

MOLEKULARE KONFORMATIONEN UND HYPERKONJUGATION: Si-C UND Ge-C HYPERKONJUGATION UND DIE KONFORMATION VON β -SILYL- UND β -GERMYLÄTHYL KATION UND ANION

H. L. HASE und A. SCHWEIG*

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität, D3550 Marburg/L., Biegenstrasse 12, Germany

(Received in Germany 11 December 1972; Received in the UK for publication 25 January 1973)

Zusammenfassung – Der Zusammenhang zwischen Konformation und Hyperkonjugation in β -Silyl- und Germethyläthyl Kationen und Anionen wurde mit einer erweiterten CNDO/2 Methode untersucht. Es zeigt sich, dass die kürzlich veröffentlichten Konformationsregeln für β -substituierte Kationen und Anionen hier versagen. Die Ursache für das Versagen konnte gefunden werden.

Abstract – The conformational consequences of hyperconjugation in β -silyl- and β -germylethyl cations and anions have been investigated using an extended CNDO/2 approach. It is shown that the recently published conformational rules for β -substituted cations and anions fail in the cases considered here. The reason for their failure has been detected.

EINLEITUNG

In vorangegangenen Arbeiten¹ haben wir gezeigt, daß Trimethylallylsilan, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, und Trimethylallylgerman, $\text{Me}_3\text{GeCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$, in molekularen Konformationen¹ (1, und nicht 2, vgl. die Darstellung dieser Konformationen) vorliegen, die bereits im *Molekül*^{3,4} Si-C^{1,4d,5} und Ge-C^{1,4d,5} Hyperkonjugation ($\sigma\pi$ Wechselwirkung zwischen den Si-C/Ge-C Bindungs-MOs und dem π MO) zulassen. Nach einer kürzlich veröffentlichten qualitativen Überlegung⁶ sollen β -substituierte Äthyl Kationen, $\text{XCH}_2-\text{CH}_2^+$, immer dann in Konformation 4 (vgl. die Darstellung dieser Konformation) vorliegen, wenn X elektronegativer als H ist. Ist X weniger elektronegativ als H, dann sollen die Kationen Konformation 3 (vgl. die Darstellung dieser Konformation) bevorzugen. Die entsprechenden Anionen, $\text{XCH}_2-\text{CH}_2^-$, sollen sich

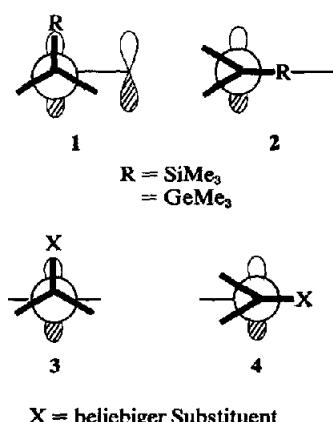
gerade umgekehrt verhalten. Kation und Anion sollten also bei identischen Substituenten X stets in entgegengesetzten Konformationen (3/4) vorliegen.

Wir untersuchen in dieser Arbeit das β -Silyläthyl Kation, $\text{H}_3\text{SiCH}_2-\text{CH}_2^+$ (1) und Anion, $\text{H}_3\text{SiCH}_2-\text{CH}_2^-$ (2) und die entsprechenden β -Germylethyl Ionen, $\text{H}_3\text{GeCH}_2-\text{CH}_2^+$ (3) und $\text{H}_3\text{GeCH}_2-\text{CH}_2^-$ (4). Nach den voranstehenden Regeln würden wir für beide Kationen Konformation 3 und für beide Anionen Konformation 4 erwarten. Die Voraussage, dass die Anionen nicht in Konformation 3 vorliegen sollen, befindet sich in Widerspruch mit unseren experimentellen und theoretischen Ergebnissen¹ an Allylverbindungen, die ganz eindeutig die Konformation 3 entsprechende Konformation 1 bevorzugen. Die Analogie zwischen beiden Fällen tritt hervor, wenn wir bedenken, dass das π System in den Anionen ein doppelt besetztes $2p\pi$ AO und in den Allylverbindungen ein doppelt besetztes Äthylen π MO ist.

