

# NEUERE ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BINDUNGSSTRUKTUR DER ELEMENTE DER VIERTEN HAUPTGRUPPE, I

Von

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

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität Budapest

(Eingegangen am 25. Juni 1968)

In vorliegender Arbeit wird über neuere Ergebnisse berichtet die von Verfassern auf dem Gebiete der Bindungsstruktur der Vinyl-, Allyl-, Phenyl- und Benzyl-Verbindungen der IV/1 Elemente erzielt wurden. Die physikalischen und chemischen Bindungsstruktur-Untersuchungen beruhen auf Dipolmomentenmessungen, Ultraviolett und Infrarot-Absorptionsspektren, magnetischen Kernresonanz- und Elektronspin Resonanzmessungen und auf quantenchemischen Berechnungen.

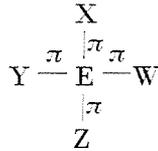
## I. Besondere Eigenschaften der Elemente der IV. Hauptgruppe

Es ist bekannt, daß die Elemente der zweiten Periode  $\sigma$ -Bindungen nur durch Hybridisation der  $2s$  und  $2p$  Orbitale und  $\pi$ -Bindungen nur mit Hilfe der verbleibenden  $2p$  Orbitale bilden können.

Der Kohlenstoff bildet z. B. lokalisierte kolligative  $\sigma$ -Bindungen in den  $sp$ ,  $sp^2$  und  $sp^3$  Hybridisationszuständen und es entstehen da im ersten Falle noch zwei und im zweiten eine  $\pi$ -Bindung. Dagegen bilden die anderen Elemente der Hauptgruppe IV/1 (Silizium, Germanium, Zinn und Blei) auch mit den  $sp^3$ ,  $sp^3d^2$  Hybridorbitalen kolligative — bzw. koordinative — kovalente Bindungen. Das liegt daran, daß bei diesen Elementen die Hauptquantenzahl drei oder mehr beträgt und darum zu den vorher erwähnten Zuständen nicht nur die durch Elektronen teilweise besetzten Elektronenbahnen  $s$  und  $p$ , sondern auch noch leere  $d$ -Bahnen gehören.

Das ist der Grund dafür, daß die Elemente Silizium, Germanium und Zinn mit Hilfe ihrer  $nd$  Atomorbitale nicht nur  $\sigma$ -Bindungen, sondern mittels der  $p$ -Bahnen der Nachbaratome auch dative  $d\pi-p\pi$  Bindungen bilden können, falls diese Atome ein einsames Elektronenpaar besitzen und dieses übergeben können.

Wird als häufigster Hybridisationszustand  $sp^3$  vorausgesetzt, so bilden die zentralen Silizium-, Germanium- und Zinnatome (Symbol E) in den Verbindungen vom Typ



mit den benachbarten X, Y, Z und W Atomen bzw. Atomgruppen  $\sigma$ ,  $\pi$ -Bindungen, d. h. Bindungen, die einen Doppelbindungscharakter haben. Beim Blei, das auch zu dieser Gruppe gehört, kommt die  $sp^3$  Hybridisation nur selten vor, da der Energieunterschied der  $s$  und  $p$ -Orbitale zu groß ist, und dieser Zustand daher eine sehr hohe Promotionsenergie besitzt.

Die Bindungsordnung der  $d\pi-p\pi$ -Bindung hängt von dem Bindungsabstand und von der effektiven Kernladung des elektronegativen Substituenten, d. h. von deren Wechselwirkung mit den  $d$ -Orbitalen ab. Je höher die Elektronegativität der Substituenten und je kleiner der Atomradius ist, desto mehr vermindert sich die Diffusität der  $nd$ -Bahnen bei den Elementen der vierten Hauptgruppe. Dies wurde auch durch die quantenchemischen Berechnungen von ORGEL, CRAIG und MAGNUSSON bekräftigt.

Das Siliziumatom bildet z. B. mit den folgenden Atomgruppen nicht nur eine gewöhnliche  $\sigma$ -Bindung, sondern eine  $\sigma$ -Bindung mit partiellem Doppelbindungscharakter und dative  $d\pi-p\pi$ -Bindungen.

Durch Silizium, Germanium, Zinn und Blei werden die obenerwähnten  $\sigma$  bzw.  $\pi$  ( $d\pi-p\pi$ )-Bindungen in  $sp^3$  Hybridisationszustände gebracht.

Zum Beispiel reagiert Silizium mit 4 Fluoratomen zu Siliziumtetrafluorid (Abb. 1).

