

Semiempirische *MO*-Berechnungen an Silicium—Fluor-Verbindungen und ihren Hydrolyseprodukten

Von

K. Kleboth und B. M. Rode *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Universität Innsbruck, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Mai 1974)

Semiempirical MO-Calculations on Fluoro- and Fluorohydroxo-Compounds of Silicon

The series of monomeric silicon compounds containing F and/or OH have been calculated using the *CNDO/2* method. The energy values obtained prove useful for qualitative discussion of reactions involving the compounds investigated. *CNDO/2*-valence force constants have been calculated by two different methods. The absolute values are too high compared with experimental values for these compounds, but their relative order is reflected correctly. Some predictions have been made concerning the spectroscopic data to be expected for the hydrolysis products, which have not yet been studied experimentally.

Einleitung

Silicium—Fluor-Verbindungen sind hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens und ihrer molekularen Eigenschaften experimentell ausführlich untersucht worden¹⁻⁷. Die vorliegende Arbeit stellt eine kritische Prüfung der Möglichkeiten zur Berechnung solcher Eigenschaften im Rahmen standardisierter semiempirischer *SCF*-Methoden dar. Im ersten Teil der Untersuchungen werden die für verschiedene, experimentell bekannte Hydrolysereaktionen bzw. deren Teilschritte auftretenden Reaktionsenergien behandelt, der zweite Teil ist der Berechnung von Valenzkraftkonstanten für die Molekülschwingungen der einzelnen Species gewidmet. Neben den experimentell lange bekannten Siliciumfluoriden wurden auch Hydrolyseprodukte wie $\text{SiF}_5\text{OH}^{2-}$ und $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ sowie der ebenfalls diskutierte Komplex $\text{SiF}_5\cdot\text{OH}_2^-$ in die Berechnungen einbezogen.

* Herrn Prof. Dr. E. Hayek zum 70. Geburtstag gewidmet.

Methode

Da die *CNDO/2*-Methode^{8,9} in ihrer ursprünglichen Parametrisierung das zur Zeit gebräuchlichste semiempirische *MO-SCF*-Berechnungsverfahren ist, erschien sie für die Zwecke dieser Arbeit am geeignetsten. Wir verwendeten ein für die CDC 3300-Rechenanlage der Universität Innsbruck adaptiertes QCPE-141-Programm¹⁰, das zusätzlich die automatische Optimierung geometrischer Parameter nach dem Kriterium der tiefsten Gesamtenergie gestattet.

Die Bestimmung der Kraftkonstanten aus den quantenchemischen Berechnungen wurde nach zwei Methoden durchgeführt:

1. Die Gesamtenergie des Systems wurde in üblicher Weise für mehrere Punkte der Normalkoordinate berechnet und die Wertepaare einer Parabel angepaßt. Der Parameter der Parabel liefert die gewünschte Kraftkonstante. Dieses Verfahren ist ohne extensiven Rechenaufwand nur bei zweiatomigen bzw. hochsymmetrischen Molekülen anwendbar, bei denen sich die den Normalkoordinaten entsprechenden Atomverschiebungen leicht berechnen lassen.

2. Die Gesamtenergie wurde als Funktion der Bindungslänge der betreffenden Bindung und aus der Parabel wie oben die Valenzkraftkonstante berechnet. Diese Methode liefert wegen der geringeren totalen Ladungsverschiebungen etwas kleinere Werte für f . Da jedoch die Absolutwerte der bei den untersuchten Verbindungen mit der *CNDO/2*-Methode erhaltenen Valenzkraftkonstanten ohnehin zu hoch liegen, stellt dies keine gravierende Einschränkung dar. Andererseits kann man erwarten, daß Trends innerhalb einer Reihe ähnlicher Verbindungen richtig wiedergegeben werden.