Um diesen Widerspruch zu klären (und um damit die Konformationsregeln für Äthyl Kationen und Anionen⁶ zu überprüfen) haben wir eine theoretische Untersuchung (CNDO/2 Methode⁷) der Systeme (1)–(4) unternommen. Wir zeigen in dieser Arbeit, dass die wohl zu sehr vereinfachten Regeln für X = H_3Si und X = H_3Ge versagen. Sowohl Kationen wie auch Anionen sollten (in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen an Allylverbindungen) in Konformation 3 vorliegen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wir nehmen an (gleiche Annahmen sind auch bei der Herleitung der Konformationsregeln verwen-



det worden⁶), dass Kationen und Anionen gleiche Geometrien haben (C_{α} planar, C_4 -tetraedrisch, Bindungslängen: $C-C = 1.534 \text{ \AA}$,⁸ $C-H = 1.093$,⁸ $Si-C = 1.867 \text{ \AA}$ ⁹ und $Ge-C = 1.9453 \text{ \AA}$ ¹⁰).

Tabelle 1 enthält die für (1)–(4) und Konformationen 3 und 4 berechneten Gesamtenergien. In allen Fällen ist Konformation 3 stabiler als 4, wenn auch der Stabilitätsunterschied bei den Kationen bedeutend größer ist. Sowohl Kation als auch Anion werden in Konformation 3 mehr durch $X = H_3Ge$ als durch $X = H_3Si$ begünstigt.

Die Wechselwirkung zwischen H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 und dem $2p\pi$ Zentrum kann modellmäßig auf drei Mechanismen zurückgeführt werden: [1] Eine induktive Beeinflussung des $2p\pi$ -AO durch die Substituenten H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 , [2] eine $\sigma\pi$ konjugative Wechselwirkung (Hyperkonjugation) zwischen σ MOs der H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 Gruppen und dem $2p\pi$ AO, und [3] eine konjugative Wechselwirkung zwischen den d AOs am Silizium-bzw. Germaniumatom und dem $2p\pi$ AO.

Es gibt eine elegante Methode,¹¹ die es ermöglicht, konjugative Wechselwirkungen (Wechselwirkungsmechanismen [2] und [3]) und induktive Wechselwirkungen (Wechselwirkungsmechanismus [1] näherungsweise zu trennen. Sie besteht darin, alle Resonanzintegrale zwischen denjenigen AOs, zwischen denen Konjugation aufgehoben werden soll, null zu setzen. Nach dieser Vorschrift setzen wir alle Resonanzintegrale zwischen dem $2p\pi$ AO (am trigonalen planaren Zentrum) und allen AOs, die an σ Bindungen beteiligt sind, null. Die Differenzen der Gesamtenergien zwischen den konjugativ gekoppelten (Tabelle 1) und so konjugativ entkoppelten Systemen (Ausschluss der Hyperkonjugation und der d - $2p\pi$ Wechselwirkung) sind in Tabelle 2 angegeben.

Ein Vergleich der relativen Stabilitäten der Konformationen 3 und 4 in Tabelle 1 und 2 zeigt, dass diese durch konjugative Wechselwirkungen zwischen dem $2p\pi$ AO und den Substituenten H_3SiCH_2 und H_3GeCH_2 zu erklären sind (die relativen Stabilitäten in Tabelle 2 werden etwas zu gross erhalten, was vermutlich der angewandten Methode der Konjugationsunterbrechung zuzuschreiben ist).

Tabelle 1. Gesamtenergien und relative Stabilitäten der β -Silyl- und β -Germyläthyl Kationen (1) und (3) und Anionen (2) und (4) in den Konformationen 3 und 4.