In diesem Falle gelangt ein  $3s$  Elektron des Siliziums durch Promotion auf eine  $3p$  Bahn, wobei sich dann die Hybridorbitale  $h_1, h_2, h_3, h_4$  bilden. Die 4 Fluoratome nähern sich dem Siliziumatom aus tetraedrischer Richtung und bringen einen inneren Stark-Effekt nach der Ligandfeldtheorie hervor. Daraus folgt, daß die Degeneration der  $3d$  Niveaus teilweise aufhört. So entstehen die  $d\gamma$ -Orbitale der Hauptachse  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  (diese sind zweimal degeneriert) und die  $d_e$  Orbitale  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ , die dreimal degeneriert sind.

Silizium bildet im  $sp^3$  Hybridisationszustand vier lokalisierte kolligative  $\sigma$ -Bindungen mit den einsamen Elektronen der quasi  $sp^2$  Hybridorbitale der Fluoratome und es entstehen gleichzeitig vier leere lockernde  $\sigma^*$ -Molekülorbitale. Die zweimal degenerierten  $3d_\gamma$  Niveaus hybridisieren wahrscheinlich, und diese Hybridorbitale können mit den vier Fluoratomen partiell delokalisierte  $d\pi-p\pi$ -Bindungen zustande bringen.

Die Eigenfunktionen der Hybridorbitale sind

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{z^2} + d_{x^2-y^2})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{z^2} - d_{x^2-y^2}).$$

Die  $3d$ , Hybrid- $d$ -Orbitale bilden mit den restlichen mit je zwei Elektronen besetzten  $2p\pi$ -Bahnen der vier Fluoratome das zweimal degenerierte, vier Elektronen enthaltende  $\pi_1$ -Bindungsniveau und das ebenfalls vier Elektronen enthaltende  $\pi_2$ -Niveau. Das sich bildende zweimal degenerierte lockernde  $\pi_3$ -Molekülniveau ist natürlich leer. Das  $3d$ -Niveau nimmt — nach einer  $sd^3$  tetraedrischen Hybridisation mit dem  $2s$  Niveau — an der Bildung einer

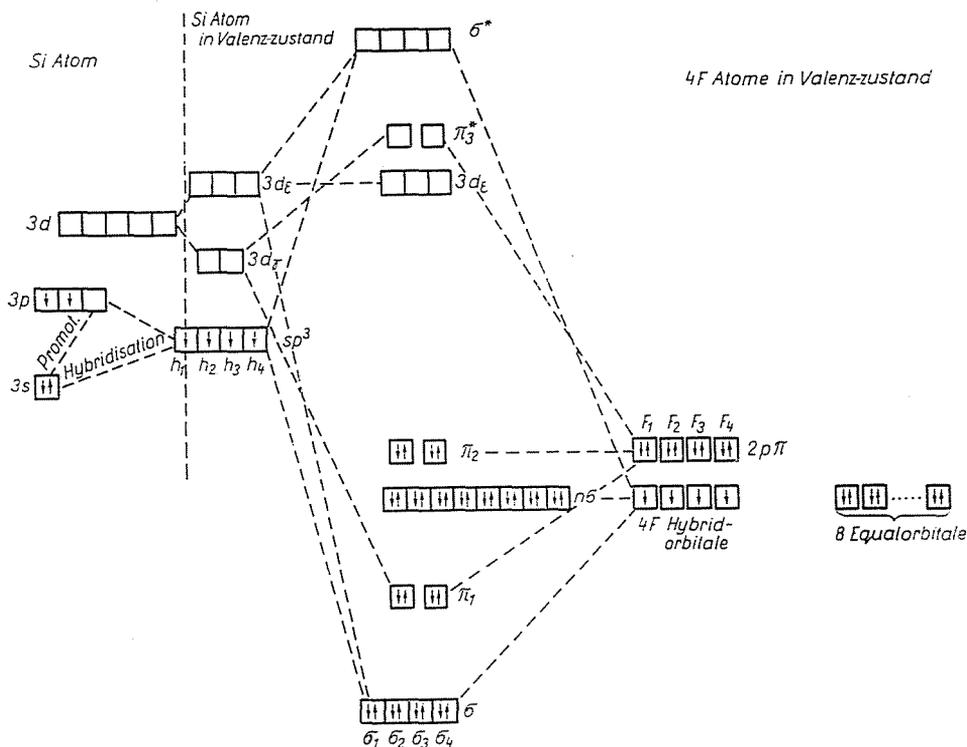


Abb. 1. Energieniveaus im  $\text{SiF}_4$  Molekül

$\sigma$ -Bindung teil, bzw. gibt den  $\pi_2$  Elektronen die Möglichkeit, durch Anregung auf die  $3d_\epsilon$ -Niveaus zu gelangen. Diese Hybridisation kann aber vernachlässigt werden.

