

MO-SCF-Berechnungen an Isocyanaten, 2. Mitt.:

Die Verbindungen CF_3NCO , H_3SiNCO und F_2PNCO

Von

B. M. Rode

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck,
Österreich

W. Kosmus und E. Nachbaur

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Graz,
Österreich

(Eingegangen am 15. Dezember 1973)

MO-SCF-Calculations on Isocyanates II. The Compounds CF_3NCO , H_3SiNCO , and F_2PNCO

CNDO/2 calculations have been performed for the compounds CF_3NCO , H_3SiNCO , and F_2PNCO . The calculated minimum geometries are found to be in agreement with spectroscopic results. The NCO group, however, turns out to be nonlinear in CF_3NCO and H_3SiNCO , as in other compounds of this series. Only F_2PNCO seems to have a NCO angle of 180 degrees. Charge density distribution and the character of the bonds are discussed for the molecules under investigation.

Einleitung

Berechnungen der Isocyanate HNCO , FNCO , ClNCO und LiNCO hatten gezeigt, daß das semiempirische CNDO/2-Verfahren zur Behandlung der untersuchten Verbindungsklasse gut geeignet ist¹. Eines der wesentlichsten Ergebnisse dieser Berechnungen war die Nichtlinearität der NCO-Gruppe, die — zumindest beim ClNCO — auch experimentell durch Elektronenbeugung² nachgewiesen werden konnte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese bisherigen Untersuchungen auch auf einige weitere, experimentell bereits bekannte Isocyanate auszudehnen und den Einfluß einiger größerer Substituenten auf die Bindungsverhältnisse der NCO-Gruppe zu untersuchen.

* 1. Mitt.: 1.

Berechnungsmethode

Sämtliche Berechnungen wurden nach dem *CNDO/2*-Verfahren in der ursprünglichen Parametrisierung³ an der CDC 3300-Anlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt. Dabei wurde für alle geometrischen Parameter, die von besonderem Interesse für unsere Untersuchungen waren, eine Optimierung bezüglich der Gesamtenergie durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Geometrien

Die Geometrien der berechneten Verbindungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um

Tabelle 1. *Berechnete Geometrien*

Verbindung	Geometrie
F ₃ CNCO	F ₃ C-Gruppe Standardann. ⁴ , N—C: 1,26 Å, C—O: 1,23 Å, F ₃ C—N: 1,46 Å, C/N/C: 170,1°, N/C/O: 174,7° (<i>trans</i>)
H ₃ SiNCO	H ₃ Si-Gruppe exp. ⁵ , N—C: 1,26 Å, C—O: 1,23 Å, Si—N: 1,84 Å, Si/N/C: 180,0°, N/C/O: 177,4°
F ₂ PNCO	F—P, F ₂ P/NC, P/N/C exp. ⁶ , N—C: 1,26 Å, C—O: 1,23 Å, F/P/F: 117,5°, P—N: 1,72 Å, N/C/O: 179,9°

die optimierten Werte am *CNDO*-Energienminimum. Entgegen vereinfachten Berechnungen, welche die Nichtlinearität der NCO-Gruppe unberücksichtigt lassen⁶, ergab sich für das CF₃NCO ein durchaus sinnvoller Minimumswert für den CNC-Winkel von 170,1°.

Das *CNDO*-Minimum für den SiNC-Winkel in H₃SiNCO (180°) steht im Einklang mit der Interpretation von Schwingungs- bzw. Mikrowellenspektren^{5, 7, 8} dieser Verbindung. Der Si—N-Abstand ergibt sich mit 1,84 Å als zu groß, doch ist dies eine durch die *CNDO/2*-Parametrisierung bedingte, allgemeine Erscheinung bei Siliciumverbindungen⁹.

Von besonderem Interesse sind die NCO-Minimumswinkel in den untersuchten Verbindungen. Während für CF₃NCO und H₃SiNCO Winkel ähnlich denen der früher berechneten Verbindungen¹ resultieren, scheint F₂PNCO bisher das einzige Isocyanat zu sein, dessen energetisch günstigste Konfiguration eine lineare NCO-Gruppe aufweist. Genauere Untersuchungen über die Ursachen dieser häufig auftretenden Nichtlinearität¹⁰ weisen darauf hin, daß vor allem der besonders ausgeprägte,

kovalente Bindungscharakter im F_2PNCO bestimmend für diese Ausnahme ist.

Eine Aufweitung des Winkels am Stickstoff scheint ein allgemeines Charakteristikum bei Isocyanaten mit größeren Substituentengruppen zu sein.