Die Kraftkonstantenberechnungen wurden mit Hilfe eines HP 9830 A Tischrechners* durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Charakterisierung der untersuchten Verbindungen

Die nach dem *CNDO/2*-Verfahren resultierenden Minimumsgeometrien der untersuchten Verbindungen sind, gemeinsam mit den bekannten experimentellen Werten und der jeweiligen Gesamtenergie, in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Atomabstände zu Silicium sind durchwegs um mehr als 10% zu groß, die Größe der Abstände relativ zueinander entspricht jedoch

* Das Gerät wurde uns vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1. Geometrien und Gesamtenergien

Verbindung	CNDO-Minimums- geometrie	exp. Geometrie	Gesamt- energie (hartrees)
SiF ₄	T _d , Si—F = 1,875 Å	T _d , Si—F = 1,54 Å ⁷	— 114,752871
SiF ₅ ⁻	D _{3h} (trig. Bipyramide) Si—F _{ax} = 1,900 Å Si—F _{eq} = 1,890 Å	—	— 142,615231
SiF ₆ ²⁻	O _h , Si—F = 1,930 Å	O _h , Si—F = 1,72 Å (in Na ₂ SiF ₆) ⁸	— 170,233459
SiF ₅ OH ²⁻	C _{4v} [*] , Si—O = 1,884 Å Si—F _{ax} = 1,925 Å Si—F _{eq} = 1,970 Å O—H = 1,025 Å	—	— 161,667007
SiF ₅ OH ₂ ⁻	kein Minimum gegen- über SiF ₅ ⁻ und H ₂ O	—	—
OH ⁻	O—H = 1,025 Å	O—H = 0,958 Å ¹⁶	— 18,922153
F ⁻	—	—	— 27,484129

* Unter Vernachlässigung des Si/O/H-Winkels.

Tabelle 2. Bruttoladungen an den Atomen

Verbindung	q _{Si}	q _{F_{eq}}	q _{F_{ax}}	q _O	q _H
SiF ₄	2,786	7,304	7,304	—	—
SiF ₅ ⁻	2,972	7,399	7,415	—	—
SiF ₆ ²⁻	3,060	7,490	7,490	—	—
SiF ₅ OH ²⁻	3,072	7,502	7,482	6,465	0,973

Tabelle 3. Berechnete Reaktionsenergien

Reaktion	Energie (kcal/Mol)
SiF ₄ + F ⁻ → SiF ₅ ⁻	— 232,5
SiF ₅ ⁻ + F ⁻ → SiF ₆ ²⁻	— 83,2
SiF ₄ + 2 F ⁻ → SiF ₆ ²⁻	— 315,7
SiF ₅ ⁻ + OH ⁻ → SiF ₅ OH ²⁻	— 80,4
SiF ₆ ²⁻ + 6 OH ⁻ → Si(OH) ₆ ²⁻ + 6 F ⁻	+ 15,3
2 SiF ₅ ⁻ → Si ₂ F ₁₀ ²⁻	— 116,8

im wesentlichen den experimentellen Befunden. Als Ursache der zu hohen Bindungsabstände wird die unbefriedigende Parametrisierung des Siliciums angenommen, die unter anderem in einer zu hohen Beteiligung von *d*-Funktionen an den Bindungen zum Ausdruck kommt.

In Tab. 2 sind die berechneten Bruttoelektronendichten für die einzelnen Molekeln angegeben. Die durch vielfältige experimentelle Befunde festgestellte Ähnlichkeit der OH-Gruppe mit F wird durch die Elektronenpopulation dieser Gruppe im $\text{SiF}_5\text{OH}^{2-}$ deutlich, die der des gegenüberliegenden Fluoratoms sehr ähnlich ist. Die Bruttoladung für Si in dieser Verbindung ist nahezu gleich der für das Silicium in SiF_6^{2-} berechneten.

2. Reaktionsenergien

Wenn auch quantenchemische Berechnungen gewöhnlich nur die Erfassung der Beiträge der inneren Energie zur Reaktionsenthalpie erlauben, kann — auf Grund der Kleinheit von $P \cdot V$ gegenüber dieser — doch eine Abschätzung der energetischen Grundlagen von Reaktionen getroffen werden. In Tab. 3 sind die für verschiedene Komplexbildungs- und Hydrolysereaktionen berechneten Energiewerte zusammengestellt.

