

Karl Hensen und Klaus Peter Messer

Spektroskopische und theoretische Untersuchungen am π -Elektronensystem einiger Halogenderivate des Pyridins

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

(Eingegangen am 29. August 1968)

Für 12 mono- und dihalogensubstituierte Pyridinderivate werden die chemischen Verschiebungen der ^{14}N -Kernresonanz bestimmt und für den Stickstoffkern die relativen Änderungen von nach der HMO-Methode berechneten π -Elektronendichten mit den chemischen Verschiebungen verglichen. Es zeigt sich ein guter linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen. Die für die HMO-Rechnungen erforderlichen Parameter werden aus UV-spektroskopischen Daten gewonnen. Aus der für Pyridin selbst berechneten π -Elektronenverteilung und den an allen Zentren berechneten π -Dichten der Halogenderivate können allgemein die Änderungen der π -Elektronenverteilung bei Halogensubstitution an einem Sechsring bestimmt werden.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war gezeigt worden, daß für Borazol und seine *B*-Trihalogenderivate zwischen den chemischen Verschiebungen der ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanz und aus einfachen HMO-Rechnungen erhaltenen π -Elektronendichten ein linearer Zusammenhang besteht. Die bei den Rechnungen auftretenden HMO-Parameter ergeben sich weitgehend zwangsläufig. In der vorliegenden Arbeit werden ähnliche experimentelle und theoretische Untersuchungen an organischen Ringen, den halogensubstituierten Pyridinen, beschrieben.

Experimentelle Daten

Die Kernresonanzmessungen erfolgten, wie schon in l. c.¹⁾ beschrieben, in Benzol oder Dioxan als Lösungsmittel und ergaben für den ^{14}N -Kern die chemischen Verschiebungen der Tab. 1 (Standard: reines Pyridin). Vergleichsmessungen mit in beiden Lösungsmitteln gut löslichen Derivaten ergaben innerhalb der in Tab. 1 angegebenen Fehlergrenzen keine Abhängigkeit der chemischen Verschiebung vom Lösungsmittel.

Zur Festlegung einiger der für die Hückel-Rechnungen erforderlichen Parameter und zum Vergleich der berechneten Energien des längstwelligigen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges mit experimentellen Daten dienten UV-spektroskopische Untersuchungen an allen Substanzen. Da hierbei meist eine starke Abhängigkeit der Bandenlagen vom Lösungsmittel auftritt, mußten auch die an sich schon bekannten Spektren der monohalogensubstituierten Pyridinverbindungen neu aufgenommen werden. Als Lösungsmittel diente für alle UV-Messungen *n*-Heptan (Uvasol) der Firma Merck.

¹⁾ K. Hensen und K. P. Messer, Theoret. Chim. Acta **9**, 17 (1967).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der ^{14}N -Resonanz einiger Halogenderivate des Pyridins

Nr.	Pyridin-Derivat	Konzentration [Mol-%]	Lösungsmittel	Chem. Verschiebung [ppm]	2) *)
1	2-F-Py	100		43.2 \pm 0.5	
2	3-F-Py	100		- 4.0 \pm 0.5	
3	2-Cl-Py	100		10.0 \pm 0.8	15 \pm 2
4	3-Cl-Py	100		- 5.0 \pm 0.8	0 \pm 2
5	2-Br-Py	100		3.0 \pm 1.0	13 \pm 2
6	3-Br-Py	100		- 1.0 \pm 1.0	-7 \pm 5
7	2.6-DiCl-Py	14	Benzol	18.0 \pm 1.5	
8	3.5-DiCl-Py	27	Benzol	-11.0 \pm 1.0	
9	2.5-DiCl-Py	14	Benzol	12.0 \pm 3.0	
10	2.3-DiCl-Py	18	Benzol	9.5 \pm 1.5	
11	2.6-DiBr-Py	10	Benzol	8.0 \pm 2.5	
12	2.5-DiBr-Py	22	Dioxan	6.0 \pm 2.5	

*) Diese Werte von *Herbison-Evans*²⁾ wurden in Diäthyläther als Lösungsmittel bestimmt; da das Signal-Rauschverhältnis ohnehin ungünstig ist, erscheinen uns die Angaben für die unverdünnten Substanzen zuverlässiger.

In Tab. 2 sind die Bandenlagen des 0-0- und des intensivsten Überganges zusammengestellt; für den Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen wurde jedoch jeweils nur der 0-0-Übergang herangezogen.