2. Bindungsverhältnisse

Ladungsdichten sowie Bindungsindices¹¹ können Hinweise auf den Charakter der einzelnen Bindungen in einer Molekel geben. Diese Größen sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Sowohl der Bindungs-

Tabelle 2. *CNDO-Ladungsdichten und Dipolmomente*

Verbindung	q_N	q_C	q_O	q_X	q_H	q_F	μ
F_3CNCO	5,212	3,516	6,367	3,260	—	7,215	1,29 D
H_3SiNCO	5,147	3,535	6,407	3,443	1,156	—	1,72 D
F_2PNCO	5,321	3,523	6,260	4,480	—	7,290	1,43 D

Tabelle 3. *CNDO-Bindungsindices in Isocyanaten*

Verbindung	X—N	N—C	C—O	X—F bzw. H
F_2PNCO	1,229	1,799	1,882	1,316
H_3SiNCO	1,280	1,980	1,746	0,954
F_3CNCO	1,004	2,057	1,751	0,926
$CINCO^1$	1,188	1,793	1,986	—
$FNCO^1$	0,973	1,890	1,898	—
$HNCO^1$	0,896	1,909	1,895	—

index, der als Maß für die „Kovalenz“ einer Bindung angesehen werden kann¹², als auch die Ladungsverteilung deuten auf eine — im Gegensatz zur N—C-Bindung — besonders stark polare C—O-Gruppe im H_3SiNCO hin. Diese Aussage steht in gutem Einklang mit der Reaktivität dieser Verbindung, wie auch an Hand der substituierten Silylisocyanate gezeigt werden kann¹³. Ähnliche Verhältnisse sollte auch das CF_3NCO zeigen, doch stehen in diesem Fall noch zu wenige experimentelle Befunde zur Verfügung.

Wie bereits erwähnt, ist das ähnliche Ausmaß des kovalenten Charakters aller Bindungen im F_2PNCO , das sich speziell aus den Bindungsindices ergibt, im Hinblick auf den auftretenden 180-Grad-Winkel der NCO-Gruppe von gewisser Bedeutung.

Die Verwendung der 3d-Basisfunktionen in der ursprünglichen Form des *CNDO/2* ruft im allgemeinen eine Überbetonung des kovalenten Bindungscharakters hervor. Dieser Umstand kann durch Opti-

mierung der 3 d-Orbitalexponenten zu einem Großteil behoben werden, da die optimierten d-Funktionen zu einer realistischeren Ladungsverteilung führen¹⁴. Zwischen dieser Bindungsverstärkung und der NCO-Gruppe kann jedoch aus den vorliegenden Daten kein direkter Zusammenhang festgestellt werden.

3. Energien

Die berechneten Energiewerte für die jeweiligen Minimumsgeometrien sind in Tab. 4 angegeben. Ergänzend ist zu erwähnen, daß allgemein bei den Verbindungen mit nichtlinearer NCO-Gruppe die

Tabelle 4. *Energiewerte (in a. e. u.)*

Verbindung	Elektr. Energie	Gesamtenergie	Bindungsenergie
CF ₃ NCO	— 286,63330	— 127,31241	— 3,17619
H ₃ SiNCO	— 91,31049	— 43,26724	— 2,12931
F ₂ PNCO	— 204,82977	— 99,26797	— 2,04928

Energiedifferenz zur linearen Anordnung sehr gering ist (0,2—3,0 kcal). Eine dem Minimumwinkel entsprechende *cis*-Anordnung verlangt jedoch einen deutlich höheren Energieaufwand, so daß eine „freie Drehbarkeit“ der C—O-Gruppe um diesen Winkel nicht wahrscheinlich ist.

Über detailliertere Untersuchungen betreffend die jeweilig günstigste Anordnung der NCO-Gruppe wird an anderer Stelle berichtet werden¹⁰.

Anmerkung

Die vorliegende Arbeit ist Teil des gemeinsamen Forschungsprojektes „Quantenchemische Untersuchungen in der Anorganischen Chemie“ (QUAC) der Institute für Anorganische und Analytische Chemie der Universitäten Graz und Innsbruck. Die Autoren danken der Raiffeisenzentalkasse für Tirol für die Förderung dieser Projekte.

Literatur

- ¹ B. M. Rode, W. Kosmus und E. Nachbaur, Chem. Phys. Letters **17**, 186 (1972).
- ² H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **26 a**, 280 (1971).
- ³ J. A. Pople und G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966).
- ⁴ B. M. Rode, A. Engelbrecht und W. Jakubetz, Chem. Phys. Letters **18**, 285 (1973).
- ⁵ K. Ramaswamy und S. Rangarjan, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **68**, 87 (1971).

- ⁶ D. W. H. Rankin und S. J. Cyvin, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1972**, 1277.
⁷ L. A. Dismore und J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.* **57**, 1007 (1972).
⁸ M. C. L. Gerry, J. C. Thompson und T. M. Sugden, *Nature* **211**, 846 (1966).
⁹ K. Kleboth und B. M. Rode, in Vorbereitung.
¹⁰ B. M. Rode, W. Kosmus und E. Nachbaur, in Vorbereitung.
¹¹ K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **24**, 1083 (1968).
¹² D. R. Armstrong, P. G. Perkins und J. J. P. Stewart, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1973**, 838.
¹³ U. Wannagat, J. Pump und H. Bürger, *Mh. Chemie* **94**, 1013 (1973).
¹⁴ W. Kosmus und E. Nachbaur, im Druck.

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