Verbindung	Gesamtenergie		Relative Stabilität	
	3 [au]	4 [au]	(3-4) [au]	(3-4) [kcal/Mol]
$H_3SiCH_2CH_2^{\oplus}$ (1)	-23.167	-23.111	-0.056	-34.9
$H_3SiCH_2CH_2^{\ominus}$ (2)	-23.487	-23.476	-0.011	-6.8
$H_3GeCH_2CH_2^{\oplus}$ (3)	-22.723	-22.657	-0.066	-41.3
$H_3GeCH_2CH_2^{\ominus}$ (4)	-23.036	-23.014	-0.022	-13.6

Tabelle 2. Differenz der Gesamtenergien mit und ohne konjugative Kopplung und relative Stabilitäten der β -Silyl- und β -Germyläthyl Kationen (1) und (3) und Anionen (2) und (4) in den Konformationen 3 und 4

Verbindung	Differenz der Gesamtenergien		
	3 [kcal/Mol]	4 [kcal/Mol]	(3-4) [kcal/Mol]
$H_3SiCH_2CH_2^{\oplus}$ (1)	-104.4	-64.4	-40.0
$H_3SiCH_2CH_2^{\ominus}$ (2)	-39.9	-26.3	-13.6
$H_3GeCH_2CH_2^{\oplus}$ (3)	-113.1	-65.4	-47.7
$H_3GeCH_2CH_2^{\ominus}$ (4)	-50.0	-27.3	-22.7

Eine Abschätzung des $2p\pi-d$ Anteils (Wechselwirkungsmechanismus [3]) an der konjugativen Wechselwirkung wird möglich, wenn wir die relativen Stabilitäten der Konformationen 3 und 4 ohne Berücksichtigung der d AOs am Si-bzw. Ge-Atom (sp Basis) berechnen (Tabelle 3) und diese dann mit den entsprechenden Werten der Tabelle 1, die mit Einschluss der d AOs (spd Basis) erhalten werden, vergleichen.

Der Vergleich zeigt, dass die d AOs die Konformation 4 relativ mehr stabilisieren, als 3. Läßt man die d AOs unberücksichtigt, so wird 3 in allen Fällen relative zu 4 noch stabiler. Dieses Ergebnis zeigt, dass hyperkonjugativer Effekt (Wechselwirkungsmechanismus [2] und $2p\pi-d$ Effekt (Wechselwirkungsmechanismus [3]) einander entgegen gerichtet sind und bestätigt die Rolle der Hyperkonjugation als eindeutig konformationsbestimmenden Mechanismus. Als wesentlichen Punkt müssen wir dabei hervorheben, dass auch bei den Anionen Konformation 3 (C-Si Hyperkonjugation) vor Konformation 4 (C-H Hyperkonjugation) hyperkonjugativ begünstigt ist.

Die mit der hyperkonjugativen Wechselwirkung verknüpften Elektronendichteänderungen (Differenz der Elektronendichten mit Konjugation (im wesentlichen Hyperkonjugation) und ohne Konjugation (Konjugationssperre)) sind in Abb. 1 für das Kation (1) und Abb. 2 für das Anion (2) dargestellt. Abb. 1 (3) und Abb. 2 (3) zeigen die

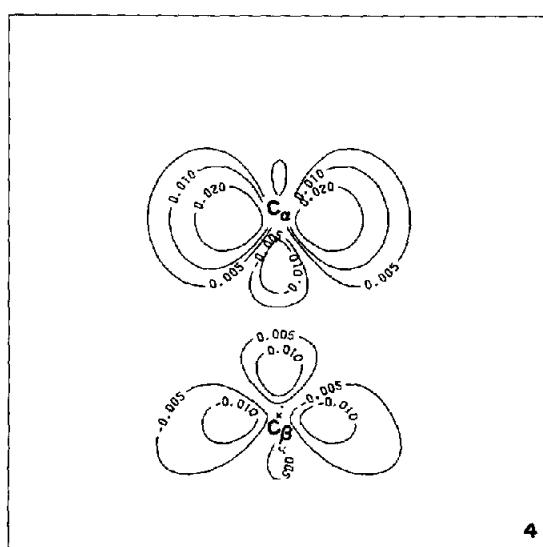
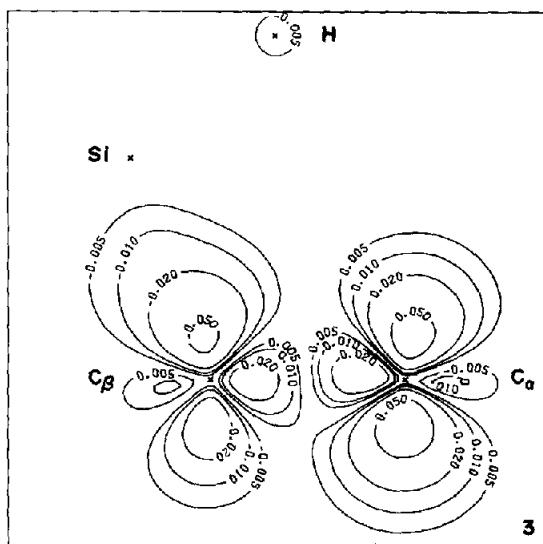


