

# VU Research Portal

## Hypervalence and Aromaticity

Pierrefixe, S.C.A.H.

2008

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### ***citation for published version (APA)***

Pierrefixe, S. C. A. H. (2008). *Hypervalence and Aromaticity*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

## 10 Samenvatting

In dit proefschrift wordt verslag gedaan van theoretisch chemisch onderzoek aan de fundamentele concepten van hypervalentie en aromaticiteit, onder gebruikmaking van de dichtheidsfunctionaal-theorie (DFT). Deze beide concepten hebben betrekking op de neiging van een systeem om zijn bindingen te localiseren dan wel te delocaliseren. Hypervalente en aromatische moleculen hebben in het algemeen een hoogsymmetrische structuur met equivalente bindingen terwijl niet-hypervalente en anti-aromatische moleculen asymmetrisch zijn met, elkaar afwisselend, korte en lange bindingen. Het doel van dit promotie-onderzoek is het ontwikkelen van een helder fysisch model, dat ons in staat stelt om de aard en oorsprong van (niet-)hypervalentie en (anti-)aromaticiteit te *begrijpen*. Met andere woorden, wij willen begrijpen welk fenomeen er in het bindingsmechanisme verantwoordelijk voor is, of een atoom al dan niet een hypervalente structuur kan vormen en of een  $\pi$ -geconjugeerde ring wel of niet een aromatische structuur aanneemt met gedelocaliseerde dubbele bindingen.

Het gewenste inzicht wordt hier, uitgaande van het Kohn-Sham molecuul-orbitaal (MO) model, verkregen door analyses van de elektronische structuur op basis van DFT-berekeningen met het Amsterdam-Density-Functional (ADF) programma.

De eerste twee hoofdstukken van dit proefschrift omvatten een algemene inleiding in het onderzoeksveld van hypervalentie en aromaticiteit alsmede een overzicht van gebruikte theoretische methoden en technieken (DFT en ab-initio). Het proefschrift is voorts opgesplitst in twee delen die gewijd zijn aan respectievelijk hypervalentie en aromaticiteit.

Deel I van het proefschrift behandelt hypervalentie. Eerst wordt in hoofdstuk 3 op het BP86/TZ2P-niveau onderzocht waarom lithium en silicium hypervalente structuren kunnen vormen terwijl waterstof en koolstof deze eigenschap missen. De hiervoor gebruikte

modelsystemen zijn de hypervalente  $\text{Li}_3^-$  en  $\text{SiH}_5^-$  versus de isoelectronische maar niet-hypervalente  $\text{H}_3^-$  respectievelijk  $\text{CH}_5^-$ . De hypervalentie van Li en Si blijkt geen verband te houden het beschikbaar zijn van laag-energetische AO's,  $2p$  en  $3d$  respectievelijk. Verder is er geen verschil tussen de vier modelsystemen aangaande hun voornaamste bindingsmechanisme langs de X–A–X hoofdas. Dit wordt in alle gevallen verzorgd door een 3-center-4-electron-binding en bevat dus niet de sleutel voor een verklaring van het verschil in bindingsmogelijkheden tussen Li en Si versus H en C. Het onderscheid tussen koolstof en silicium, zo blijkt uit onze analyses, wordt daarentegen veroorzaakt door de kleinere effectieve grootte van eerst genoemde en het daarmee gepaard gaande gebrek aan ruimte daaromheen in vergelijking met silicium. Interessant genoeg is een soortgelijk sterisch mechanisme verantwoordelijk voor het verschil in bindingsgedrag tussen H en het effectief grotere Li-atoom. Dit is zo ondanks het feit dat zich de beide substituenten in de overeenkomstige symmetrische en lineaire, tweevoudig gecoördineerde  $\text{H}_3^-$  en  $\text{Li}_3^-$  aan weerszijden van het centrale atoom bevinden.

