

Über die π -Elektronenstruktur der *trans*-1,2-Di-(pyridyl)- äthylene

(Kurze Mitteilung)

Von

J. Leška

Institut für organische Chemie, Komenský-Universität, Bratislava
(Tschechoslowakei)

(Eingegangen am 5. August 1966)

Die spektroskopische Untersuchung der *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene¹ hat uns den Anstoß gegeben, ihre π -Elektronenstruktur auch mit quantenchemischen Methoden zu studieren. Im ersten Schritt wurde die *Hückel*-sche LCAO—MO-Methode benutzt; in dieser Mitteilung werden als Ergebnisse der Rechnung die π -Elektronendichteverteilung und die π -Bindungsordnungen — die mit den Bindungslängen zusammenhängen — vorgelegt.

Da die relative Lage der N-Atome zur C=C-Doppelbindung mit der HMO-Methode nicht erfaßbar ist, existieren sechs isomere *trans*-1,2-Di-(pyridyl)-äthylene, die in mineralisaurem Milieu bei pH = 1,2 an beiden Stickstoffatomen protonisiert sind¹. Die Berechnungen wurden an allen sechs Basen sowie auch an allen zweiwertigen konjugierten Säuren (Dikationen) durchgeführt. Da es sich um *trans*-Isomere handelt, werden alle Moleküle als vollkommen eben angesehen. Das *Coulomb*integral des Stickstoffatoms wurde zu $\alpha_N = \alpha + \delta \beta$ (worin α das *Coulomb*integral des Kohlenstoffatoms und β das Austauschintegral zwischen den benachbarten 2 p_z -Kohlenstoffatomfunktionen im Benzol bedeuten) und das Austauschintegral zwischen den benachbarten Stickstoff- und Kohlenstofffunktionen zu $\beta_{CN} = \rho \beta$ angesetzt. Für die Base bzw. die Säure wurden die Parameter $\delta_N = 0,5$, $\delta_N^+ = 2$ und $\rho = 1$ benutzt, die sich bei der Berechnung einer großen Anzahl pyridinähnlicher Verbindungen erfolgreich bewährt haben². Alle Austauschintegrale zwischen 2 p_z -Atomfunktionen nicht

¹ H. H. Perkampus, P. Senger und G. Kassebeer, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **67**, 703 (1963).

² J. Koutecký und R. Zahradník, Coll. Czech. Chem. Comm **28**, 2089 (1963).

Tabelle 1. Termsysteme

Symmetrie		1,2-Di-(2-pyridyl)-äthylen		1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylen		1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylen			
		Base	Dikation	Base	Dikation	Base	Dikation		
**	*								
ψ_1	B ₁	2,2981	2,9176	2,2669	2,8608	B _{1u}	2,2584	B _{1u}	2,8517
ψ_2	A ₂	2,1709	2,8764	2,1563	2,8500	B _{2g}	2,1521	B _{2g}	2,8461
ψ_3	B ₁	1,5081	1,6180	1,6049	1,9319	B _{1u}	1,6560	B _{1u}	2,0000
ψ_4	A ₂	1,2053	1,5109	1,2630	1,6180	B _{2g}	1,3250	B _{2g}	1,6712
ψ_5	B ₁	1,1449	1,4741	1,1119	1,2541	A _{1u}	1,0000	A _{1u}	1,0000
ψ_6	A ₂	1,0978	1,1307	1,0754	1,1010	A _{1u}	1,0000	A _{1u}	1,0000
ψ_7	B ₁	0,5660	0,6452	0,0594	0,5176	B _{1u}	0,5979	B _{1u}	0,7830
ψ_8	A ₂	— 0,4188	— 0,1676	— 0,4964	— 0,4314	B _{2g}	— 0,4050	B _{2g}	— 0,1625
ψ_9	B ₁	— 0,8760	— 0,6180	— 0,8570	— 0,5176	B _{3g}	— 1,0000	B _{1u}	— 0,6913
ψ_{10}	A ₂	— 0,8989	— 0,7830	— 0,8728	— 0,6180	B _{3g}	— 1,0000	B _{3g}	— 1,0000
ψ_{11}	B ₁	— 1,1457	— 1,1398	— 1,1278	— 1,1149	B _{3g}	— 1,0000	B _{3g}	— 1,0000
ψ_{12}	A ₂	— 1,5029	— 1,5004	— 1,4466	— 1,3824	B _{2g}	— 1,3870	B _{2g}	— 1,2016
ψ_{13}	B ₁	— 1,9957	— 1,8971	— 2,0084	— 1,9319	B _{1u}	— 2,0124	B _{1u}	— 1,9434
ψ_{14}	A ₂	— 2,1534	— 2,1670	— 2,1789	— 2,1373	B _{2g}	— 2,1852	B _{2g}	— 2,1532

* Gilt für 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylen, und zw. sowohl für die Base als auch für das Dikation.

