

## Das Pyren und der Einfluß von Substitution oder Komplexie- rung auf seine Geometrie und Packung im kristallinen Zustand

Siegfried Kulpe † und Ingeborg Seidel

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der  
DDR, DDR-1199 Berlin-Adlerhof, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 24. April 1985. Angenommen 19. Juni 1985)

### *Pyrene and the Influence of Substitution or Complexation on its Geometry and Packing in the Crystalline State*

The crystal structures of pyrene and substituted and complexed derivatives of pyrene have been investigated by X-ray and neutron diffraction. The geometry of the pyrene skeleton has been determined experimentally with high accuracy and calculated by quantum chemical methods. In the cases reported in the literature and cited here the pyrene skeleton has the molecular symmetry *mmm* or *mm2* with values for the bond lengths of the six symmetrically independent bonds *a, b, c, d, e, f* differing significantly in the limits of error. Mean values of a number of experimental and theoretical bond lengths are given and can be considered as standard values for the *mm2* symmetric pyrene skeleton. In the case of substitution of the pyrene in 3-position with a polar heterocyclic molecule of the azomethine-imine type the *mm2* symmetry vanishes, a C—H···N intramolecular hydrogen bond arises and the directly neighbouring pyrene units are not packed parallel with their planes to each other, but they are considerably tilted. Relatively narrow intermolecular C—C contacts, 3.314 and 3.368 Å, have been observed. The conclusion is drawn that the asymmetry of the pyrene molecule and a tilt of directly neighbouring pyrene units in the crystal packing can be induced by substitution e. g. with suitable polar heterocycles.

(*Keywords: Pyrene; X-ray structure analysis; Single crystal; Molecular geometry*)

### Einleitung

Die Struktur des Pyrenmoleküls ist experimentell und theoretisch eingehend untersucht worden, sowohl im reinen Pyren wie auch in Substitutions- und Komplexverbindungen. Es erfolgten Röntgenkristall-

---

† Juli 1985.

strukturbestimmungen (RKSA) des Pyrens bei Raumtemperatur, 293 K<sup>1-4</sup> und bei tiefer Temperatur, 113 K<sup>5</sup> sowie mit Neutronenbeugung bei Raumtemperatur, 293 K<sup>6</sup>. Strukturbestimmungen mit Beugungsmethoden von Pyrenderivaten liegen vor; zum Beispiel von: Pyren-Tetracyanoethylen<sup>7</sup>, Perdeuteropyren-Tetracyanoethylen<sup>8</sup>, 2,7-Di-*t*-butylpyren<sup>9</sup>, Pyrenpyromelliticdianhydrid<sup>10</sup>, Pyren-*p*-benzochinon<sup>11</sup>, [2.2](2,7)-Pyrenophan<sup>12</sup>, [2.2](2,7)-Pyrenophan-1,1'-dien<sup>5</sup>, 1:1-Molekülkomplex von Pyren und Dicyanomethylencroconat<sup>13</sup>, 1:1-Molekülkomplex von Pyren und 2,4,6-Trinitroanisol<sup>14</sup>.

Theoretische Berechnungen für Bindungsordnungen, Bindungslängen und Ladungsverteilungen<sup>6,15-17</sup> sowie Charge-Transfer-Berechnungen<sup>8</sup> wurden durchgeführt.

Die genannten Strukturen haben gemeinsame Merkmale in bezug auf die Geometrie des Pyrengerüsts: 1. Die Bindungslängen symmetrieverknüpfter Bindungen im Pyrengerüst sind im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen nicht signifikant verschieden. 2. Die moleküleigene Pyrensymmetrie kann für alle Verbindungen angenähert mit *mm2* angegeben werden (1). 3. Die intermolekularen Berührungsabstände zwischen Pyrenbausteinen entsprechen den normalen *van der Waalschen* Berührungsabständen, 3,5 Å. Hier wird berichtet, wie die Substitution eines Pyrens mit einer polaren heterocyclischen Verbindung vom Azomethinimin-Typ (2), auf die Struktur des Pyrens einwirkt und im Unterschied zu den in Tabelle 1 angeführten Verbindungen signifikante intra- und intermolekulare Veränderungen bewirkt. Es handelt sich um die Struktur des 1-Pyrenyl-(1)-methylen-5,5-dimethyl-pyrazolid-3-on-beta-ins, im folgenden mit *PMPB* abgekürzt<sup>18</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Pyren und Pyrenderivate*