Abb. 1. Computer-Darstellungen der Differenzelektronendichten (Differenz der Elektronendichte mit und ohne Hyperkonjugation) des β -Silyläthyl Kations (1) in den Konformationen 3 (Linien gleicher Differenzdichte in $[e/\text{au}^3]$ in der durch die Atome Si, C_α und C_β festgelegten Ebene) und 4 (Linien gleicher Elektronendichte in $[e/\text{au}^3]$ in der dazu senkrechten Ebene durch C_α , C_β).

Differenzdichten in der Ebene Si für Konformation 3 und Abb. 1 (4) und Abb. 2 (4) für Konformation 4 in der dazu senkrechten Ebene, die durch C_α und C_β verläuft. Im Kation werden Elektronen vom Substituenten $H_3\text{SiCH}_2$ (bei 3 im wesentlichen aus dem Si-C Bindungsbereich, bei

4 aus den C-H Bindungsbereichen) in den $2p\pi$ Bereich überführt. Im Anion wird umgekehrt die Dichte im $2p\pi$ Bereich vermindert und Elektronen zusätzlich im Substituenten $H_3\text{SiCH}_2$ untergebracht (es ist bemerkenswert, dass die Aufnahme der zusätzlichen Elektronen in 3 im wesentlichen auf der dem $2p\pi$ AO abgewandten Seite erfolgt).

Die bisherigen Ergebnisse (Gesamtenergien, Hyperkonjugationsenergien, Elektronendichten) zeigen, dass Si-C und Ge-C Hyperkonjugation nicht nur im Kation sondern auch im Anion konformationsbestimmend ist. Die Konformationser-

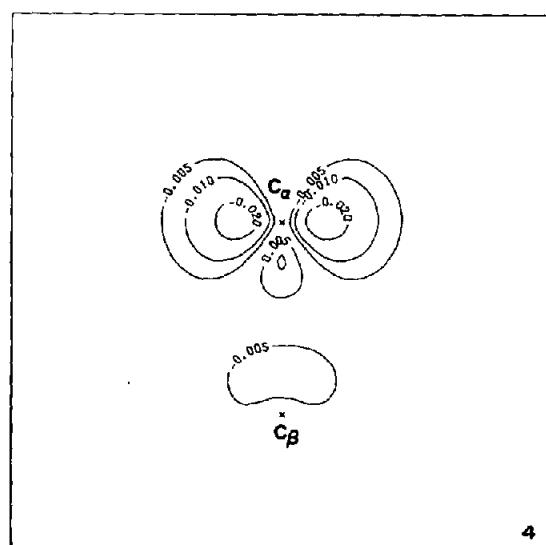
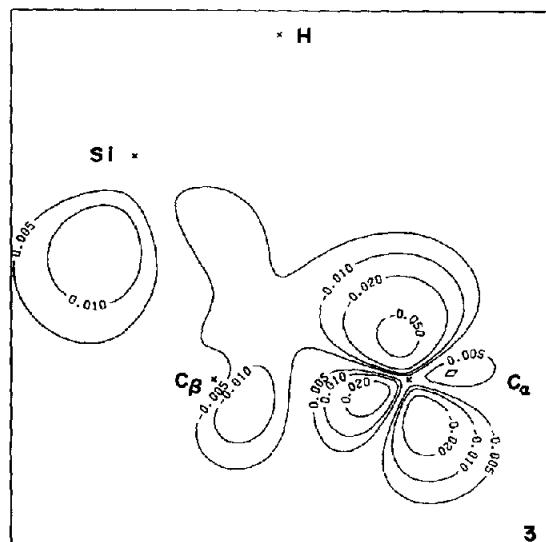


Abb. 2. Analoge (vgl. Text zur Abb. 1) Computer-Darstellungen der Differenzelektronendichte des β -Silyläthyl Anions (2) in den Konformationen 3 und 4.