** Bei jeder Verbindung sind die sieben niedrigsten Molekularelektronenbahnen immer mit zwei Elektronen besetzt.

Tabelle 2. Termsysteme

	1-(2-Pyridyl)-2-(3-pyridyl)- äthylen		1-(2-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)- äthylen		1-(3-Pyridyl)-2-(4-pyridyl)- äthylen	
	Base	Dikation	Base	Dikation	Base	Dikation
*						
ψ_1	2,2838	2,9002	2,2806	2,8990	2,2628	2,8573
ψ_2	2,1624	2,8528	2,1595	2,8476	2,1541	2,8471
ψ_3	1,5617	1,8362	1,5968	1,8952	1,6328	1,9696
ψ_4	1,2270	1,5152	1,2433	1,5153	1,2903	1,6400
ψ_5	1,1347	1,3545	1,1293	1,3067	1,0969	1,1936
ψ_6	1,0820	1,1116	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
ψ_7	0,5389	0,5913	0,5810	0,6986	0,5525	0,6434
ψ_8	— 0,4580	— 0,3047	— 0,4117	— 0,1650	— 0,4494	— 0,2973
ψ_9	— 0,8609	— 0,5269	— 0,8838	— 0,6399	— 0,8621	— 0,5273
ψ_{10}	— 0,8916	— 0,7438	— 1,0000	— 0,9244	— 1,0000	— 0,9179
ψ_{11}	— 1,1358	— 1,1251	— 1,0675	— 1,0000	— 1,0649	— 1,0000
ψ_{12}	— 1,4758	— 1,4442	— 1,4540	— 1,4025	— 1,4207	— 1,3256
ψ_{13}	— 2,0014	— 1,9098	— 2,0029	— 1,9127	— 2,0103	— 1,9373
ψ_{14}	— 2,1670	— 2,1073	— 2,1705	— 2,1181	— 2,1821	— 2,1456

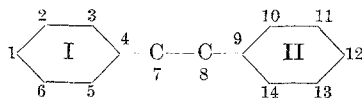
* Bei jeder Verbindung sind die sieben niedrigsten Molekularelektronenbahnen immer mit zwei Elektronen besetzt.

Tabelle 3. π -Elektronendichten an den Atomen der Basen

Pyridylreste	$\alpha\alpha'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\gamma'$	$\beta\beta'$	$\beta\gamma'$	$\gamma\gamma'$
1	1,0032	1,0093	1,0035	0,9265	0,9207	1,2002
2	0,9536	0,9537	0,9536	1,0048	1,0049	0,9266
3	0,9949	1,0017	0,9554	0,9534	0,9472	1,0032
4	0,9410	0,9396	0,9406	1,0031	1,0042	0,9602
5	1,2075	1,2136	1,2080	0,9184	0,9121	1,0032
6	0,9186	0,9189	0,9186	1,1939	1,1939	0,9266
7	0,9812	1,0129	0,9847	0,9999	0,9715	0,9710
8	*	0,9680	0,9765	*	1,0083	*
9		1,0046	0,9606		0,9592	
10		0,9467	1,0027		1,0093	
11		1,0050	0,9267		0,9268	
12		0,9203	1,1999		1,2058	
13		1,1940	0,9267		0,9268	
14		0,9115	1,0027		1,0093	

* Die π -Elektronendichten an den Atomen 8-14 (s. Formelbild!) sind dieselben wie an den zu ihnen symmetrischen Atomen 1-7.

benachbarter Atome sowie alle Überlappungsintegrale wurden vernachlässigt. Alle Moleküle wurden nach folgendem Modell nummeriert.



1,2-Di-(4-pyridyl)-äthylene gehört zur Symmetriegruppe D_{2h} , 1,2-Di-(2-pyridyl)- und 1,2-Di-(3-pyridyl)-äthylene zur Symmetriegruppe C_{2v} bzw. C_{2h} . Die übrigen drei 1,2-Di-(pyridyl)-äthylene besitzen die Symmetrie der Gruppe C_{1h} .

Die Termsysteme sämtlicher 1,2-Di-(pyridyl)-äthylene sind in den Tab. 1 und 2 aufgeführt.

In der Tab. 3 sind die π -Elektronendichten an den Atomen der Basen aufgeführt. Da die Ladungsdichteverteilung in den konjugierten Säuren der Ladungsdichteverteilung in den Basen ähnlich ist und lediglich die Differenzen der π -Elektronendichten an den benachbarten Atomen der Säuren infolge des verstärkten Induktionseffektes stärker ausgeprägt sind, werden in der Tab. 4 nur die π -Elektronendichten an den Stickstoffatomen und an den Atomen der Äthylenbrücke aufgeführt.

Tab. 5 enthält die berechneten π -Bindungsordnungen der Basen und Tab. 6 die π -Bindungsordnungen der konjugierten Säuren.