Strukturbestimmungen des Pyrens mit hoher Genauigkeit liegen vor<sup>5,6</sup>. *Kai et al.*<sup>5</sup> haben feine Unterschiede in den Bindungslängen im Bereich von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> Å diskutiert. In den oben genannten Strukturen konnte im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen immer davon ausgegangen werden, daß es angenähert möglich ist, bei der Diskussion der Bindungslängen im Pyrengerüst eine moleküleigene *mm2* oder *mm*-Symmetrie<sup>2</sup> für das Pyrengerüst anzunehmen. In den theoretischen Berechnungen wurde von solchen Symmetrien ausgegangen<sup>9,17</sup>. In keinem Falle, auch nicht im Pyren, ist eine solche Symmetrie in der Raumgruppensymmetrie enthalten. *Kitaigorodski*<sup>2</sup> vermutet, im Pyren läge der seltene, wenn nicht einzige Fall einer Kristallpackung vor, bei der das Molekül, das die Symmetrie *mmm* im freien Zustand hat, im Kristall eine allgemeine Lage einnimmt. Infolgedessen werden für alle genannten

Tabelle 1. *Gemittelte C—C-Bindungslängen im Pyrengerüst in Å*. Die insgesamt 19 C—C-Bindungen reduzieren sich auf 6 Bindungen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* (1), wenn für das Pyren die moleküleigene Symmetrie mm2 — oder gar mmm — angenommen wird. Die Bindungslängen sind Mittelwerte aus den mm2 symmetrieabhängigen Bindungen. In der letzten Spalte stehen die Mittelwerte mit den mittleren Fehlern bezogen auf den letzten Zahlenwert in Klammern

Bin- dung	Literatur-Nr.													
	4	5	6	9, a	16	5	9	12	7	8	10	13		
<i>a</i>	1.379	1.387	1.395	1.394	1.394	1.397	1.394	1.390	1.390	1.388	1.391	1.403	1.374	1.391 (6)
<i>b</i>	1.404	1.402	1.406	1.401	1.394	1.402	1.390	1.395	1.406	1.406	1.401	1.394	1.399	1.389 (4)
<i>c</i>	1.425	1.422	1.425	1.415	1.421	1.420	1.417	1.419	1.419	1.419	1.423	1.430	1.419	1.421 (4)
<i>d</i>	1.434	1.436	1.438	1.445	1.459	1.439	1.437	1.434	1.429	1.445	1.440	1.445	1.436	1.439 (5)
<i>e</i>	1.429	1.427	1.430	1.428	1.421	1.427	1.418	1.419	1.445	1.445	1.423	1.426	1.418	1.426 (5)
<i>f</i>	1.342	1.353	1.367	1.361	1.351	1.354	1.346	1.344	1.421 <sup>b</sup>	1.421 <sup>b</sup>	1.352	1.352	1.362	1.353 (5)
<i>c</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>P</i>	<i>qP</i>	<i>qP</i>	<i>sP</i>	<i>sP</i>	<i>sP</i>	<i>kP</i>	<i>kP</i>	<i>kP</i>	<i>kP</i>	<i>kP</i>	<i>kP</i>

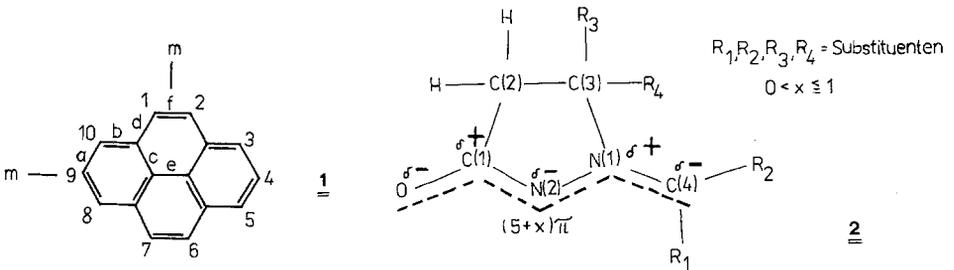
<sup>a</sup> MO-Berechnungen aus 7 Literaturstellen.

