

Zur Nichtlinearität der NCO-Gruppe (MO-SCF-Berechnungen an Isocyanaten III)

Bernd M. Rode

Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie der Universität Innsbruck

Walter Kosmus

Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie der Universität Graz

und

Edgar Nachbaur

Institut für Anorgan. und Analyt. Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **29 a**, 650–652 [1974]; eingegangen am 23. Januar 1974)

The Nonlinearity of the NCO-Group (MO-SCF Calculations on Isocyanates III)

The nonlinearity of the NCO group, as to be calculated after the CNDO method and in agreement with some experimental data, has been investigated systematically. The energy values, calculated for different angles, show the nuclear repulsion energy to be the determining factor for the bent (trans-) configuration of these compounds. The extent of this angle cannot be explained with classical chemical characteristics. A significant correlation is found, however, with the electronic situation at the C-atom, whose net charge and covalent bonding are likewise influenced by the NCO angle.

Einleitung

Die Ergebnisse von Elektronenbeugungsmessungen am CINCO¹ konnten nur mit einer ungewöhnlich kurzen C – O-Bindung oder einer nichtlinearen Anordnung der NCO-Gruppe in dieser Verbindung gedeutet werden. Im Anschluß durchgeführte CNDO-Berechnungen stützten die Annahme einer nichtlinearen NCO-Gruppe.

Ausgedehntere quantenchemische Untersuchungen verschiedener Isocyanate² brachten ein ähnliches Ergebnis bei mehreren Verbindungen dieses Typs, wobei der berechnete Winkel am Kohlenstoff je nach Substituent verschieden groß war. Anhand dieser, den NCO-Winkel berücksichtigenden Berechnungen ließ sich auch das PE-Spektrum von HNCO zufriedenstellend interpretieren³. Weitere Untersuchungen zeigten, daß auch bei Isocyanaten mit mehratomigen Substituenten am Stickstoff in der Regel eine nichtlineare NCO-Gruppe auftritt⁴. In allen bisher untersuchten Verbindungen ergab sich dabei die trans-Stellung des Sauerstoffs zum Substituenten als energetisch günstigere Anordnung.

Die Berechnungen erfuhren durch das IR-Spektrum⁵ und das Mikrowellenspektrum⁶ von CINCO

eine weitere experimentelle Bestätigung. Die hier vorliegende Arbeit hatte das Ziel, die Ursachen für das Auftreten der nichtlinearen NCO-Gruppe näher zu untersuchen und eine Deutung des Winkeleinflusses auf die elektronische Struktur der jeweiligen Verbindung zu versuchen.

Methodik

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden nach der CNDO/2-Methode in ihrer ursprünglichen Parametrisierung⁷ vorgenommen. Die resultierenden Minimumsgeometrien wurden bereits an anderer Stelle^{2–4} angegeben, für LiNCO wurde sie im Rahmen dieser Arbeit vollständig ermittelt (Tab. 1). Es

Tab. 1. CNDO-Berechnung von LiNCO.

| | |
|------------------|---|
| Geometrie: | Li–N = 1,93 Å, N–C = 1,25 Å, C–O = 1,24 Å Li/N/C = 125,8°; N/C/O = 174,2° |
| Ladungsdichten: | Li: 0,617; N: 5,405; C: 3,621; O: 6,357 |
| Bindungsindizes: | Li–N: 0,873, N–C: 2,029, C–O: 1,692 |
| Energiewerte: | Gesamtenergie: –37,23920 a. e. u., Bindungsenergie: –1,68320 a. e. u. |
| Dipolmoment: | 7,6 D |

wurde jeweils nur der elektronische Grundzustand der behandelten Verbindungen betrachtet, wenn es auch nicht auszuschließen ist, daß angeregte Zu-

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. M. Rode, Institut f. Anorgan. u. Analyt. Chemie der Universität Innsbruck, Innsbruck/Österreich.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

stände mit stärkerer Winkelung durch teilweise Beimischung einen gewissen Einfluß auf die experimentell feststellbare Konfiguration haben. Die gute Übereinstimmung von Berechnung und Experiment beim ClNCO scheint diese Einschränkung jedoch zu rechtfertigen.

Die im folgenden berichteten Ergebnisse wurden bei den Verbindungen HNCO, LiNCO, ClNCO, H₃SiNCO, F₃CNCO und F₂PNCO erhalten, die alle experimentell bekannt sind. Die Verbindung FNCO ist zwar ebenfalls berechnet worden², doch wurde sie aus zwei Gründen nicht für unsere Untersuchungen herangezogen: es konnte bisher noch keine stabile Verbindung dieser Zusammensetzung dargestellt werden, außerdem ist die Basis für Fluor die schlechteste im CNDO-Verfahren, so daß in Untersuchungen betreffend die detaillierte elektronische Struktur größere Fehler auftreten könnten.