Tab. 2. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang einiger Halogenderivate des Pyridins

Pyridin-Derivat	Konzentration [Mol-%] $\cdot 10^2$	0-0-Übergang [cm^{-1}]	Übergang [eV]	intensivster Übergang [cm^{-1}]	0-0-Übergang der Literatur [cm^{-1}]*)
2-F-Py	5.40	37 640	4.667	38 560	38 000
3-F-Py	5.98	37 910	4.700	37 920	37 300
2-Cl-Py	4.23	36 730	4.554	37 720	37 150
3-Cl-Py	5.84	35 330	4.504	37 260	36 400
2-Br-Py	3.65	36 530	4.529	37 510	36 900
3-Br-Py	4.86	36 220	4.490	37 130	36 400
2.6-DiCl-Py	1.88	35 680	4.424	36 680	
3.5-DiCl-Py	3.84	35 050	4.345	36 070	
2.5-DiCl-Py	3.43	35 030	4.343	36 170	
2.3-DiCl-Py	3.60	35 500	4.401	36 560	
2.6-DiBr-Py	1.95	35 320	4.379	36 270	
2.5-DiBr-Py	3.36	34 810	4.316	35 750	

*) Die l. c.⁴⁾ entnommenen Werte sind aus Abbildungen abgelesen und daher mit einem Fehler von $\pm 50/\text{cm}$ behaftet. Alle Werte sind im Dampf gemessen.

Bis auf 3-Fluor-pyridin konnten alle untersuchten Substanzen käuflich bezogen werden, so daß lediglich eine möglichst gute Reinigung durch mehrfache Sublimation bzw. Vakuumdestillation notwendig war. Nach l. c.³⁾ ließ sich 3-Fluor-pyridin aus 3-Amino-pyridin durch Diazotierung und anschließende Zersetzung in 35proz. Tetrafluoroborsäure darstellen.

²⁾ *D. Herbison-Evans* und *R. E. Richards*, *Molecular Physics* **8**, 19 (1964).

³⁾ *A. Roe* und *G. F. Hawkins*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2443 (1947).

⁴⁾ *H. P. Stephenson*, *J. chem. Physics* **22**, 1077 (1954).

HMO-Rechnungen

In l. c.¹⁾ konnten die für die HMO-Rechnungen an den Borazolverbindungen benötigten Parameter β_{BX} (X = Halogen) ausschließlich aus dem längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bestimmt werden, da die berechnete Wellenlänge dieses Überganges für alle *B*-Trihalogenborazole lediglich von dem Parameter β_{BX} und fast nicht von den α_{X} -Werten abhing. Diese Möglichkeit, β -Werte direkt aus den UV-Spektren zu bestimmen, die auf die hohe Symmetrie (D_{3h}) der Borazolverbindungen zurückzuführen ist, besteht für die in dieser Arbeit untersuchten organischen N-Heterocyclen nicht mehr. Jedoch konnten die β_{CX} -Werte der Tab. 3 ähnlich wie bei den Borazolverbindungen in l. c.¹⁾ aus entsprechenden Rechnungen an Trihalogenbenzolen der Symmetrie D_{3h} und dem Vergleich mit den l. c.⁵⁾ entnommenen UV-Spektren gewonnen werden.

Die in Tab. 3 ebenfalls enthaltenen Parameter α_{X} ergeben sich dann aus der Forderung nach maximaler Übereinstimmung von für alle Pyridinderivate berechneten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen mit den entsprechenden UV-Spektren.

Tab. 3. Parameter α_{X} und β_{CX} für die Hückel-Rechnungen an den halogensubstituierten Pyridinderivaten

	α_{X} [eV]	β_{CX} [eV]
F	4.69	4.57
Cl	1.62	1.41
Br	1.43	0.763

Unveröffentlichte eigene HMO-Rechnungen an verschiedenen N-Heterocyclen legen für den Pyridinring selbst den folgenden Parametersatz nahe: $\alpha_{\text{N}} = 0.4 \beta_{\text{CC}}$, $\beta_{\text{CN}} = 1.25 \beta_{\text{CC}}$, $\alpha_{\text{C}_2} = 0.2 \beta_{\text{CC}}$, $\alpha_{\text{C}_3} = \alpha_{\text{C}_4} = 0$. Es sind also abweichend etwa von den in l. c.⁶⁾ vorgeschlagenen Parametern für Rechnungen an N-Heterocyclen auch noch die α -Werte der dem Stickstoff benachbarten C-Atome von Null verschieden gewählt.