<sup>b</sup> Dieser Wert wurde nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.

<sup>c</sup> *P* reines Pyren; *qP* quantenchemisch berechnete Abstände im Pyren; *sP* substituiertes Pyren; *kP* komplexiertes Pyren.

Strukturen nur die Bindungslängen  $a, b, c, d, e, f$  (**1**) diskutiert. Beim Vergleich dieser sechs Bindungslängen in den einzelnen experimentell bestimmten Strukturen beziehungsweise theoretisch berechneten Bindungslängen ergeben sich keine signifikanten Unterschiede (Tab. 1).

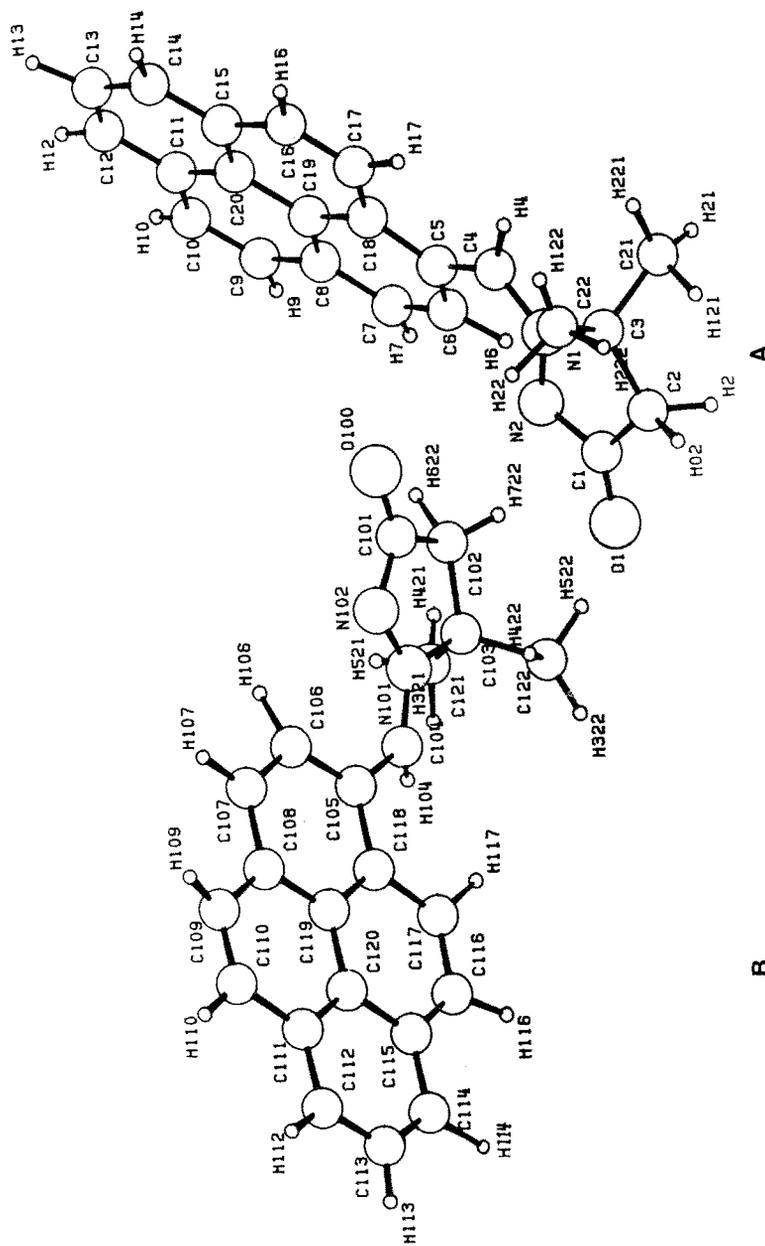
Die Erhaltung der hohen Symmetrie des Pyrengerüsts und die Ähnlichkeit der Bindungslängen sprechen für eine geringe Beeinflussung der Pyrengemetrie durch die genannten Substituierungen oder Komplezierungen. Hazel et al.<sup>9</sup> haben für die Substitution einer Aminogruppe in 4 und 9 Position eine Dehnung der Bindungslänge  $a$  von  $0.01 \text{ \AA}$  und für die anderen fünf Bindungen nicht mehr als  $0.002 \text{ \AA}$  mit der PPP-Methode berechnet. In der letzten Spalte in Tabelle 1 stehen die Mittelwerte der sechs Bindungen mit dem einfachen mittleren Fehler in Klammern. Diese Werte dürfen als Standardbindungslängen für das Pyren im Grundzustand mit  $mm2$ -Symmetrie betrachtet werden.