Tabelle 3. Gesamtenergien und relative Stabilitäten ohne Berücksichtigung von d AO am Siliziumatom – bzw. Germanium atom (sp Basis) der β -Silyl- und β -Germyläthyl Kationen (1) und (3) und Anionen (2) und (4) in den Konformationen 3 und 4

Verbindung	Gesamtenergie		Relative Stabilität	
	3 [au]	4 [au]	(3-4) [au]	(3-4) [kcal/Mol]
$H_3SiCH_2CH_2^{\oplus}$ (1)	-22.785	-22.725	-0.061	-38.0
$H_3SiCH_2CH_2^{\ominus}$ (2)	-23.065	-23.051	-0.014	-9.0
$H_3GeCH_2CH_2^{\oplus}$ (3)	-22.366	-22.293	-0.073	-45.8
$H_3GeCH_2CH_2^{\ominus}$ (4)	-22.651	-22.615	-0.036	-22.8

wartungen (nach den Konformationsregeln⁶) für das Anion sind mit diesem Ergebnis im Widerspruch (wie eingangs erwähnt). Wir wollen nun noch die Ursachen für das Versagen der qualitativen Regeln für $X = H_3Si$ erläutern.

Abb. 3 zeigt für das Kation (1) die unter Konjugationssperre erhaltene Energie des $2p\pi$ AO und die Energien derjenigen MOs im entkoppelten H_3SiCH_2 Teil, die nach Symmetrie, Energie und Koeffizient (dieser soll möglichst gross sein) des $2p$ AO an C_b für eine effektive Wechselwirkung mit dem $2p\pi$ Teil in den Konformationen 3 und 4 geeignet sind. Nach störungstheoretischen Regeln ist die Wechselwirkung zwischen dem $2p\pi$ AO und den H_3SiCH_2 MOs (Basis MOs) gross, wenn

die Energiedifferenz zwischen den Basis MOs klein und die Überlappung gross ist. Die Wechselwirkung zwischen dem leeren $2p\pi$ AO und besetzten σ MOs in H_3SiCH_2 wirkt (nach Einschalten der Konjugation) stabilisierend, da das leere $2p\pi$ AO zwar destabilisiert, dafür aber die besetzten H_3SiCH_2 MOs stabilisiert werden. Die Zahlen unter den Energieniveaus sind die Koeffizienten, mit denen das $2p\pi$ AO (nach Einschalten der Konjugation) den angegebenen σ MOs beimischt. Aus den beschriebenen Gründen folgt, dass Konformation 3 des Kations (1) am stabilsten (mehr und größere stabilisierende Beiträge in 3 als in 4) ist.

Wir betrachten nun das analoge Schema (Abb. 4)