Sämtliche Berechnungen wurden an der CDC 3300-Anlage des Rechenzentrums der Universität Innsbruck durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Energiefaktoren

Die Berechnungen der einzelnen Energiebeiträge für verschiedene NCO-Winkelungen zeigen bei allen untersuchten Verbindungen übereinstimmend, daß die elektronische Energie im Falle der *cis*-Anordnung des NCO-Sauerstoffs zum jeweiligen Substituenten den günstigsten Wert erreicht. Ihr wirkt jedoch die in diesem Fall stark ansteigende Kern-Kern-Abstoßungsenergie entgegen. Das jeweilige

Minimum der Gesamtenergie, das einer trans-Anordnung mit mehr oder weniger starkem NCO-Winkel entspricht, ist also durch die Wechselwirkung der Kerne bestimmt.

Abbildung 1 zeigt die berechneten Energiekurven für das F₃CNCO, die in ähnlicher Form auch bei den anderen Isocyanaten auftreten und daher als illustratives Beispiel für die ganze Verbindungsklasse dienen können. Eine Ausnahme ergibt sich nur bei HNCO, bei dem die elektronische Energie ein Zwischenmaximum bei 174,4° zeigt; dieses führt zum Auftreten zweier Gesamtenergie-Minima (175,0° und 172,8°), von denen das mit 172,8° der energetisch günstigeren Konfiguration entspricht. Dieses unerwartete Zwischenmaximum der elektronischen Energie könnte unter Umständen aber auch durch ein methodisches Artefakt bedingt sein.

Die energetische Differenz der Minimumskonfigurationen zur linearen NCO-Anordnung ist bei allen Verbindungen sehr gering (<1 kcal/mol), die Erreichung der jeweils entsprechenden *cis*-Konfiguration erfordert jedoch einen beträchtlich höheren Aufwand, so daß eine „freie Drehbarkeit“ der C—O-Gruppe um die N—C-Achse unwahrscheinlich erscheint.

2. Bindungscharakter und Struktur

Wenn auch die Kernabstoßung als maßgebliche Ursache für die Winkelung der NCO-Gruppe festgestellt werden konnte, so ist doch zu erwarten, daß die elektronische Struktur und der Charakter der Bindungen eng mit dem jeweiligen Winkel verknüpft sind. Zunächst wurde versucht, typisch „chemische“ Charakteristika mit dem jeweiligen Winkel zu korrelieren. Dazu zählen einmal der „induktive“ Effekt des Substituenten, der sich in der elektronischen Gesamt-Nettoladung der NCO-Gruppe äußert, zum anderen aber auch die „Kovalenz“ der jeweiligen Verbindung. Um diesen Begriff quantitativ zu erfassen, wurde nach

$$\chi = \sum_{B_{AB}} \sum_{r \in A} \sum_{s \in B, B \neq A} P_{rs}^2 - N_B$$

ein Kovalenzparameter aus den Elementen der Dichtematrix **P** für alle Bindungen B_{AB} im Molekül (Bindungsindizes⁸) und der Anzahl N_B der Bindungen nach der klassischen Strichformel definiert. Da die Bindungsindizes als direktes Maß für den kovalenten Charakter einer Bindung angesehen werden können⁹, gibt der Parameter χ also die Abweichung der tatsächlichen „Kovalenz“ von der klassi-

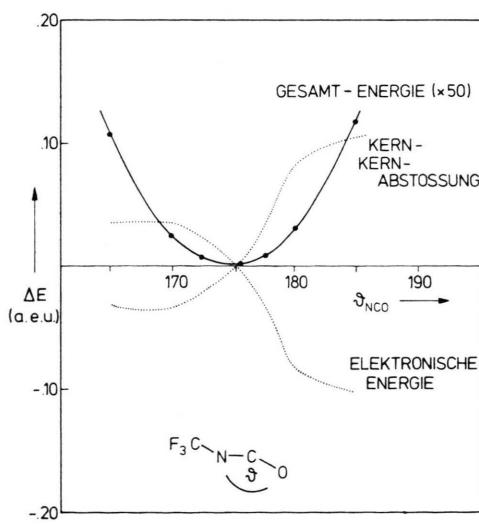


Abb. 1. Abhängigkeit der einzelnen Energien vom NCO-Winkel am Beispiel CF₃NCO.

schen Vorstellung an. Er stellt somit, ebenso wie der induktive Effekt, eine „chemische“ Größe zur Charakterisierung einer Verbindung dar.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie zeigen, daß sich zwi-

Tab. 2. Induktiver Effekt des Substituenten und Kovalenzparameter bei verschiedenen Isocyanaten.

| Verbindung | ϑ_{NCO} | I_{NCO} | α |
|--------------------------|--------------------------|------------------|----------|
| F_2PNCO | 179,9° | -0,104 | +0,542 |
| H_3SiNCO | 177,4° | -0,089 | -0,132 |
| CINCO | 176,1° | +0,037 | -0,033 |
| F_3CNCO | 174,7° | -0,095 | -0,410 |
| LiNCO | 174,2° | -0,383 | -0,406 |
| HNCO | 172,8° | -0,146 | -0,300 |

schen dem Winkel am Kohlenstoff und diesen „chemischen“ Charakteristika kein einfacher Zusammenhang feststellen läßt, auch nicht bei gleichzeitiger Berücksichtigung beider Größen. Interessant ist jedoch, daß die kovalenteste Verbindung F_2PNCO auch die einzige mit einer praktisch linearen NCO-Anordnung ist.