In einer Arbeit über Addukte von Lewis-Säuren mit Pyridin⁷⁾ konnten die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der Hückel-Theorie mit der Annahme eines negativen α_{N} -wertes (Potentialberg am Stickstoffzentrum) sehr viel besser gedeutet werden als mit der sonst üblichen Annahme einer Potentialmulde. Ein solches α_{N} wird auch durch eine andere Rechnung⁸⁾ nahegelegt, in der am Pyridinstickstoff eine π -Dichte unter Eins (0.91) resultiert.

Es wurden daher die HMO-Rechnungen dieser Arbeit auch mit negativem α_{N} ($\alpha_{\text{N}} = -0.4 \beta_{\text{CC}}$) durchgeführt; dabei zeigte sich, daß zwar erwartungsgemäß die absoluten π -Elektronendichten stark beeinflusst werden, aber die relativen Änderungen

⁵⁾ J. Petruska, J. chem. Physics **34**, 1120 (1961).

⁶⁾ A. Streitwieser, Molecular orbital theory for organic chemists, John Wiley and Sons, New York 1961.

⁷⁾ K. Hensen und W. Sarholz, Theoret. Chim. Acta **12**, 206 (1968).

⁸⁾ A. Veillard und G. Berthier, Theoret. Chim. Acta **4**, 347 (1966).

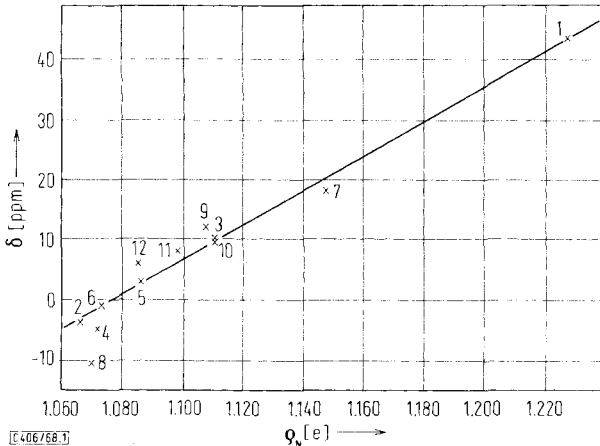
fast gleich blieben. Die experimentell festgestellten Verschiebungen der Energie des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges konnten dagegen bei der Wahl von negativem α_N nicht so gut erhalten werden wie für die Rechnungen mit $\alpha_N = +0.4$, deren Ergebnisse in Tab. 4 zusammengestellt sind. Die Energieeinheit wurde an den Spektren (Tab. 2) zu $\beta = 24\,370/\text{cm}$ geeicht.

Tab. 4. Berechnete π -Elektronendichten und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge für alle untersuchten Halogen-derivate des Pyridins

Nr.	Pyridin-Derivat	0-0-Übergang [cm ⁻¹]		π -Elektronendichten an den Zentren							
		Gef.	Ber.	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2-F-Py	37 640	37 360	1.228	0.870	1.127	0.973	1.100	1.004	1.698	--
2	3-F-Py	37 050	37 190	1.066	1.189	0.806	1.140	0.955	1.163	1.680	--
3	2-Cl-Py	36 720	36 530	1.111	1.004	0.995	0.973	0.992	1.020	1.905	--
4	3-Cl-Py	36 330	36 600	1.072	1.068	0.933	1.016	0.953	1.063	1.894	--
5	2-Br-Py	36 530	36 290	1.086	1.018	0.967	0.973	0.965	1.023	1.968	--
6	3-Br-Py	36 220	36 310	1.073	1.039	0.946	0.987	0.953	1.038	1.963	--
7	2,6-DiCl-Py	35 680	36 360	1.148	1.000	1.034	0.973	1.034	1.000	1.905	1.905
8	3,5-DiCl-Py	35 050	38 160	1.070	1.103	0.935	1.064	0.935	1.103	1.895	1.895
9	2,5-DiCl-Py	35 030	33 480	1.108	1.037	0.994	1.014	0.966	1.063	1.913	1.903
10	2,3-DiCl-Py	35 490	34 507	1.111	1.040	0.969	1.020	0.990	1.059	1.911	1.900
11	2,6-DiBr-Py	35 320	35 970	1.098	1.017	0.980	0.973	0.980	1.017	1.968	1.968
12	2,5-DiBr-Py	34 810	35 240	1.085	1.031	0.967	0.987	0.959	1.038	1.969	1.965

Diskussion der Ergebnisse

In der Abbild. sind die berechneten π -Elektronendichten ρ_N [e] gegen die gemessenen chemischen Verschiebungen δ_N [ppm] aufgetragen. Es zeigt sich in sehr guter Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen diesen beiden Gr o en für alle Verbindungen.