In hoofdstuk 4 worden de hierboven beschreven inzichten in het wel of niet hypervalent zijn van koolstof en silicium verder ontwikkeld tot het "Ball-in-a-Box" ("bol-in-een-does") model dat de (niet-)hypervalentie van  $[\text{Cl-AH}_3\text{-Cl}]^-$  systemen met A = C en Si beschrijft en verklaart. Analoog aan  $\text{CH}_5^-$  en  $\text{SiH}_5^-$  is  $[\text{Cl-CH}_3\text{-Cl}]^-$  labiel met de neiging om één van zijn axiale C–Cl-bindingen te verkorten en de andere grotendeels te verbreken, terwijl het isostructurele en isoelectronische  $[\text{Cl-SiH}_3\text{-Cl}]^-$  een stabiel, pentavalent systeem vormt met een gedelocaliseerde structuur die door twee equivalente Si–Cl-bindingen gekarakteriseerd wordt. Het Ball-in-a-Box model stoelt op MO-theorie en BP86/TZ2P DFT-berekeningen en onthult de sleutelrol van sterische factoren. Het stelt ons in staat bovenstaande fenomenen gemakkelijk te begrijpen in termen van de verschillen in grootte tussen de atomen. In dit model vormen de vijf substituenten een kooi of "doos"  $\text{ClH}_3\text{Cl}^-$  waarin zij onderling in sterisch contact zijn. Het centrale atoom A kan nu opgevat worden als een "bol" in deze doos. Silicium past vrijwel exact in de doos en kan tegelijkertijd met het "deksel" en de "bodem" wisselwerken. Dit levert het hypervalente  $\text{ClSiH}_3\text{Cl}^-$  op met een trigonaal-bipyramidale structuur. In tegenstelling hiertoe is koolstof te klein om tegelijkertijd tegen de bodem en het deksel aan te zitten: koolstof kan dus alleen aan één van beide binden. Dientengevolge "valt" het koolstofatoom op de bodem van de doos hetgeen tot het asymmetrische  $\text{Cl}^- \cdots \text{H}_3\text{CCl}$  leidt met één gelocaliseerde C–Cl-binding en een lang C–Cl-contact. Het ball-in-a-box model wordt ook ondersteunt door het feit dat de centrale barrière voor de  $\text{S}_{\text{N}}2$ -reactie van het nucleofiel  $\text{Cl}^-$  daalt langs de reeks van substraten  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $^{\bullet}\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $^{\ominus}\text{CHCl}$  en  $^{\ominus\ominus}\text{CCl}$ . We hebben onze resultaten voor  $\text{ClCH}_3\text{Cl}^-$  en  $\text{ClSiH}_3\text{Cl}^-$  verder gegeneraliseerd naar andere centrale atomen uit groep 14 (Ge, Sn en Pb) en naar andere axiale substituenten (F).

In hoofdstuk 5 hebben wij systemen bestudeerd die de door het ball-in-a-box-model voorspelde "gedragsregels" overtreden: hoewel zij isostructureel en isoelectronisch met

bovenstaande  $[X-CH_3-X]^-$  systemen zijn, nemen de edelgas–methylkation-complexen  $[Ng-CH_3-Ng]^+$  voor  $Ng =$  helium en neon een volmaakt  $D_{3h}$ -symmetrische structuur aan met daarin een stabiel, hypervalent koolstofatoom dat twee gelijkwaardige C–Ng-bindingen vormt. Onze analyses tonen aan dat het koolstofatoom in  $[Ng-CH_3-Ng]^+$  niet langer als een bol in een doos bestaande uit vijf substituenten beschouwd kan worden, omdat het veel sterker aan de equatoriale H-atomen bindt dan aan de axiale edelgas-substituenten. Het  $[Ng-CH_3-Ng]^+$  systeem kan in wezen beter opgevat worden als een "disk between balls" ("schijf-tussen-bollen"). Hierbij wordt de schijf gegeven door  $CH_3^+$  en stellen de twee edelgas-atomen de twee bollen voor.