Sowohl die Ladungsdichteverteilung in den Basen als auch die in den Säuren weist keine Besonderheiten auf. Natürlich ist ein Überschuß negativer Ladung an den Stickstoffatomen vorhanden; die Kohlenstoff-

Tabelle 4. π -Elektronendichten an den Stickstoffatomen und Kohlenstoffatomen der Äthylenbrücke der konjugierten Säuren

Pyridylreste	$\alpha\alpha'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\gamma'$	$\beta\beta'$	$\beta\gamma'$	$\gamma\gamma'$
N _I *	1,6466	1,6571	1,6462	1,6195	1,6195	1,6324
N _{II}		1,6195	1,6326		1,6436	
C ₇	0,9395	1,0337	0,9454	0,9999	0,9041	0,9325
C ₈		0,8955	0,9259		1,0226	

* Indices I, II bezeichnen den Pyridinring (s. Formelbild), in welchem das betreffende N-Atom enthalten ist.

atome besitzen meist positive oder sehr kleine negative effektive Ladungen. Das gilt auch für die Dikationen, doch ist an den Stickstoffatomen die π -Elektronendichte besonders groß. Die π -Bindungsordnungen der Äthylenbrücke und der Pyridinkerne unterscheiden sich sehr charakteristisch. Bei allen Basen ist die kleinste Bindungslänge die zwischen den

Tabelle 5. π -Bindungsordnungen der Basen

Bindung	$\alpha\alpha'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\gamma'$	$\beta\beta'$	$\beta\gamma'$	$\gamma\gamma'$
1—2	0,6547	0,6534	0,6547	0,6593	0,6592	0,6430
1—6	0,6597	0,6613	0,6598	0,6440	0,6439	0,6430
2—3	0,6722	0,6806	0,6793	0,6794	0,6795	0,6842
3—4	0,6036	0,6025	0,6036	0,6000	0,5997	0,5996
4—5	0,5882	0,5875	0,5883	0,6038	0,6035	0,5996
4—7	0,4335	0,4355	0,4335	0,4308	0,4315	0,4317
5—6	0,6661	0,6644	0,6660	0,6679	0,6681	0,6842
7—8	0,8174	0,8177	0,8181	0,8203	0,8185	0,8188
8—9	*	0,4317	0,4318	*	0,4336	*
9—10		0,5996	0,5996		0,5987	
9—14		0,6035	0,5996		0,5987	
10—11		0,6796	0,6841		0,6854	
11—12		0,6392	0,6430		0,6418	
12—13		0,6439	0,6430		0,6418	
13—14		0,6681	0,6841		0,6854	

* Die π -Bindungsordnungen der übrigen Bindungen sind dieselben wie die der zu ihnen symmetrischen Bindungen.

Atomen C-7 und C-8; die größten Längen besitzen die Bindungen der Atome der Äthylenbrücke zu den Pyridinkernen. In den Dikationen sind die Bindungen der Pyridinkerne stärker deformiert, d. h. sie sind stärker verkürzt bzw. verlängert als in den Basen. Dagegen ist der Unterschied in den Bindungslängen der Äthylenbrücke in den Basen und den korrespon-

Tabelle 6. π -Bindungsordnungen der konjugierten Säuren

Bindung	$\alpha\alpha'$	$\alpha\beta'$	$\alpha\gamma'$	$\beta\beta'$	$\beta\gamma'$	$\gamma\gamma'$
1—2	0,6358	0,6238	0,6360	0,6869	0,6859	0,5058
1—6	0,6903	0,7057	0,6906	0,5146	0,5132	0,5058
2—3	0,6607	0,6757	0,6607	0,6616	0,6627	0,7141
3—4	0,6236	0,6121	0,6243	0,5857	0,5819	0,5813
4—5	0,4582	0,4538	0,4595	0,6279	0,6249	0,5813
4—7	0,4591	0,4774	0,4569	0,4275	0,4355	0,4383
5—6	0,5168	0,5042	0,5169	0,5316	0,5320	0,7141
7—8	0,7905	0,7947	0,7982	0,8229	0,8021	0,8059
8—9	*	0,4378	0,4405	*	0,4588	*
9—10		0,5810	0,5804		0,5721	
9—14		0,6241	0,5804		0,5721	
10—11		0,6629	0,7143		0,7267	
11—12		0,6857	0,5054		0,4961	
12—13		0,5130	0,5054		0,4961	
13—14		0,5333	0,7143		0,7267	

* Die Bindungsordnungen der übrigen Bindungen sind dieselben wie die der zu ihnen symmetrischen Bindungen.

dierenden Säuren (Dikationen) nur klein; ausgenommen hiervon ist das 1-(β -Pyridyl)-2-(γ -pyridyl)-äthylene.

Die numerischen Berechnungen wurden im Rechenzentrum der Slowakischen Akademie der Wissenschaften an der elektronischen Rechenmaschine Zeiss ZRA-1 ausgeführt. Ich danke Herrn Dr. *E. Kostolanský* für die Programmierung und Herrn Dipl.-Mathematiker *J. Chovanec* für die Durchführung der Berechnungen. Ferner danke ich Fräulein *E. Jablonská* für ihre technische Hilfe.