Interessant erscheint, daß die Abspaltung eines zweiten F^- -Ions aus dem SiF_6^{2-} -Komplex annähernd dreimal mehr Energie erfordert als die Abdissoziation des ersten. Der Energiegewinn bei Anlagerung eines OH^- -Ions an SiF_5^- , der nahezu dem Aufwand zur Abspaltung von F^- aus SiF_6^{2-} entspricht, legt wiederum die leichte Bildung dieses Hydrolyseproduktes nahe, insbesondere, wenn man den Gewinn an Solvatationsenergie für diese Umsetzung berücksichtigt (exper. Solvatationsenergien in Wasser: F^- : 122 kcal/Mol, OH^- : 87 kcal/Mol¹¹). Diese Unterschiede der Solvatationsenergien können auch die experimentell kürzlich¹² nachgewiesene, intermediäre Bildung von $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ bei der Hydrolyse erklären: nach den Berechnungen verläuft diese Reaktion zwar endotherm, doch wird die notwendige Energie (15,3 kcal/Mol) vom Gewinn an Solvatationsenergie (210 kcal/Mol) weit überkompensiert.

Die Berechnung des ebenfalls in Tab. 3 angeführten Adduktes zweier SiF_5^- -Ionen, des $\text{Si}_2\text{F}_{10}^{2-}$, in einer angenommenen Geometrie, in der zwei Oktaeder über Brücken-Fluor-Atome (Si—F-Abstand: 1,93 Å) miteinander verbunden sind, ergab eine Stabilisierungsenergie von etwa 120 kcal/Mol, was der postulierten¹³ Existenz derartiger Addukte einige Wahrscheinlichkeit zukommen läßt. Andererseits ist jedoch zu erwarten, daß das *CNDO*/2-Verfahren in diesem Fall, wie zumeist bei Bildung ringförmiger Strukturen, eine zu hohe Stabilisierungsenergie liefert.

3. Kraftkonstanten

a) Silicium—Fluor-Verbindungen

Die Valenzkraftkonstanten der Si—F-Bindungen in SiF_4 , SiF_5^- und SiF_6^{2-} wurden nach der Methode 1 berechnet (Tab. 4). Während die Absolutwerte der Konstanten etwa 20—30% höher liegen als die beobachteten, wird der Trend richtig wiedergegeben. Die aus den

Tabelle 4. Kraftkonstanten und Frequenzen für Valenzschwingungen der Si—F-Verbindungen. f in $\text{mdyn}/\text{Å}$, ν in cm^{-1}

Verbindung	Schwingung	$f_{\text{ber.}}^*$	$f_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$
SiF_4	Si—F	5,00	6,33 ¹⁵	866	800 ¹⁵
SiF_5^-	Si—F _{ax}	4,60	—	831	708 ³
	Si—F _{eq}	3,87	—	762	519 ³
SiF_6^{2-}	Si—F	4,40	3,01 ⁵	812	660 ⁵

* Methode 1.

Tabelle 5. Kraftkonstanten und Frequenzen für Si—F—O-Verbindungen. f in $\text{mdyn}/\text{Å}$, ν in cm^{-1}

Verbindung	Schwingung	$f_{\text{ber.}}^*$	$f_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$\nu_{\text{beob.}}$
$\text{SiF}_5\text{OH}^{2-}$	Si—F _{ex}	3,66	—	741	—
	Si—F _{eq}	3,57	—	732	655 ⁴
	Si—O	3,93	—	794	—
SiF_6^{2-}	Si—F	3,80	3,01 ⁵	755	660 ⁵
$\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$	Si—O	2,70	—	636	—

* Methode 2.

CNDO-Kraftkonstanten unter Vernachlässigung aller Wechselwirkungsglieder berechneten Wellenzahlen zeigen dasselbe Bild (Abb. 1).

b) Silicium—Fluor—Sauerstoff-Verbindungen

Für das als Hydrolyseprodukt von SiF_6^{2-} und als Reaktionsprodukt von SiF_5^- mit H_2O gefundene $\text{SiF}_5\text{OH}^{2-}$ wurden die Valenzkraftkonstanten der Si—F_{eq}, Si—F_{ax} und Si—O-Bindungen nach Methode 2 berechnet (Tab. 5).