Zusammenhang zwischen berechneten π -Elektronendichten und der chemischen ¹⁴N-Verschiebung

Für einige der untersuchten halogensubstituierten Pyridinverbindungen sind experimentelle und theoretische Ergebnisse veröffentlicht, die einen Vergleich mit den eigenen Resultaten erlauben.

So wurden von *Bray* und Mitarbb.⁹⁾ durch reine Quadrupolresonanzmessungen für 2- und 3-Chlor-pyridin, 2-Brom-pyridin und für 3,5-Dichlor- und 3,5-Dibrom-pyridin die von den Halogenatomen in den Ring gegebenen π -Elektronenladungen bestimmt. Für Chlor und Brom ergeben sich hierbei für das Halogenatom π -Ladungsdichten von 1,947 Elektronen; lediglich für 3,5-Dibrom-pyridin sind nur 1,983 Elektronen angegeben. Verglichen mit den in Tab. 4 enthaltenen π -Dichten der Halogenatome stellen diese π -Elektronendefekte etwa ein Viertel der eigenen Werte dar, jedoch scheint der Fehler der von *Bray* et al.⁹⁾ benutzten Methode sehr groß zu sein, da z. B. das Ergebnis gleicher π -Elektronendefekte für Chlor und Brom bei den 2- und 3-substituierten Pyridinen sicher nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

Spiesecke und *Schneider*¹⁰⁾ untersuchten für Monohalogenbenzole die Substituenteneffekte auf die ^{13}C - und ^1H -Kernresonanzverschiebungen. Obwohl in dieser Arbeit keine Rückschlüsse auf π -Elektronendichten gezogen werden, lassen sich diese anhand des später sichergestellten linearen Zusammenhanges zwischen ^{13}C - und ^1H -Kernresonanz und den π -Dichten an den entsprechenden C-Atomen abschätzen. Es ergibt sich für die *ortho*-Stellung eine vom Fluor über Chlor und Brom zu Jod abnehmende, für die *meta*-Stellung eine in allen Verbindungen etwa gleiche π -Elektronendichte. In *para*-Stellung nimmt sie wieder in der Reihenfolge Fluor — Chlor — Brom — Jod ab, jedoch sind die Unterschiede hier geringer als bei den Werten der *ortho*-Stellung. Es stimmen also die Reihenfolge und auch das Verhältnis der Änderungen mit den selbst berechneten π -Dichten gut überein.

Von *Wu*¹¹⁾ liegt eine Untersuchung der Protonen-Kernresonanzverschiebungen an einigen disubstituierten Pyridinverbindungen vor, die in Tab. 5 wiedergegeben sind. (Es bedeuten δ_i die Verschiebung des Protonensignals am *i*-ten Kern in Hz, ρ_i die entsprechenden π -Elektronendichten der Tab. 4; die Protonen-Kernresonanzen sind bei 60 MHz bestimmt.)

Tab. 5. Vergleich der in dieser Arbeit berechneten π -Elektronendichten ρ_i an Dihalogenpyridinen mit Protonen-Kernresonanzverschiebungen δ_i ¹¹⁾

		<i>Wu</i> ¹¹⁾		diese Arbeit	
		$\delta_{3,5} - \delta_4$	$\delta_4 - \delta_{2,6}$	$\rho_{3,5} - \rho_4$	$\rho_4 - \rho_{2,6}$
I	2,6-DiCl-Py	20,8	—	0,061	—
II	2,6-DiBr-Py	0	—	0,007	—
III	3,5-DiCl-Py	—	47,5	—	0,129
für I und III gilt:		$\frac{\delta_{3,5} - \delta_4}{\delta_4 - \delta_{2,6}} = 0,44$		$\frac{\rho_{3,5} - \rho_4}{\rho_4 - \rho_{2,6}} = 0,47$	

Die Tab. 5 zeigt, daß offenbar die Protonen-Kernresonanzsignale auch für diese Verbindungen ein recht gutes Maß der am jeweiligen Kohlenstoffatom vorhandenen π -Elektronendichte darstellen. Setzt man umgekehrt die in einer ganzen Reihe von

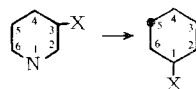
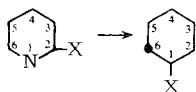
⁹⁾ *P. J. Bray, S. Moskowitz, H. O. Hooper, R. G. Barnes* und *S. L. Segel*, *J. chem. Physics* **28**, 99 (1958).

¹⁰⁾ *H. Spiesecke* und *W. G. Schneider*, *J. chem. Physics* **35**, 731 (1961).