Die hier diskutierten Daten können aber für andere Eigenschaften der Verbindungen, wie etwa das Reaktionsverhalten, Hinweise geben. Von Interesse ist z. B. der geringe induktive Effekt der F_3C -Gruppe im CF_3NCO oder die unerwartet schwache elektronenanziehende Wirkung des Chlors im CINCO, die in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Kern-Quadrupol-Kopplungskonstante in dieser Verbindung¹⁰ steht. Sowohl Kovalenzparameter wie auch induktiver Effekt weisen LiNCO als typisch salzartige Verbindung aus. Diese Aussage deckt sich mit dem Lösungsverhalten der Verbindung¹¹.

Eine direkte Beziehung läßt sich hingegen zwischen dem NCO-Winkel und der elektronischen Situation am Kohlenstoff feststellen. Diese elektronische Situation läßt sich einerseits durch die Nettoladung des C-Atoms, andererseits durch seine „Bindigkeit“, d. h., im Rahmen quantenchemischer Verfahren, durch die Summe der Bindungsindices von N-C- und C-O-Bindung charakterisieren. Die

entsprechenden Werte sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Nettoladung q_{C} und Bindigkeit B_{C} des C-Atoms in der NCO-Gruppe.

| Verbindung | ϑ_{NCO} | q_{C} | B_{C} |
|--------------------------|--------------------------|----------------|----------------|
| F_2PNCO | 179,9° | +0,477 | 3,681 |
| H_3SiNCO | 177,4° | +0,465 | 3,726 |
| CINCO | 176,1° | +0,470 | 3,779 |
| F_3CNCO | 174,7° | +0,484 | 3,808 |
| LiNCO | 174,2° | +0,379 | 3,721 |
| HNCO | 172,8° | +0,430 | 3,804 |

Die statistische Untersuchung dieses Zusammenhangs liefert eine signifikante ($R = 0,988$, $p > 99,9\%$), zweifach lineare Korrelation der Form

$$\vartheta_{\text{NCO}} = 41,5 q_{\text{C}} - 41,3 B_{\text{C}} + 312,1.$$

Beide Koeffizienten sind nach dem *t*-Test in gleichem Maß signifikant ($t_1 = 10,405$, $t_2 = 13,352$).

Unter Miteinbeziehung dieser Ergebnisse kann der Substituenteneinfluß auf Geometrie und elektronische Struktur folgendermaßen gedeutet werden: Je nach Art des Substituenten resultiert ein durch die jeweilige Kern-Kern-Wechselwirkungsenergie bestimmter NCO-Minimumswinkel. Die Größe dieses Winkels spiegelt sich in der elektronischen Situation am NCO-Kohlenstoff wider, und zwar in seinem kovalenten Bindungsverhalten und in seiner Nettoladung.

Somit ist es also möglich, anhand der detaillierten, quantenchemisch berechenbaren Daten der Isocyanate, Information über die Ursachen und Folgen der nichtlinearen NCO-Gruppe zu erhalten, die unter Zugrundelegung klassisch-chemischer Begriffe nicht befriedigend zu erklären sind.

Diese Arbeit ist Bestandteil des gemeinsamen Forschungsprojekts: „Quantenchemische Untersuchungen in der Anorganischen Chemie (QUAC)“ der Institute für Anorganische und Analytische Chemie der Universitäten Innsbruck und Graz. Wir danken der Raiffeisen-Zentralkasse Innsbruck für die finanzielle Unterstützung dieses Projekts.

¹ H. Oberhammer, Z. Naturforsch. **26a**, 280 [1971].

² B. M. Rode, W. Kosmus u. E. Nachbaur, Chem. Phys. Letters **17**, 186 [1972].

³ W. Kosmus, B. M. Rode u. E. Nachbaur, J. Electron Spectrosc. **1**, 408 [1972].

⁴ B. M. Rode, W. Kosmus u. E. Nachbaur, Mh. Chemie, im Druck.

⁵ H. H. Eysel u. E. Nachbaur, Z. anorg. allg. Chem. **381**, 71 [1971].

⁶ W. H. Hocking u. M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectr. **42**, 547 [1972].

⁷ J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **44**, 3289 [1966].

⁸ K. B. Wiberg, Tetrahedron. **24**, 1083 [1968].

⁹ D. R. Armstrong, P. G. Perkins u. J. J. P. Stewart, J. Chem. Soc. Dalton 833 [1973].

¹⁰ W. H. Hocking u. M. C. L. Gerry, Chem. Commun. 448 [1970].

¹¹ E. Nachbaur u. W. Schober, Mh. Chemie **104**, 538 [1973].