größere Systeme und mittels korrelierter Wellenfunktionen möglich ist, hängt der numerische Wert noch stark vom verwendeten Koordinatensystem ab.^[12] Trotzdem werden die nichtinvertierten Kraftkonstanten häufig zur Beschreibung von Bindungsstärken herangezogen.^[13] Es muss jedoch betont werden, dass erst nach der Invertierung der kompletten Matrix der Kraftkonstanten deren numerische Stabilität garantiert ist. Eine größere Kraftkonstante ist dann eindeutig und direkt mit einer größeren intrinsischen Bindungsstärke verknüpft.^[14]

Hier wird die Verwendung theoretischer Compliance-Kraftkonstanten beschrieben, um die Stärke einer Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und Silicium zu untersuchen. Dazu wurden die intrinsischen Bindungsstärken von verschiedenen C-C-, Si-Si- und C-Si-Einfach- und -Mehrfachbindungen verglichen. Frühe theoretische Arbeiten zur C-Si-Dreifachbindung wurden schon in den siebziger und achtziger Jahren veröffentlicht,^[15] doch die ersten experimentellen Hinweise gab es erst 1994.^[16]

Erst vor kurzem wurde der erste experimentelle Nachweis einer C-Si-Dreifachbindung erbracht,^[17] nachdem Apeloig und Karni 1997 auf Grund von sehr genauen quantenmechanischen Rechnungen und Populationsanalysen tatsächlich eine Dreifachbindung für die C-Si-Verknüpfung in einer *trans*-abgewinkelten R-C-Si-R-Anordnung vorausgesagt hatten.^[18] Interessanterweise wurde in dieser Arbeit beim Übergang von einer *trans*-abgewinkelten zu einer linearen R-C-Si-R-Geometrie keine Erhöhung der Bindungsstärke beobachtet.

Um mehr über die C-Si-Dreifachbindung zu erfahren, wurde nun die Methode der Compliance-Kraftkonstanten – ohne Populationsanalysen – angewendet. Alle quantenmechanischen Berechnungen basieren auf dem Hybrid-Dichtefunktional B3LYP.^[19] Die Geometrieoptimierungen und die Berechnungen der kartesischen Kraftkonstanten wurden mit dem Programm GAUSSIAN 98 durchgeführt.^[20] Die Generierung der nichtredundanten internen Koordinaten und die Transformation der kartesischen Kraftkonstanten erfolgte mit den INTC/FCINT-Algorithmen von Fogarasi und Pulay,^[21] die anschließende Invertierung der Hesse-Matrix mit Standardmethoden.^[22]

[*] J. Grunenberg
Institut für Organische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)
Fax: (+49) 531-391-5252
E-mail: Joerg.Grunenberg@tu-bs.de

[**] Mein Dank gilt Prof. Y. Apeloig und Dr. M. Karni für hilfreiche Diskussionen sowie Prof. H. Hopf und Prof. R. Herges für die Bereitstellung von Rechnerzeit.