¹¹⁾ *Ting Kai Wu*, *J. physic. Chem.* **71**, 3089 (1967).

Arbeiten¹²⁻¹⁵⁾ gesicherte Tatsache eines linearen Zusammenhanges von Protonenresonanzverschiebungen und π -Dichten voraus, so ergibt sich aus Tab. 5, daß die aus einfachen HMO-Rechnungen gewonnenen π -Elektronendichten auch an den Kohlenstoffzentren mit experimentellen Daten im Einklang stehen.

Versteht man das Heteroatom des Pyridins als „Meßsonde“, die in einen aromatischen Sechsring (z. B. in den Benzolring) eingebaut wurde, so lassen sich aus den chemischen Verschiebungen die Änderungen der π -Elektronendichten in *ortho*- und *meta*-Stellung bei Halogensubstitution am Benzol bestimmen, wenn man die relativ kleine Störung, die durch den Stickstoffkern selbst hervorgerufen wird, jeweils subtrahiert. Numeriert man z. B. in den in 2- und 3-Stellung halogensubstituierten Pyridinderivaten die Zentren so um, daß die Substitutionsstelle die Ziffer 1 bekommt, so befinden sich an den bezeichneten Stellen (•) ¹⁴N-Kerne als „Meßsonde“:



Diese „Meßsonde“ stört zwar selbst die π -Elektronenverteilung im Ring, jedoch kann diese Störung durch die Berechnung der π -Elektronenverteilung für das Pyridin selbst bestimmt und, wie oben beschrieben, durch Substraktion berücksichtigt werden. Die π -Elektronenverteilung für Pyridin ergibt sich mit den oben beschriebenen Parametern (β_{CC} : $\alpha_N = 0.4$; $\beta_{CN} = 1.25$; $\alpha_{C_2} = 0.2$) zu $\rho_N = 1.074$; $\rho_{C_2} = 1.025$; $\rho_{C_3} = 0.952$; $\rho_{C_4} = 0.972$. Man erhält dann die in Tab. 6 als Elektronenüberschüsse zusammengestellten Werte. (Die Substitutionsstelle ist also in Tab. 6 die 1-Stellung.)

Tab. 6. Aus den chemischen Verschiebungen der Monohalogen-pyridinverbindungen bestimmte Änderungen der π -Elektronendichten eines aromatischen Sechsringes bei Monohalogen-substitution (Substitutionsstelle = 1-Stellung)

Substituent	π -Dichten in den Stellungen					
	1	2	3	4	5	6
F a)	-0.155	0.175	0.001	0.148	-0.021	0.154*)
b)	-0.146	0.168	0.003	0.138	-0.008*)	0.164
Cl a)	-0.021	0.043	0.001	0.040	-0.005	0.037*)
b)	-0.019	0.044	0.001	0.038	-0.002*)	0.043
Br a)	-0.007	0.015	0.001	0.013	-0.002	0.012*)
b)	-0.006	0.015	0.001	0.013	-0.001*)	0.014

a) aus 2-X-Pyridin.

b) aus 3-X-Pyridin.

*) Diese Werte entsprechen denen der ¹⁴N-Stellung im entsprechenden Halogenpyridin, sind also durch die chemischen Verschiebungen bestätigt.

12) W. Adam und A. Grimison, Theoret. Chim. Acta 7, 342 (1967).

13) P. J. Black, R. D. Brown und M. L. Heffernan, Austral. J. Chem. 20, 1305 (1967).

14) C. MacLean und E. L. Mackor, Molecular Physics 4, 241 (1961).

15) H. H. Perkampus und U. Krueger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 447 (1967).

Es ergeben sich für jeden der drei Substituenten Fluor, Chlor und Brom jeweils zwei Sätze von π -Elektronendichten (a) und b) in Tab. 6), die insofern unabhängig voneinander sind, als der eine (a)) sich aus den Rechnungen zu den in 2-Stellung substituierten Pyridinderivaten ergibt, der andere Satz (b)) dagegen aus dem in 3-Stellung substituierten Pyridin hervorgeht. Für die π -Dichten zu a) befindet sich die „Meßsonde“ ^{14}N in *ortho*-Stellung, für die zu b) in *meta*-Stellung. Die Tab. 6 zeigt, daß die für die *ortho*- und *meta*-Stellungen lediglich berechneten π -Dichten gut mit den „gemessenen“ übereinstimmen. Ebenso gut ist auch die Übereinstimmung der π -Dichten in den *para*-Stellungen, die sich für beide Sätze a) und b) nur aus den Rechnungen ergeben.

[406/68]