Tenslotte stellen wij voor om systemen met vijfvoudig gecoördineerd koolstof te classificeren aan de hand van een spectrum dat van de ball-in-a-box-situatie aan het ene uiteinde (niet-hypervalente C in hoofdstuk 4) naar het disk-between-balls-model aan het andere uiteinde loopt (hypervalente C in hoofdstuk 5). De positie van een systeem in dit spectrum wordt bepaald door de verhouding tussen (d.w.z., de relatieve grootte van) de sterkte van de koolstof-equatoriale-substituent binding (C–H<sup>eq</sup>) versus die van de koolstof–axiale-substituent binding (C–X<sup>ax</sup>). Hypervalente systemen (zoals  $[He-CH_3-He]^+$ ) hebben grote C–H<sup>eq</sup>/C–X<sup>ax</sup>-verhoudingen terwijl echte niet-hypervalente systemen (zoals  $[Cl-CH_3-Cl]^-$ ) kleine C–H<sup>eq</sup>/C–X<sup>ax</sup>-verhoudingen hebben. Tussenliggende "zwak niet-hypervalente" gevallen (d.w.z., systemen met een zwakke neiging om één van de axiale koolstof-substituent bindingen te localiseren en de andere gedeeltelijk te verbreken), zoals de  $[Ng-CH_3-Ng]^+$ -complexen met de zwaardere edelgasatomen, komen overeen met moderate C–H<sup>eq</sup>/C–X<sup>ax</sup>-verhoudingen.

Deel II van dit proefschrift gaat over het concept aromaticiteit. In hoofdstuk 6 wordt eerst de oorsprong van de regelmatige geometrie van benzeen en de gelocaliseerde geometrie van 1,3-cyclobutadiëen onderzocht op het BP86/TZ2P-niveau van DFT. De structuur is één van de hoofdindicatoren voor aromaticiteit en anti-aromaticiteit: een regelmatige structuur met gedelocaliseerde dubbele bindingen (bijv. benzeen) is typerend voor aromaticiteit, terwijl een vervormde geometrie met gelocaliseerde dubbele bindingen (bijv. 1,3-cyclobutadiëen) karakteristiek is voor anti-aromaticiteit. Hier wordt een MO-model van aromaticiteit voorgesteld, dat in termen van eenvoudige overlap-argumenten verklaart, waarom dit zo is. Ons MO-model is gebaseerd op nauwkeurige Kohn-Sham-DFT-analyses van de bindingsmechanismen in benzeen en 1,3-cyclobutadiëen en hoe deze afhangen van een geometrische vervorming van deze moleculen van een regelmatige, gedelocaliseerde ringstructuur naar ringen met gelocaliseerde dubbele bindingen. Wij tonen aan dat de  $\pi$ -electronen altijd, dus zowel in aromatische als anti-aromatische systemen, de neiging hebben om dubbele bindingen te *localiseren*, tegen de delocaliserende kracht van de  $\sigma$ -electronen in.

Een cruciaal punt is dat de  $\pi$ -electronen desondanks de beslissende factor zijn met betrekking tot de vraag of een structuur haar dubbele bindingen wel of niet localiseert. Dit volgt uit een kwalitatief verschillende geometrie-afhankelijkheid van de  $\pi$ -overlap in benzeen en cyclobutadiën. In aromatische moleculen komt de localiserende neiging van het  $\pi$ -systeem voort uit een subtiel samenspel van elkaar tegenwerkende overlap-effecten. De localiserende kracht van het  $\pi$ -systeem is hierdoor te zwak om het delocaliserende  $\sigma$ -systeem te overheersen. Daarentegen werken in de anti-aromatische ring alle  $\pi$ -overlap-effecten in dezelfde richting, waardoor een sterke tendens tot localisatie van de dubbele bindingen ontstaat. Hierdoor is de localiserende kracht van het  $\pi$ -systeem in een anti-aromatische ring sterk genoeg om het  $\sigma$ -systeem te overheersen.