### Die Struktur des PMPB

Das Molekül hat die chemische Strukturformel entsprechend Abb. 1. Die Molekülpackung im Kristall hat die Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Molekülen A und B in der asymmetrischen Einheit. In der Diskussion werden die aus den beiden symmetrieunabhängigen Molekülen gemittelten Bindungslängen verwendet. Die wesentlichen strukturellen Merkmale des PMPB im Unterschied zu den in Tabelle 1 zitierten Pyrenverbindungen sind folgende:

1. Die Bindungslängen des Pyrengerüsts gestatten nicht mehr, eine  $mmm$ - oder  $mm2$ -Symmetrie anzunehmen. Die gemittelten Bindungslängen zwischen den Nichtwasserstoffatomen des Moleküls sind in **3** eingetragen. Für alle Bindungslängen sind die Standardabweichungen  $\sigma(d) = 0.011 \text{ \AA}$ , für alle Winkel  $\sigma(\angle) = 0.7^\circ$ . Diese relativ großen Werte werden durch das verhältnismäßig schlechte Streuvermögen des Kristalls verursacht. Die Substitution des Pyrazolidon-(3)-betains (**2**) in 3-Stellung des Pyrens (**1**) bewirkt vor allem eine Aufhebung der Symmetrie der Bindungen  $C(5)-C(6) = 1.415 \text{ \AA}$  und  $C(6)-C(7) = 1.359 \text{ \AA}$ , die bei  $mm2$ -Symmetrie gleich sein müßten (Bindung  $a$  in **1**). Die genannte

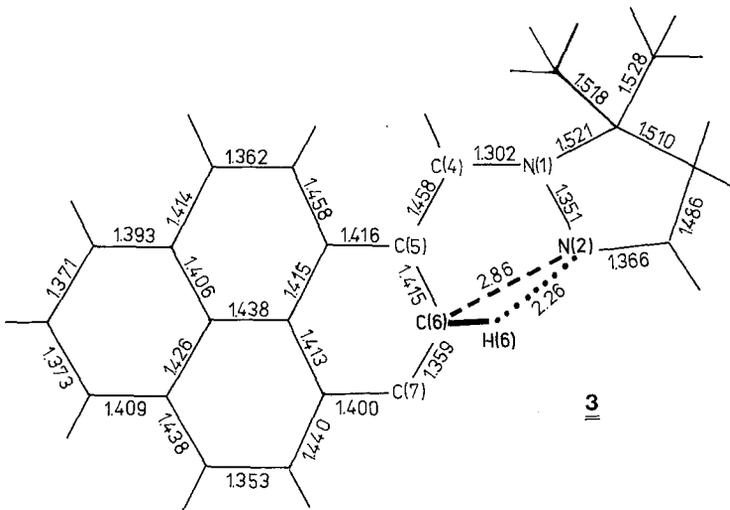


A

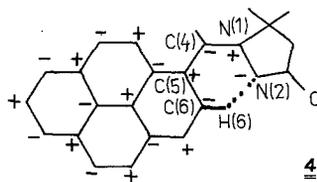
B

Abb. 1. Projektionen der zwei symmetrieunabhängigen Moleküle A und B des PMPB, wie sie sich aus der Kristallstrukturanalyse ergeben (mit kristallographischer Nummerierung der Atome)