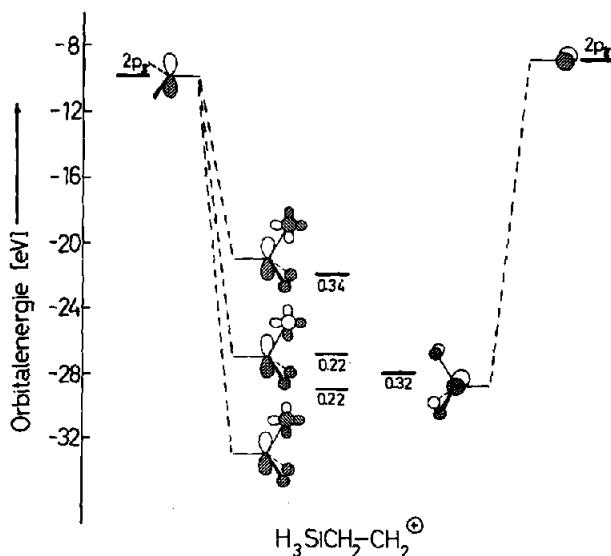


Abb. 3. $2p\pi$ AO und MOs im konjugativ entkoppelten H_3SiCH_2 Teil des β -Silyläthyl Kations (1) in den Konformationen 3 und 4. Dargestellt sind die MOs, die nach Symmetrie, Energie und Koeffizient des $2p$ AO an C_b für eine effektive Wechselwirkung bei Kopplung an den $2p\pi$ Teil geeignet sind. Nur die zu den dicker gezeichneten Niveaus zugehörigen MOs wurden bei Ableitung der Konformationsregeln⁶ berücksichtigt.

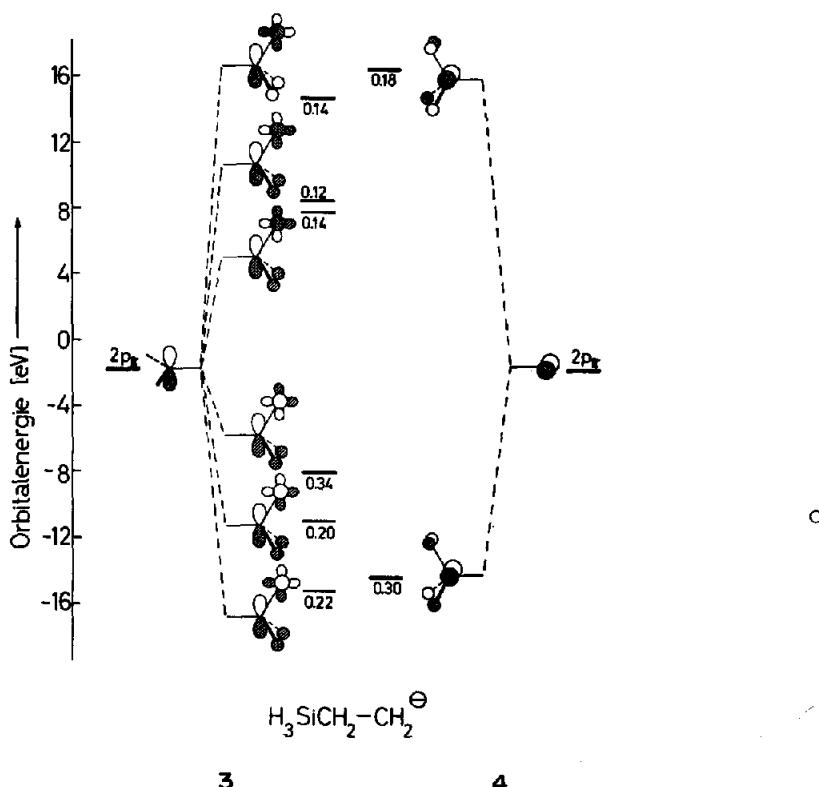


Abb. 4. Analoge (vgl. Text zur Abb. 3) Energie- und MO-Schemata des β -Silyläthyl Anions (2) in den Konformationen 3 und 4. Beim Anion müssen neben besetzten auch leere MOs des H_3SiCH_2 Teils berücksichtigt werden.

für das Anion (2). In diesem Fall (doppelt besetztes $2p\pi$ AO) heben sich die Wechselwirkungen zwischen dem $2p\pi$ AO und den besetzten σ MOs näherungsweise auf (das $2p\pi$ AO wird jeweils näherungsweise um den gleichen Betrag destabilisiert wie ein entsprechendes σ MO in H_3SiCH_2 stabilisiert wird). Es bleiben die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen dem doppelt besetzten $2p\pi$ AO und den unbesetzten σ MOs. Es gibt mehr und stärker stabilisierende Beiträge in 3 als in 4. Deswegen ist das Anion (2) in Konformation 3 stabiler als in 4.