In hoofdstuk 7 laten wij zien dat het in hoofdstuk 6 voor cyclobutadiën en benzeen ontwikkelde MO-model ook van toepassing is op de grotere analoge, het anti-aromatische cyclooctatetraën ( $C_8H_8$ ) respectievelijk het zwak aromatische cyclodecapentaën ( $C_{10}H_{10}$ ). In geen van de gevallen streeft het  $\pi$ -systeem naar een regelmatige, gedelocaliseerde ringstructuur. Zo'n symmetrische structuur met equivalente C–C bindingen heeft dezelfde oorzaak als in het geval van cyclohexaan, namelijk het  $\sigma$ -electronen-systeem. Desondanks bepaalt het  $\pi$ -systeem of er sprake is van delocalisatie door het al eerder genoemde kwalitatieve verschil in geometrie-afhankelijkheid van de  $\pi$ -overlap in de aromatische ( $C_6H_6$  and  $C_{10}H_{10}$ ) versus de anti-aromatische ringen ( $C_4H_4$  and  $C_8H_8$ ). In de twee laatst genoemde gevallen, werken alle  $\pi$ -overlap-effecten in dezelfde richting en zijn sterk genoeg om het delocaliserende  $\sigma$ -systeem te overheersen. De gebogen, niet-vlakke geometrie van cyclooctatetraën is het gevolg van een iets sterkere sterische repulsie tussen aangrenzende C–H bindingen. In de aromatische ringen, komt de localiserende werking van het  $\pi$ -systeem weer voort uit een subtiel samenspel van elkaar tegenwerkende overlap-effecten en is hierdoor te zwak om het delocaliserende  $\sigma$ -systeem te overheersen. In cyclodecapentaën is de localiserende kracht van het  $\pi$ -systeem iets groter dan in benzeen maar deze is, in onze BP86-berekeningen, nog niet toereikend om het delocaliserende  $\sigma$ -systeem te overheersen. Het resultaat is een gedelocaliseerde structuur die echter een niet-vlakke, zadelvormige conformatie aanneemt om sterische repulsie tussen aangrenzende C–H-bindingen te minimaliseren. Onze analyses van de elektronische structuur bevestigen dus de afname van het aromatische karakter van het  $\pi$ -systeem in cyclodecapentaën vergeleken met benzeen.

In hoofdstuk 8 laten wij verder zien dat ons MO-model voor aromaticiteit niet alleen voor het archetypische, organische benzeen molecuul geldt, maar ook voor *heterocyclische* en *anorganische* benzeen-analoga, zoals *s*-triazine, hexazine, borazine, boroxine, hexasilabenzeen en hexafosfabenzeen. Hexazine, hexasilabenzeen en hexafosfabenzeen nemen hierbij, anders dan de overige modelsystemen, een niet-vlakke evenwichtsstructuur aan. We hebben in onze studie ook de vlakke conformaties van hexazine, hexasilabenzeen en hexafosfabenzeen opgenomen om zodoende een directe vergelijking alsmede een consistente

scheiding van  $\sigma$ - en  $\pi$ -bindingsmechanismen voor alle modelsystemen mogelijk te maken. Het  $\pi$ -electronen-systeem begunstigt in geen van de gevallen een symmetrische, gedelocaliseerde ring. De regelmatige, symmetrische structuur die wij voor alle modelsystemen behalve hexazine vinden wordt daarentegen veroorzaakt door de delocaliserende kracht van het  $\sigma$ -electronen-systeem. In vlak hexazine is de delocaliserende werking van het  $\sigma$ -systeem minder uitgesproken, waardoor deze door het localiserende  $\pi$ -systeem overheerst kan worden. Hierdoor is  $D_{6h}$ -symmetrisch hexazine praktisch "onbeslist" maar met een lichte voorkeur voor localisatie, welke uiteindelijk in barrièreloze vorming van 3  $N_2$  moleculen resulteert.

Tenslotte zorgt het hier beschreven promotie-onderzoek ervoor dat de molecuul-orbitaal (MO) theorie een voorheen ten opzichte van de valence-bond (VB) theorie bestaande achterstand inhaalt met betrekking tot de beschrijving en verklaring van de fenomenen hypervalentie en aromaticiteit. Dit onderzoek beklemtoont ook hoe het samenspel van elektronische en sterische factoren bepalend is voor de vraag of een atoom stabiele, hypervalente structuren kan vormen, terwijl de vraag of een molecuul aromatisch dan wel anti-aromatisch is in eerste aanleg een elektronisch probleem is.