Substitution bewirkt demnach einen solch starken Eingriff in die Elektronenstruktur des Pyrens, daß seine übliche Bindungslängensymmetrie verlorengeht. Die Pyrazolidon-(3)-betaine, zuerst dargestellt von *Dorn* und *Otto*<sup>19</sup>, sind polare heterocyclische Verbindungen mit polymethinischer Elektronenstruktur<sup>20,21</sup>. Die allgemeinen Eigenschaften des polymethinischen Elektronenzustandes sind z. B. in<sup>22</sup> ausführlich beschrieben worden. Die wichtigsten Eigenschaften dieses polymethinischen Elektronenzustandes von **2** sind: hohe Delokalisation von  $(5 + x)$   $\pi$ -Elektronen (mit  $0 < x \leq 1$ ) über die Kette der fünf Heteroatome O C(1)N(2)N(1)C(4)



und alternierende, signifikante  $\pi$ -Ladungsdichten an den Orten der Kettenatome entsprechend **2**. In den Azomethinimininen liegt das exocyclische C(4)-Atom am Kreuzungspunkt der Wechselwirkung zwischen Azomethiniminteil und aromatischem Substituenten  $R_1$ , in unserem Falle Pyren. In diesen Verbindungen sind offenbar günstige Bedingungen gegeben, um die Elektronegativität des C(4)-Atoms im Grundzustand wesentlich zu verstärken. Quantentheoretische Berechnungen<sup>23</sup> sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen<sup>24</sup> haben die Elektronenstruktur im Grundzustand nach **2** bestätigt.



2. Es existieren in jedem der zwei symmetrieunabhängigen Moleküle A und B (Abb. 1) intramolekulare C—H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen (3). Es gibt kurze gemittelte Abstände H(6) $\cdots$ N(2) = 2.26 Å und C(6) $\cdots$ N(2) = 2.86 Å. Unter Berücksichtigung der *van der Waalsschen* Radien für das H- und N-Atom,  $R_H = 1.17$  Å und  $R_N = 1.58$  Å gilt die Ungleichung

$$H(6)\cdots N(2) = 2.26 \quad R_H + R_N = 2.75 \text{ Å}$$

Das heißt, der Abstand N(6) $\cdots$ N(2) ist signifikant kleiner als der *van der Waalssche* Berührungsabstand. Die einsamen Elektronenpaare des N(2)-Atoms sind, nach der Molekülgeometrie zu schließen, merklich sp<sup>3</sup>

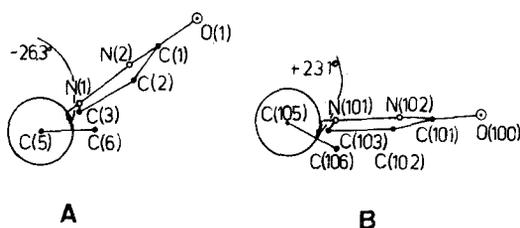


Abb. 2. *Newman*-Projektionen der Moleküle A und B

hybridisiert und wegen des hohen p-Anteils stark unsymmetrisch. Das N(2)-Atom ist deshalb ein starker Akzeptor für Wasserstoffbrücken<sup>25</sup>. Diese Eigenschaft des N(2)-Atoms und die günstige Geometrie gestatten die Ausbildung eines intramolekularen 6-Ringes aus den Atomen N(2)N(1)C(4)C(5)C(6)H(6) unter Beteiligung der H-Brücke. Eine wesentliche experimentelle Stütze für die Existenz einer C(6)–H(6) $\cdots$ N(2)-Wasserstoffbrücke sind die Torsionswinkel zwischen der mittleren Ebene des Pyrens und der mittleren Ebene des Pyrazolidon-5-Ringes. Die beiden Moleküle A und B sind zueinander dissymmetrisch und haben unterschiedliche Konformation des Pyrengerüsts relativ zum 5-Ring. Abb. 2 zeigt die *Newman*-Projektionen der Moleküle A auf die C(5)–C(6)-Bindung und B auf die C(105)–C(106)-Bindung. Der Torsionswinkel der drei Bindungen N(1)–C(4)–C(5)–C(6) im Molekül A beträgt  $-26,3^\circ$ . Dabei ist die Bindung N(1)–C(4) annähernd koplanar mit dem 5-Ring, die Bindung C(5)–C(6) annähernd koplanar mit dem Pyren. Der Torsionswinkel der drei Bindungen N(101)–C(104)–C(105)–C(106) im Molekül B beträgt  $+23,1^\circ$ . Berechnungen der potentiellen Energie des Moleküls für freie Rotation des Pyrens gegen das Azomethinimin um die Bindung C(4)–C(5) beziehungsweise C(104)–C(105) mit dem ENY-Programm nach *Motherwell*<sup>26</sup> ergaben für das Energieminimum  $90^\circ$  und

270°. Die gemessenen Torsionswinkel liegen weit von diesen Werten entfernt. Das entspricht einer signifikanten Durchdringung der Elektronenwolken der Atome H(6) und N(2) bzw. H(106) und N(102), der die Moleküle A und B leicht durch Drehung um die Bindungen C(4)—C(5)

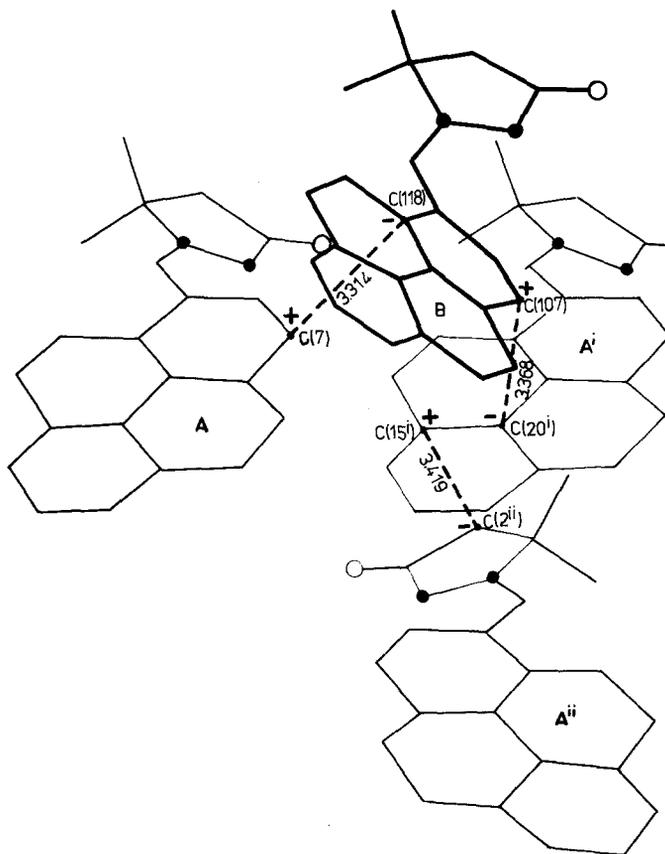


Abb. 3. Packung vier benachbarter Moleküle A, B, A<sup>i</sup>, A<sup>ii</sup> im Kristallverband des PMPB mit Darstellung der drei kürzesten intermolekularen C...C-Abstände

bzw. C(104)—C(105) ausweichen könnten. Daß sie es nicht tun, kann als zusätzlicher Beweis für die Existenz einer intramolekularen C—H...N-Brücke gelten. Die mit ENY berechnete potentielle Energie für die gemessenen Torsionswinkel liegt bei 10.7 kJ/mol. Diesen Wert kann man im wesentlichen als den Energieinhalt dieser Wasserstoffbrücke betrachten.

3. Die Pyrenbausteine sind in der Molekülpackung stark gegeneinander verkantet (Abb. 3). Es gibt intermolekulare Abstände zwischen

bestimmten C-Atomen von Pyrenbausteinen, die signifikant unter den normalen Berührungsabständen liegen. Es gibt keine Parallelität der Pyrenebenen in der Struktur des *PMPB*, wie sie im reinen Pyren (senkrechter Abstand der mittleren Ebenen 3.54 Å) und in denjenigen Derivaten des Pyrens (Tab. 1) vorkommt, in denen Pyrenbausteine direkt benachbart sind. Der Diederwinkel der mittleren Ebene der Pyrenbausteine der Moleküle A und B beträgt 104.7°. Gleichzeitig kommen sich die Paare von C-Atomen  $C(7) \cdots C(118) = 3.314 \text{ \AA}$  und  $C(20^i) \cdots C(107) = 3.368 \text{ \AA}$  (Abb. 3) so nahe, wie noch bei keiner der uns bekannten Packungen von direkt benachbarten Pyrenbausteinen beobachtet wurde. Der Symmetriekode der Moleküle nach Abb. 3 ist: A ( $x, y, z$ ), B ( $x, y, z$ ),  $A^i(x+1, y, z)$ ,  $A^{ii}(\bar{x}, 1/2+y, \bar{z})$ . Ein dritter kurzer Abstand ist  $C(2^{ii}) \cdots C(15^i) = 3.419 \text{ \AA}$ . Alle anderen C  $\cdots$  C-Kontakte sind  $> 3.51 \text{ \AA}$ . Eine Möglichkeit der Deutung dieser Art von Packung ist, anzunehmen, daß durch Substitution des stark polaren Azomethinimins in 3-Position des Pyrens zusätzlich zur intramolekularen C—H  $\cdots$  N-Brücke partielle Ladungen mit alternierenden Ladungsvorzeichen an den Orten der C-Atome des Pyrengerüstes induziert werden, so wie es 4 zeigt. Die genannten intermolekularen Kontakte sind dann Berührungen zwischen unterschiedlich geladenen Atomen: Das positivierte Atom C(7) von Molekül A berührt das negativierte Atom C(118) von Molekül B, und das negativierte Atom C(20<sup>i</sup>) von Molekül A<sup>i</sup> berührt das positivierte Atom C(107) von Molekül B. Hervorzuheben ist, daß unter Berücksichtigung der *van der Waalsschen* Radien das Atom H(7) weiter von C(118) entfernt ist, als das Atom C(7),  $H(7) \cdots C(118) = 2.66 \text{ \AA}$ , und H(107) weiter von C(20<sup>i</sup>) entfernt ist als C(107),  $H(107) \cdots C(20^i) = 2.89 \text{ \AA}$ . Diese engen intermolekularen C—C-Kontakte zwischen Pyrenbausteinen im *PMPB* sind ein weiteres experimentelles Kriterium für signifikante Änderungen der Elektronenstruktur des Pyrengerüstes durch die beschriebene Substitution.

Man kann erwarten, daß auch andere geeignete Azomethinimine bzw. polare Heterocyclen bei Substitution am Pyren merkliche Veränderungen der Elektronenstruktur und damit der Geometrie und Packung des Pyrens bewirken.

Im Falle von Produkten einer Photocycloaddition von Pyren und 1,3-Cyclohexadien<sup>27</sup> ist der Charakter des Pyrenmoleküls grundlegend verändert. Im neuen Molekül haben die kondensierten Ringe ein  $\pi$ -System mit Phenantrencharakter.

### Dank

Das Kristallmaterial für die Strukturanalyse des *PMPB* wurde uns von den Herren Prof. Dr. *Tomaschewski* und Dr. *Geissler*, Humboldt-Universität Berlin,

zur Verfügung gestellt. Ihnen und Herrn Prof. Dr. *Dorn*, Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, danken wir für wertvolle Diskussionen zur Azomethinimin-Problematic.

### Literatur

- <sup>1</sup> *Robertson J. M., White J. G.*, J. Chem. Soc. **61**, 358 (1947).
- <sup>2</sup> *Kitaigorodski A. I.*, Molekülkristalle, S. 43. Berlin: Akademie Verlag (DDR). 1970.
- <sup>3</sup> *Camerman A., Trotter J.*, Acta Cryst. **18**, 636 (1965).
- <sup>4</sup> *Allmann R.*, Z. Krist. **132**, 129 (1970).
- <sup>5</sup> *Kai Y., Hama F., Yasuoka N., Kasai N.*, Acta Cryst. **B34**, 1263 (1978).
- <sup>6</sup> *Hazell A. C., Larsen F. K., Lehmann M. S.*, Acta Cryst. **B28**, 2977 (1972).
- <sup>7</sup> *Ikamoto I., Kuroda H.*, Acta Cryst. **B24**, 383 (1968).
- <sup>8</sup> *Krebs-Larsen F., Little R. G., Coppens P.*, Acta Cryst. **B31**, 430 (1975).
- <sup>9</sup> *Hazell A. C., Lomborg J. G.*, Acta Cryst. **B28**, 1059 (1972).
- <sup>10</sup> *Herbstein F. H., Snyman J. A.*, Phil. Trans. Roy. Soc. **A264**, 235 (1969).
- <sup>11</sup> *Bernstein J., Regev H., Herbstein F. H., Main P., Rizvi S. H., Sasvari K., Turcsanyi B.*, Proc. Roy. Soc. **A347**, 419 (1975).
- <sup>12</sup> *Iringartinger H., Kirrstetter R. G. H., Krieger C., Rodenwald H., Staab H. A.*, Tetrahedron Lett. **1977**, 1425.
- <sup>13</sup> *Doherty R. M., Steward J. M.*, Acta Cryst. **B38**, 859 (1982).
- <sup>14</sup> *Barnes J. C., Chudek J. A., Foster R., Jarrett F., Mackie F., Paton J., Twiselton D. R.*, Tetrahedron **1981**, 1595.
- <sup>15</sup> *Moffit W. E., Coulson C. A.*, Proc. Roy. Soc. (London) **60**, 309 (1948).
- <sup>16</sup> *Warren K. D., Yandle J. R.*, Theoret. Chim. Acta **12**, 267 (1968).
- <sup>17</sup> *Pauling L.*, Acta Cryst. **B36**, 1898 (1980).
- <sup>18</sup> *Kulpe S., Seidel I., Geissler G.*, Cryst. Res. & Technol. **18**, 339 (1983).
- <sup>19</sup> *Dorn H., Otto A.*, Chem. Ber. **101**, 3287 (1968).
- <sup>20</sup> *Kulpe S.*, Z. Chem. **20**, 377 (1980).
- <sup>21</sup> *Kulpe S.*, Z. Chem. **5**, 184 (1985).
- <sup>22</sup> *Dähne S., Kulpe S.*, Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds, Abhandlg. d. Akad. Wiss. DDR, **N8**. Berlin: Akademie Verlag (DDR). 1977.
- <sup>23</sup> *Mehlhorn A., Fabian J., Kulpe S.*, J. prakt. Chem. **326**, 303 (1984).
- <sup>24</sup> *Radeglia R., Dorn H.*, Z. Chem. **22**, 313 (1982).
- <sup>25</sup> *Kulpe S., Seidel I.*, Z. phys. Chem. (Leipzig) **264**, 25 (1983).
- <sup>26</sup> *Motherwell S.*, ENY. A Program for the Calculation of Potential Energies in Molecular Structures, Univ. Chemical Laboratory Cambridge, England (1973).
- <sup>27</sup> *Kimura M., Kashino S., Morosawa S., Haisa M.*, Acta Cryst. **C40**, 1612 (1984); *Kimura M., Nukada K., Satake K., Morosawa S., Tamagake K.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, in press.