In Abb. 3 und 4 sind einige Niveaus durch dickere Striche hervorgehoben. Die zu diesen Niveaus zugehörigen MOs sind direkt verwandt mit den bei der Herleitung der Konformationsregeln⁸ zugrundegelegten MOs der $\text{H}_3\text{C}_\alpha$ Gruppe. Es wurde bei dieser Herleitung angenommen, daß durch Ersatz eines H-Atoms in H_3C durch X nur eine durch die unterschiedliche Elektronegativität von X bedingte Verschiebung der $\text{H}_3\text{C}_\alpha$ MOs bewirkt wird. Diese Annahme ist unzutreffend, wie Abb. 3 und 4 demonstrieren. Neben den nach⁸ erwarteten MOs (dickere Striche) existieren unter Wirkung von H_3Si weitere energiegünstige MOs, die eine zusätzliche Stabilisierung von Kation (1) und Anion (2) in Konformation 3 übernehmen kön-

nen. Es ist ferner in Abb. 4 bemerkenswert, daß das unbesetzte σ MO (dicker Strich) in 3 energetiefer als in 4 liegt.

Schlussfolgerungen

Wie unsere Ergebnisse zeigen, ist es nicht zulässig, den Substituenteneinfluß in $\text{XCH}_2-\text{CH}_2^\oplus$ und $\text{XCH}_2-\text{CH}_2^\ominus$ nur durch die "Elektronegativität des Substituenten" zu beschreiben. Ein Substituent wie H_3Si oder H_3Ge verschiebt nicht nur vorgegebene H_3C Niveaus (Elektronegativitätseffekt), sondern hat zusätzlich hoch liegende besetzte und tief liegende unbesetzte σ MOs, die bei den konformativen Stabilitätsfragen berücksichtigt werden müssen. Es sind diese MOs, die auch das Anion (entgegen den Konformationsregeln) durch hyperkonjugative Kopplung ($\sigma\pi$ Wechselwirkung) in Konformation 3 stabiler als in Konformation 4 werden lassen.

Danksagung – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

LITERATUR

- ¹(a) U. Weidner und A. Schweig, *Angew. Chem.* **84**, 167 (1972); *idem. internat. Edit.* **11**, 146 (1972); (b) *idem. J.*

- Organometal. Chem.* **39**, 261 (1972); (c) A. Schweig, U. Weidner und G. Manuel, *Ibid.* im Druck.
- ²Konformation I ist unter den vielen möglichen Konformationen (z.B. auch gauche Konformationen), die Hyperkonjugation zulassen, herausgegriffen. Welche dieser Konformationen vorrangig populiert ist (d.h. praktisch allein vorliegt), ist nicht bekannt
- ³Als geeignetes Beispiel lassen sich hier die Hyperkonjugationsarbeiten von Traylor anführen, in denen stets angenommen wird, Hyperkonjugation sei nicht im Molekül, sondern erst im zugehörigen Kation wirksam: (a) T. G. Traylor, W. Hanstein, H. J. Berwin, N. A. Clinton und R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5715 (1971); (b) T. G. Traylor, H. J. Berwin, J. Jerkunica und M. L. Hall, *Pure Appl. Chem.* **30**, 599 (1972)
- ⁴(a) C. Eaborn und S. H. Parker, *J. Chem. Soc.* 939 (1954); (b) C. Eaborn, *Ibid.* 4858 (1956); (c) A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton und D. J. Young, *J. Organometal. Chem.* **20**, 49 (1969); (d) A. W. P. Jarvie, *Organometal. Chem. Rev. A6*, 153 (1970)
- ⁵C. G. Pitt, *J. Organometal. Chem.* **23**, C35 (1970)
- ⁶R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre und L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6221 (1972)
- ⁷J. A. Pople und D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York (1970). Diese Methode wurde auf die vierte Periode erweitert. Über dieses Verfahren wird gesondert berichtet H. L. Hase und A. Schweig, *Theoret. Chim. Acta*, im Druck
- ⁸H. C. Allen und E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **31**, 1062 (1959)
- ⁹R. W. Kilb und L. Pierce, *J. Chem. Phys.* **27**, 108 (1957)
- ¹⁰V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **30**, 1210 (1959)
- ¹¹N. C. Baird, *Theoret. Chim. Acta* **16**, 239 (1970)