Wiederum liefert das CNDO-Verfahren etwas zu hohe Werte für f , während der Trend richtig wiedergegeben wird. Si—F_{ax} und Si—F_{eq}

sind im Raman-Spektrum nicht unterscheidbar, die im Bereich von $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ vermuteten Si—O-Schwingungen konnten experimentell nicht gefunden werden⁴. Die Annahme, daß $\nu_{\text{Si-O}}$ etwa $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ gegenüber $\nu_{\text{Si-F}}$ zu höheren Wellenzahlen hin verschoben ist, wird außer durch die hier berichteten Ergebnisse auch durch die Tatsache untermauert, daß diese Verschiebung auch beim System $\text{TeF}_6\text{--TeF}_5\text{OH}$ auftritt, wo $\nu_{\text{Te-O}}$ als sehr schwache Bande im analogen Bereich des Raman-Spektrums gefunden wird¹⁴.

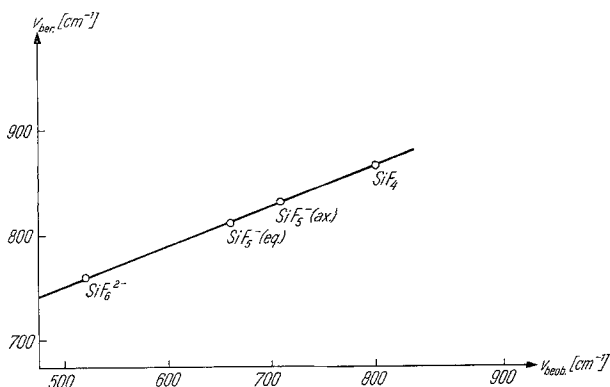


Abb. 1. CNDO/2-berechnete und beobachtete Frequenzen für die Si—F-Valenzschwingungen der Siliciumfluoride

Für das als Zwischenprodukt bei der Hydrolyse von SiF_6^{2-} auftretende¹² $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$, dessen IR- und Raman-Spektrum nicht bekannt sind, lassen die Berechnungen erwarten, daß die der Si—O-Valenzschwingung entsprechende Bande etwa $50\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ unterhalb der Si—F-Bande des SiF_6^{2-} liegen wird. Analog liegt die ν_1 der Orthotellursäure $\text{Te}(\text{OH})_6$ mit 647 cm^{-1} 53 Wellenzahlen unter der ν_1 von TeF_6 (701 cm^{-1})¹⁵. Es fällt auf, daß $f_{\text{Si-O}}$ in $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ kleiner ist als in $\text{SiF}_5\text{OH}^{2-}$. Die Ursache ist vermutlich in der Kern—Kern-Abstoßung zu suchen, wobei im $\text{Si}(\text{OH})_6^{2-}$ die Wasserstoffkerne größere Si—O-Abstände und damit kleinere Kraftkonstanten bedingen.

Literatur

- ¹ K. Kleboth, Mh. Chem. **99**, 1177 (1968).
- ² H. C. Clark, P. W. R. Corfield, K. R. Dixon und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3360 (1967).
- ³ H. C. Clark, K. R. Dixon und J. G. Nicolson, Inorg. Chem. **8**, 450 (1969).
- ⁴ K. Kleboth, Mh. Chem. **101**, 357 (1970).

- ⁵ *G. M. Begun* und *A. C. Rutenberg*, *Inorg. Chem.* **6**, 2212 (1967) und dort zit. Arb.
- ⁶ *A. Zalkin*, *J. D. Forrester* und *D. H. Templeton*, *Acta Cryst.* **17**, 1408 (1964).
- ⁷ *L. O. Brockway* und *F. T. Wall*, *J. Amer. Chem. Soc.* **56**, 2373 (1934).
- ⁸ *J. A. Pople*, *D. P. Santry* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Phys.* **43**, 129 (1965).
- ⁹ *J. A. Pople* und *G. A. Segal*, *J. Chem. Phys.* **43**, 136 (1965); **44**, 3289 (1966).
- ¹⁰ Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, USA.
- ¹¹ Mittelwerte diverser Literaturangaben.
- ¹² *K. Kleboth* und *W. Strasser*, in Vorbereitung.
- ¹³ *F. Klanberg* und *E. I. Mutterties*, *Inorg. Chem.* **7**, 155 (1968).
- ¹⁴ *H. Bürger*, *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 97 (1968).
- ¹⁵ *H. Siebert*, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*. Berlin: 1966.
- ¹⁶ *L. E. Sutton*, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*. The Chem. Soc. Special Publ. no. 11. London: 1958.

Dr. K. Kleboth
und Dr. B. M. Rode
Institut für Anorganische und
Analytische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich