

Kristallstruktur und Konformation eines linearen Pentapyrrols

Ulrike Gabriella Wagner^a, Christoph Kratky^{a,*}, Heinz Falk^b
und Heinz Flödl^b

^a Institut für Physikalische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz,
A-4040 Linz, Österreich

(Eingegangen 18. November 1986. Angenommen 11. Dezember 1986)

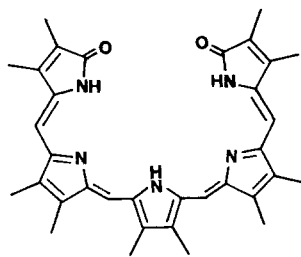
Structure and Conformation of a Linear Pentapyrrole

The crystal structure of the pentapyrrolin **1** was determined by X-ray diffraction methodes at two temperatures (298 K and 97 K). It is the first structure determination of a linear polypyrrole with more than four pyrrole rings. In the crystal, the molecule is located on a crystallographic two-fold axis, which passes through the central pyrrole ring. It assumes a helical overall-conformation, which is stabilized by intramolecular hydrogen bonding. The acidic proton at the nitrogen atom of the central pyrrolic ring is disordered, being observed with half occupancy at two symmetry-equivalent positions off the crystallographic diad. Attempts to remove the disorder by cooling to 97 K were unsuccessful, since no indication for a phase transition was detected.

(Keywords: Linear Pentapyrrolin)

Einleitung

Von den linearen Polypyrrolen wurden in der letzten Zeit hauptsächlich Systeme mit zwei oder vier pyrrolischen Ringen kristallogra-



1

phisch untersucht [1]. Vor allem Tetrapyrrole sind als Modells-substanzen physiologischer Systeme (wie Phytochromobilin und Phycocyanobilin) von großer Bedeutung [2, 3].

Über die Chemie von linearen Pyrrolsystemen mit mehr als vier pyrrolischen Ringen war bisher nur wenig bekannt [4]. Vor kurzem gelang die Synthese des linearen Pentapyrrols **1** [5]. Über die Kristallstruktur dieser Verbindung, die vor allem als potentieller Carrier in Transportsystemen von Interesse ist, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur von **1** wurde zunächst bei Raumtemperatur bestimmt: die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $I2/a$ mit vier Molekülen pro Einheitszelle, d. h. das Molekül liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, welche durch den mittleren Pyrrolring geht. Wie bei allen bisher untersuchten linearen Tetrapyrrolen mit verdinoider Verteilung von Doppelbindungen nimmt das Molekül eine helikale Konformation ein (mit der C_2 -Achse normal zur Helixachse), wobei die Helixkonformation durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Stickstoffatomen benachbarter pyrrolischer Ringe stabilisiert ist. So wird in der vorliegenden Struktur eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Proton H-13 und dem Stickstoffatom N-14 gefunden (siehe Abb. 3). Das Proton am Stickstoffatom des mittleren Pyrrolringes (N-15) muß — bei Vorliegen einer Struktur ohne Fehlerordnung — auf der C_2 -Achse liegen und ist damit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Pyrrolringen in einer ungünstigen Position. Tatsächlich ließ sich in einer ΔF -Fouriersynthese der Raumtemperaturstruktur kein entsprechendes Maximum *auf* der C_2 -Achse finden, obwohl alle anderen Wasserstoffatome aus ΔF -Fouriersynthesen problemlos lokalisierbar waren. Anstelle einer Protonenposition aus der C_2 -Achse wurde ein Maximum neben der Drehachse beobachtet, welches nicht nur einen stereochemisch vernünftigen Abstand vom Atom N-15 aufweist, sondern auch innerhalb Wasserstoffbrückendistanz zum Stickstoffatom N-14 liegt. Da sämtliche Versuche, eine Protonenposition *auf* der C_2 -Achse zu verfeinern, fehlschlügen, mußten wir das beobachtete Maximum neben der Drehachse als Position eines — somit fehlgeordneten — halben Protons annehmen, eine Annahme, die sich durch die least-squares Verfeinerung bestätigte.

Die Fehlerordnung des Protons H-15 impliziert natürlich, daß es sich bei der gesamten beobachteten Struktur um die Superposition zweier geringfügig unterschiedlicher Molekülhälften — mit und ohne Wasserstoffbrücke von N-15 zu N-14 — handelt, obwohl abgesehen vom Proton H-15 keinerlei Hinweis auf Fehlerordnung beobachtbar ist. Grundsätzlich

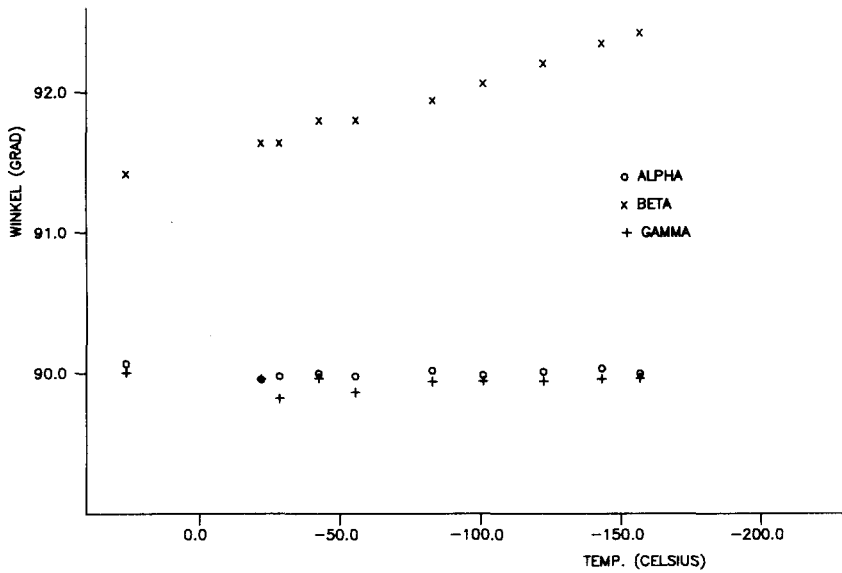
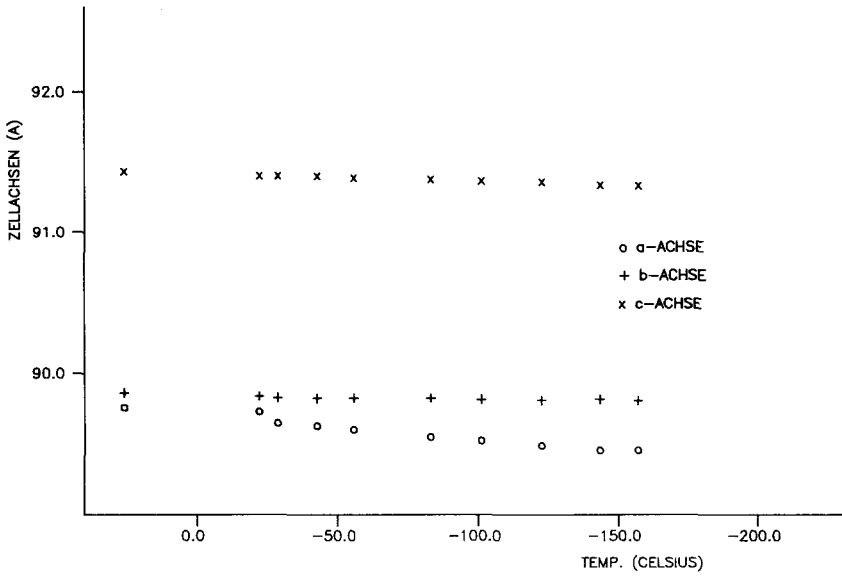


Abb. 1. Abhängigkeit der Zellkonstanten von der Temperatur

ist zu erwarten, daß bei ausreichender Abkühlung eine Phasenumwandlung unter Symmetrierniedrigung eintritt, wodurch die Fehlordnung beseitigbar sein sollte. Wir haben aus diesem Grund Tieftemperaturuntersuchungen durchgeführt.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Zellkonstanten aus einer least-squares Anpassung an die Streuwinkel von 26 high-order Reflexen ($17^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$; siehe experimenteller Teil). Aus der stetigen und gleichförmigen Änderung sowohl der Achsenlängen als auch der

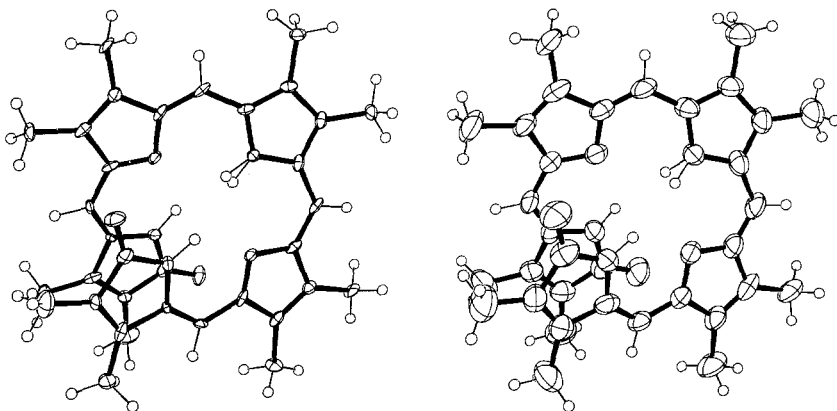


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Kristallstrukturen bei Raum- (rechts) und Tieftemperatur (links); Projektion auf die Ebene N-14—N-15—N-14'. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet

Winkel ergibt sich keinerlei Hinweis auf eine Phasenumwandlung. Obwohl wir auf langsame Abkühlung geachtet haben, ist natürlich die kinetische Hemmung einer etwaigen Phasenumwandlung nicht ganz auszuschließen.

Wir haben dennoch einen vollständigen (triklinen) Datensatz bei der mit unserer experimentellen Ausstattung tiefsten erreichbaren Temperatur (97 K) gemessen, und die erhaltenen Daten mit Hilfe der Technik des Normal Probability Plot [6] auf ihre Konsistenz mit der Annahme monokliner Symmetrie geprüft. Für 153 beobachtete Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ ergab sich kein statistisch signifikanter Hinweis auf das Nichtvorhandensein monokliner Symmetrie.

Abbildung 2 zeigt ORTEP-Zeichnungen eines Pentapyrrolinmoleküls bei den beiden gemessenen Temperaturen (Raumtemperatur und 97 K). Man beobachtet eine gleichmäßige Änderung der Temperaturellipsoide und kann daher — abgesehen vom Proton H-15 — keinen Hinweis auf

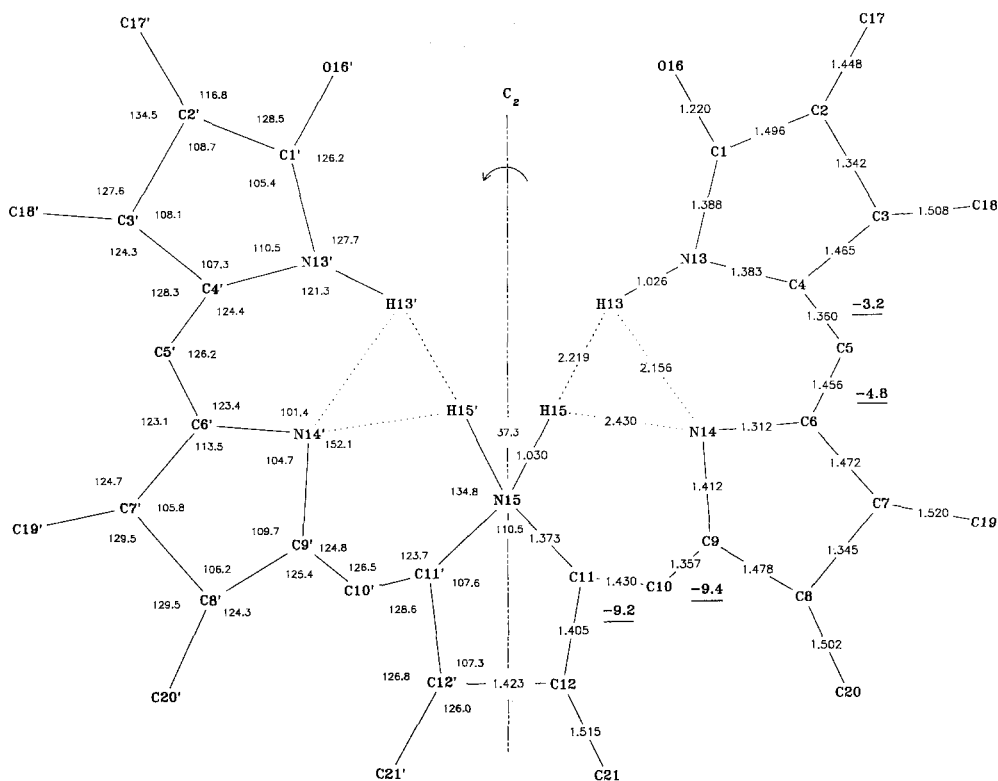


Abb. 3. Bindungsgeometrie in der Kristallstruktur des Pentapyrrols. Links sind Winkel, rechts Bindungslängen und Torsionswinkel eingezeichnet. Die durchschnittlichen Standardabweichungen sind wie folgt: $X-Y$, $\sigma \sim 0.008-0.014 \text{ \AA}$; $N-H$, $\sigma \sim 0.03-0.05 \text{ \AA}$; $X-Y-Z$, $\sigma \sim 0.6-0.8^\circ$; $X-N-H$, $\sigma \sim 3.5-7.5^\circ$ ($X, Y, Z = C, N, O$)

weitere Fehlordnungen ableiten. Für die folgende Diskussion werden nur mehr die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Atomkoordinaten der Tieftemperaturstruktur verwendet. Die Koordinaten der Raumtemperaturkristallstruktur wurden beim Cambridge Crystallographic Data Center [7] hinterlegt.

Konformation und Bindungsgeometrie

Molekülgeometrische Parameter für die Tieftemperaturkristallstruktur sind in Abb. 3 wiedergegeben. Außerdem ist daraus die verwendete Atomnummerierung ersichtlich. Die Bindungslängen liegen im Bereich der bei linearen Tetrapyrrolen beobachteten Werte und entsprechen in ihrer Alternanz der kanonischen Formulierung des Moleküls.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturkoeffizienten ($\cdot 10^4$, U-Werte in \AA^2) für alle Nichtwasserstoffatome. Least-squares Standardabweichungen in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturkoeffizienten wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors berechnet und entsprechen einem isotropen Temperaturfaktor der Form $T = \exp(-8 \pi^2 u \cdot \sin^2 \theta / \lambda)$

Atom	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
C-1	3511(5)	-163(6)	6358(5)	207(38)
C-2	3635(6)	-1204(5)	6201(4)	184(36)
C-3	3797(5)	-1338(6)	5364(5)	211(39)
C-4	3762(5)	-409(5)	4938(4)	112(32)
C-5	3668(5)	-210(5)	4091(4)	147(33)
C-6	3787(5)	725(6)	3692(4)	159(35)
C-7	4004(5)	900(6)	2786(4)	187(37)
C-8	3929(5)	1846(5)	2676(4)	180(37)
C-9	3614(5)	2236(6)	3503(4)	198(38)
C-10	3394(5)	3161(5)	3654(4)	203(38)
C-11	2920(5)	3531(5)	4389(4)	180(35)
C-12	2759(5)	4485(6)	4613(4)	184(38)
N-13	3604(4)	267(4)	5563(4)	165(30)
N-14	3533(4)	1493(4)	4107(4)	160(30)
N-15	2500(0)	2973(5)	5000(0)	160(43)
O-16	3369(4)	243(4)	7035(3)	275(30)
C-17	3542(5)	-1828(5)	6933(5)	426(71)
C-18	4004(5)	-2264(6)	4917(4)	294(45)
C-19	4262(6)	134(6)	2145(4)	219(40)
C-20	4101(6)	2435(6)	1891(5)	235(40)
C-21	3116(7)	5357(6)	4144(5)	254(42)

Wie für die stabilste Anordnung, der all-Z-Konfiguration, zu erwarten, liegt das Molekül in einer helikalen Konformation vor, wobei das Stickstoffatom des mittleren Pyrrolringes auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse liegt, welche das Molekül in zwei symmetrieäquivalente Hälften teilt.

Die drei aziden Protonen sind, wie auch für das Molekül in Lösung festgestellt wurde [5], auf die Ringe A, C und E verteilt, wobei aus den NMR-Daten auf ein ausgeprägtes Wasserstoffbrückensystem geschlossen werden kann. Während die im Kristall beobachtete Wasserstoffbrücke zwischen H-13 und N-14 in ihrer Länge (2.15 \AA) im Bereich der bei Tetrapyrrolen beobachteten Werte liegt, ist der Abstand zwischen H-15 und N-14 (2.43 \AA) ungewöhnlich lang. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß dieser große Wasserstoffbrückenabstand seine Ursache in der oben diskutierten Fehlordnung des Atoms H-15 hat.

Für den gelösten Zustand wurden auch Torsionswinkel von exocyclischen Einfachbindungen berechnet [5]. Sie betragen in Summe ca. 80°.

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturkoeffizienten ($\cdot 10^3$) der Wasserstoffatome

Atom	X/a	Y/b	Z/c	U _{iso}
H -C5	399(5)	-82(3)	373(3)	0(16)
H -C10	351(6)	360(5)	312(3)	39(23)
H -N13	348(5)	97(1)	540(4)	13(16)
H -N15	259(11)	228(3)	520(7)	22(34)
H1-C17	286(3)	-218(4)	696(4)	21(16)
H2-C17	401(4)	-186(5)	750(2)	89(17)
H3-C17	365(5)	-251(1)	678(4)	49(16)
H1-C18	472(3)	-220(6)	465(5)	53(22)
H2-C18	354(5)	-231(6)	435(3)	48(24)
H3-C18	399(7)	-287(4)	533(5)	48(27)
H1-C19	374(5)	-44(5)	214(6)	41(30)
H2-C19	488(5)	-29(6)	237(6)	43(27)
H3-C19	426(6)	39(6)	150(2)	43(25)
H1-C20	348(3)	288(4)	173(4)	5(16)
H2-C20	414(6)	198(5)	134(3)	37(25)
H3-C20	472(5)	291(6)	191(6)	70(34)
H1-C21	327(6)	523(6)	349(2)	28(22)
H2-C21	383(3)	559(6)	436(5)	50(28)
H3-C21	261(4)	593(3)	422(5)	28(19)

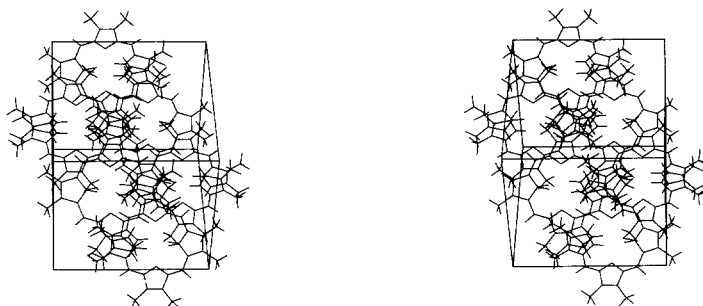


Abb. 4. Stereopackungsbild. Die kristallographischen Achsen haben folgende Orientierung: X aufwärts, Y links nach rechts, Z nach hinten

Da eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Winkeln nicht leicht möglich ist, kann man nur einen Durchschnittswert von ca. 20° annehmen. In Kristall findet man deutlich kleinere Torsionswinkel (4.8 und 9.4°). Möglicherweise ist die in Lösung beobachtete Vergrößerung der Torsionswinkel auf Lösungsmittelleffekte zurückzuführen.

Ein stereochemisches Packungsbild der Kristallstruktur von **1** findet sich in Abb. 4. Es weist auf die Möglichkeit einer intermolekularen C—H \cdots O-Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonylsauerstoff O-16 und dem Methinproton H-10 eines symmetrieäquivalenten Moleküls bei

x , $0.5 - y$, $0.5 + z$ hin, wobei die molekülgeometrischen Parameter (Abstand H-10—O-16: 2.36 Å; Winkel C-10—H-10—O-16': 165°, H-10'—O-16—C-1: 159°) keinen eindeutigen Schluß auf das Vorhandensein einer C—H···O-Wasserstoffbrücke zulassen [8].

Dank

Die vorliegende Untersuchung wurde teilweise durch das Projekt No. 5570 des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglicht.

Experimenteller Teil

Zur Kristallisation wurden einige mg der Substanz in wenig *n*-Hexan suspendiert und soviel Dichlormethan zugegeben, daß eine klare Lösung entstand. Diese Lösung wurde in einen Exsikator gestellt, in dem sich bereits ein offenes Gefäß mit *n*-Hexan befand. In der Kälte (bei etwa 4°C) kristallisierten nach einigen Tagen dunkelviolette, schöngeformte Kristalle.

Die Röntgenuntersuchungen wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, bei Raumtemperatur und bei 97 K. Bei der Tieftemperaturmessung wurde, um eine Vereisung des Kristalls zu verhindern, die Luftfeuchtigkeit in der glovebox, in der sich das Diffraktometer befand, mit Hilfe von Silikagel gesenkt. Die Messungen wurden auf einem modifizierten STOE-Vierkreisdiffraktometer mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung durchgeführt. Für die Messung der Tieftemperatur wurde eine modifizierte NONIUS-Tieftemperatureinrichtung verwendet.

Die wichtigsten experimentellen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Bei der Verfeinerung der Zellkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur wurden, um Nullpunktfehler des Diffraktometers auszuschalten, 26 Reflexe und ihre Friedeläquivalente bei positivem und negativem Streuwinkel verfeinert. Als nullpunktunabhängigen Wert für den Streuwinkel wurde die Differenz zwischen den beiden ω -Winkeln zur Verfeinerung der Zellkonstanten herangezogen (Programm LATCON [9]). Die Temperatur wurde während der Messung auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten. Außerdem wurde auf langsame Abkühlung geachtet.

Die Intensitätsdaten wurden in der üblichen Weise verarbeitet (*Lp*-Korrektur, aber weder Absorptions- noch Extinktionskorrektur). Die Struktur ließ sich problemlos aus den Raumtemperaturdaten lösen und mit „least-squares“ verfeinern, wobei bereits bei der Raumtemperaturstruktur die Positionen aller Protonen aus ΔF -Fouriersynthesen erhalten wurden. Die Koordinaten der Raumtemperaturmessung wurden als Startpunkt für die Verfeinerung gegen die Tieftemperaturdaten verwendet, wobei wegen der großen Anzahl von Parametern mit faktorierten Matrizen gearbeitet werden mußte. In beiden Strukturen wurden für alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturkoeffizienten, für die Wasserstoffatome Atomkoordinaten und isotrope Temperaturkoeffizienten verfeinert. Das fehlgeordnete Proton N-15 wurde mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 verfeinert. In den letzten beiden Verfeinerungszyklen wurden die Abstände von Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatomen zu Wasserstoffatomen mittels nicht linearer constraints fixiert (sp³ C—H: 1.07 Å; sp² C—H: 1.05 Å; N—H: 1.03 Å).

Folgende Computerprogramme fanden, in teilweise modifizierter Form, Verwendung: MULTAN [10], SHELX [11], PLUTO [12], ORTEP [13].

Tabelle 3. Zusammenfassung der experimentellen Parameter und Meßdaten

	298 (2) K	97 (1) K ^a
Summenformel		C ₃₄ H ₃₇ N ₃ O ₂
Kristallgröße [mm ³]	0.2 × 0.1 × 0.2	0.2 × 0.3 × 0.25
Raumgruppe		I2/a
Zelldimensionen a [Å]	13.794 (2)	13.454 (3)
b [Å]	14.063 (2)	14.067 (3)
c [Å]	15.674 (2)	15.562 (5)
β [°]	91.34 (1)	92.41 (1)
V [Å ³]	3 039.6	2 942.7
Z		4
berechnete Dichte [g cm ⁻³]	1.1967	1.2361
Zahl und 2θ-Bereich von Reflexen zur Bestimmung der Gitterparameter	31	29
Grenzen der Intensitätssammlung	7° ≤ 2θ ≤ 24°	7° ≤ 2θ ≤ 17°
	3 ≤ 2θ ≤ 50	3 ≤ 2θ ≤ 60
	−16 ≤ h ≤ 16	−18 ≤ h ≤ 18
	0 ≤ k ≤ 16	0 ≤ k ≤ 19
	0 ≤ l ≤ 18	0 ≤ l ≤ 21
Standardreflexe: Indizes		−2 0 2 −3 −5 2 −8 −1 −1
Frequenz		100
max. Schwankung	± 5%	± 6%
Zahl der gemessenen Reflexe	3 006	11 113
Zahl der unabhängigen Reflexe	2 678	4 300
Zahl der signifikanten Reflexe	704	1 709
Signifikanzkriterium	F ₀ < 4 σ (F ₀)	F ₀ < 5 σ (F ₀)
R/R _w -Wert	0.051/0.042	0.099
Gewichtssystem	1/σ ² (F)	Einheitsgewichte
Zahl der Observablen	725	1 727
Zahl der Parameter	265	265
höchster Peak (eÅ ⁻³) in letzter F-Fourier-Synthese	0.06	0.5

^a Angezeigte Temperatur des kalten Stickstoffstromes ca. 1 cm vor dem Kristall

Literatur

- [1] *Sheldrick WS* (1983) *Isr J Chem* 23: 162
- [2] *Kratky Ch, Falk H, Grubmayr K, Zrunek U* (1985) *Monatsh Chem* 116: 761
- [3] *Wagner UG, Kratky Ch, Falk H, Kapl G* (1986) *Monatsh Chem* 117: 1413
- [4] *Fischer H, Reinecke H* (1938) *Hoppe Seylers Z Physiol Chem* 251: 205
- [5] *Falk H, Flödl H* (1985) *Monatsh Chem* 116: 1177
- [6] *Abrahams WC, Keve ET* (1971) *Acta Cryst A* 27: 157
- [7] *Allen FH, Kennard O, Taylor R* (1983) *Acc Chem Res* 16: 146
- [8] *Taylor R, Kennard O* (1982) *J Am Chem Soc* 104: 5063

- [9] *Steward JM et al* (1976) The X-ray system. University of Maryland, Maryland, U.S.A.
- [10] *German G, Main P, Woolfson MM* (1971) Acta Cryst A27: 368
- [11] *Sheldrick GM* (1976) SHELX76, a program for crystal structure determination. University of Cambridge, England
- [12] *Motherwell S* (1976) Program PLUTO. University of Cambridge, England
- [13] *Johnson CK* (1976) ORTEP Report ORNL 5138, Oak Ridge Natl Lab, Tennessee, U.S.A.