Abb. 1 zeigt die Reihenfolge der Valenzenergieniveaus des Siliziumatoms und die 12 quasi  $sp^2$  Hybridorbitale der vier Fluoratome, ferner die verbleibenden vier  $\pi$ -Niveaus mit je zwei Elektronen. Auf den vier  $\sigma$ -Niveaus befinden sich 8 Elektronen, auf den zwei  $\pi_1$ -Bindungsniveaus 4 Elektronen und die weiteren Energieniveaus mit dem einsamen  $\sigma$ -Elektronenpaar auf dem  $sp^2$  Hybridniveau der Fluoratome. Schließlich folgen die zwei  $\pi_2$  Niveaus und die lockernden  $3d_\epsilon$ ,  $\pi_3^*$  und  $\sigma^*$  Niveaus (Abb. 2).

Abb. 2 zeigt die  $d\gamma_1$  und  $d\gamma_2$ -Hybridisationsverhältnisse. Hier wurden die zu den Hybridfunktionen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  gehörenden Flächen dargestellt. Die in der  $x$ - $y$  Ebene liegenden Oberflächen bilden einen rechten Winkel. Von den

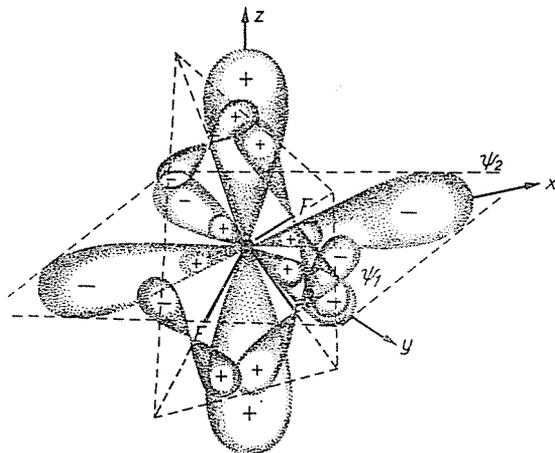


Abb. 2. Bildung der  $d\pi-p\pi$ -Bindung im  $\text{SiF}_4$  Molekül

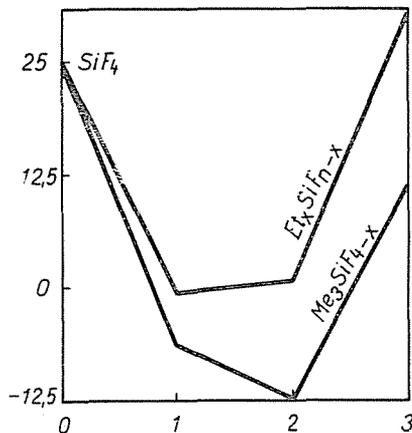


Abb. 3. Änderung des  $d\pi-p\pi$  Charakters in Verbindungen vom Typ  $\text{Alkyl}_n \text{SiF}_{(4-n)}$

vier Fluoratomen bilden je zwei in derselben Ebene  $d\pi-p\pi$  Bindungen mit je einem der  $d\gamma$  Orbitale. Diese  $d\pi-p\pi$ -Bindung ist ziemlich stark.

Der  $d\pi-p\pi$ -Charakter der Fluor-Silizium-Bindung ist von der Zahl der Fluoratome in der betreffenden Verbindung abhängig. Dieser Effekt ist in Abb. 3 dargestellt.

Das Kernresonanz-Signal der Methyl und Äthylfluor—Silizium-Verbindungen zeigt mit der Verminderung der Fluoratome ein Minimum, das sich aus zwei Effekten ergibt.

1. Der induktive Effekt. Die Si—F-Bindung wird mit der Erhöhung der Zahl der Fluoratome immer mehr kovalent. Daher nimmt die von der induktiven Wirkung entstammende Abschirmung des Fluors mit der Zahl der Fluoratome ab.

2. Die Abschirmung des Fluoratoms durch die  $d\pi-p\pi$ -Bindung erhöht sich mit der Zahl der Fluoratome, da der Doppelbindungscharakter dieser Bindung immer schwächer wird und die Fluoratome dadurch ihre  $2p\pi$  Elektronenpaare noch stärker anziehen können.

Diese zwei gegensätzlichen Effekte ergeben das Minimum in Abb. 3.

Diese Tatsachen erklären das unterschiedliche Verhalten der Elemente der IV. Hauptgruppe in ihren Verbindungen. Die Homologenreihen der Alkan-kohlenstoffderivate sind thermisch und thermooxydativ sehr stabil. Dagegen sind Silane leicht zersetzlich und pyrofor. Bei den Polychlorderivaten des Kohlenstoffs und Siliziums aber sind diese Eigenschaften vertauscht. Dies kann auf folgende Weise erklärt werden.

Aus den Angaben in Tabelle I ist zu entnehmen, daß die Bindungsabstände der Si—H- bzw. Si—Cl-Bindungen größer sind als im Falle der entsprechenden Kohlenstoffderivate. Daraus folgt, daß die zur Spaltung der Bindungen erforderliche Energie bei Siliziumverbindungen niedriger ist als bei den analogen Kohlenstoffderivaten. Dies ist der Fall, wenn der Substituent Wasserstoff ist, der nur eine einfache  $\sigma$ -Bindung ermöglicht. Bei den Chloranalogen ist die Lage umgekehrt, die Si—Cl-Bindung besitzt einen partiellen Doppelbindungscharakter, weil das Elektronenpaar des Chlors mit den leeren  $d$  Orbitalen des Siliziums koordiniert ist. Dagegen können die einsamen Elektronenpaare des Chloratoms nicht in die koordinativ gesättigte Atomschale des Kohlenstoffes eindringen. Wenn sich mehrere Siliziumatome verbinden, können sich neben den konjugierten  $d\pi-p\pi$ -Bindungen auch noch  $d\pi-d\pi$  Bindungen bilden. Die schwach koordinativen Elektronenpaare lagern sich über die Si—Si  $\sigma$ -Bindungen und stabilisieren das Molekül. Die Chlorderivate des Kohlenstoffes

Tabelle I

Charakteristische Angaben der E—H und E—Cl Bindungen

	C—H	Si—H	C—Cl	Si—Cl
Bindungsabstand	1,093	1,4798	1,709	2,0479
Bindungsenergie kcal/mol	99	77,4	79	126

(E = C bzw. Si)

sind wegen des sterischen und induktiven Effektes des Chlors zersetzlicher als die Polychlorsilane.

Abb. 4 zeigt die Strukturunterschiede zwischen Hexachloräthan und Hexachlordisilan.

KRIEGSMANN [1] zog Schlußfolgerungen aus der Kraftkonstante der einfachen Bindung und aus den Differenzen der experimentell erhaltenen Kraftkonstanten.

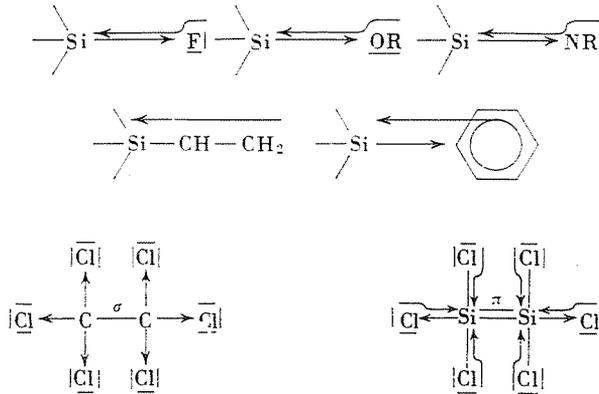


Abb. 4. Bindungsverhältnisse in  $C_2Cl_6$  und  $Si_2Cl_6$

Die Abweichung der experimentellen Werte des Polaritätsgrades der einfachen Bindung von den berechneten beweist ebenfalls den Doppelbindungscharakter.

Die partielle Ladung kann aus den Elektronegativitätswerten nach folgenden empirischen Formeln errechnet werden:

$$i = 1 - e^{1/4(x_A - x_B)}$$

$$i = 0,16(x_A - x_B) + 0,035(x_A - x_B)^2$$

$$i = \frac{m_{AB}}{eR}$$

wo  $x_A$  und  $x_B$  die Elektronegativitäten,  $i$  den partiellen Ladungsanteil,  $m_{AB}$  den Wert des A—B-Bindungsvektors,  $R$  den Bindungsabstand und  $e$  die Elementarladung bedeuten.

Es ist bekannt, daß sich der partiell ionische Charakter in einfacheren Fällen experimentell auch aus dem Bindungsdipolmoment ergibt.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde untersucht, mit welchen Atomgruppen das Siliziumatom neben der  $\sigma$ -Bindung partielle  $\pi$ -Bindungen bildet.

Tabelle II

Einige charakteristische Angaben der Si—X-Bindung

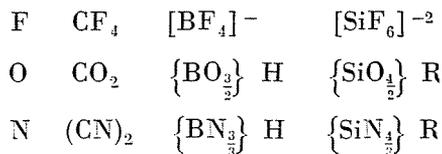
Bindung	Elektronegativität, $x$	Bindungskonstante, $\text{mdyn}/\text{Å}$	Einfache Bindungskonstante nach SIEBERT, $\text{mdyn}/\text{Å}$	Partielle Ladung		
				P	SS	Exp
Si—F	4	5,40	4,20	0,70	0,52	0,2520
Si—O	3,5	4,44	3,73	0,50	0,37	0,1430
Si—C	2,5	2,74	2,80	0,15	0,12	0,0670
Si—Cl	3,0	2,60	2,35	0,30	0,25	0,2310
Si—Br	2,8	2,00	2,34	0,22	0,20	0,2420

Tabelle II enthält die Werte der Kraftkonstanten nach KRIEGSMANN und die von den Verfassern ermittelten Bindungspolaritätswerte. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die experimentellen Kraftkonstantenwerte bei Fluor und Sauerstoff höher, und die Polaritätswerte niedriger sind als die entsprechenden berechneten Werte. Diese Tatsache beweist, daß neben der  $\sigma$ -Bindung auch eine  $d\pi-p\pi$ -Bindung vorhanden ist, da durch den Dipolvektorwert der  $d\pi-p\pi$ -Bindung, wegen der entgegengesetzten Richtung, der Wert des Bindungsvektors vermindert wird, was eine Verminderung des resultierenden Bindungsdipolmomentvektors und Polaritätsgrades im Vergleich zur einfachen Bindung mit sich bringt.

Aus den Tabellenangaben folgt logischerweise, daß die Bindungskonstanten mit zunehmender Stärke der  $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung zunehmen und der Polaritätsgrad sich verringert. Die  $d\pi-p\pi$ -Bindungsstärke nimmt vom Fluor zum Jod ab. Das liegt erstens daran, daß die Diffusität der  $p$ -Bahnen mit der Zunahme der Hauptquantenzahl ansteigt und die Überlappung zwischen den Orbitalen, d. h. die Bindungsstärke sich vermindert. Zweitens wächst der Bindungsabstand mit steigenden Hauptquantenzahlen, was den vorherigen Effekt weiter erhöht. Daraus folgt, daß die  $d\pi-p\pi$ -Bindung bei der F—Si-Bindung am stärksten ist und im Falle von Br—Si nur noch die  $\sigma$ -Bindung vorhanden ist. Diese Effekte kommen natürlich auch bei Germanium-, Zinn- und Blei-Halogenderivaten vor, zwar — wegen der höheren Quantenzahlen — in verringertem Maße.

Bekanntlich ist Silizium mit Bor näher verwandt als mit Kohlenstoff. Diese Tatsache kann durch den gemeinsamen Elektronenmangel in der Struktur und durch ihre beinahe gleiche Elektronegativität erklärt werden. Der Kohlenstoff bildet nur vier kolligative Bindungen, das Bor besitzt jedoch neben drei kolligativen Bindungen noch eine und das Silizium, neben vier kolligativen, auch noch zwei koordinative Bindungen.

Die Wasserstoff-, Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Siliziums und Bors sind einander sehr ähnlich:



### Zusammenfassung

Von den zur vierten Hauptgruppe gehörenden Elementen können Silizium, Germanium, Zinn und Blei mit Hilfe ihrer  $nd$  Orbitale  $d\pi-p\pi$ -Bindungen bilden, falls das Nachbaratom oder die benachbarten Atomgruppen ein  $\pi$  Elektronenpaar besitzen. Die  $d\pi-p\pi$ -Bindung ist desto stärker, je kleiner der Bindungsabstand und je größer die effektive Kernladung der Substituenten ist, d. h. je größer die Wechselwirkung mit dem  $nd$  Niveau ist.

### Literatur

1. KRIEGSMANN, H.: Zeitschrift f. Anorg. und Allg. Chemie **133** (1959)
2. NAGY, J.: Dissertation. Budapest, 1960

Dr. József NAGY

József RÉFFY

Dr. Katalin BECKER-PÁLOSSY

Dr. Anna BORBÉLY-KUSZMANN

} Budapest XI., Gellért-tér 4, Ungarn