

Kraftfeldrechnungen an linearen Oligopyrrolen: 2,2'-Bipyrrol, 2,2'-Furylpyrrol und Prodigiosen

Kurze Mitteilung

Heinz Falk*, Gabriele Strebler und Norbert Müller

Institut für Chemie, Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Austria

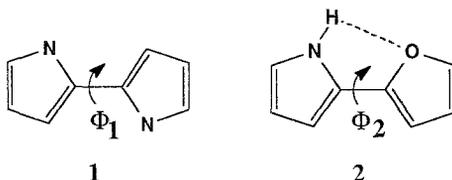
(Eingegangen 25. September 1987, Angenommen 16. Oktober 1987)

*Force Field Calculations on Linear Oligopyrroles:
2,2'-Bipyrrole, 2,2'-Furylpyrrole and Prodigiosene (Short Communication)*

Using a specific force field model, relative stabilities of 2,2'-bipyrrole and 2,2'-furylpyrrole conformers as well as of prodigiosene tautomers, configurations, and conformations, are studied. 2,2'-Bipyrrole adopts an *antiperiplanar* conformation in accord with other theoretical calculations and experimental findings. Its rotational barrier calculated by this method compares favourably to the one derived by other means. For the parent prodigiosene the (*Z*) *sp, sp* arrangement is found to be the most stable one. The two possible tautomers within its dipyrin fragment do not show a significant energy difference.

(Keywords: 2,2'-Bipyrrole; 2,2'-Furylpyrrole; Prodigiosene; Force field calculations)

2,2'-Bipyrrole beanspruchen zur Zeit lebhaftes Interesse als Dyadenfragment des Polypyrrols [1—7], aber auch als Partialstrukturelement von linearen Oligopyrrolen [8—11]. Da insbesondere bei den Prodigiosenen, die der letzteren Verbindungsgruppe angehören, theoretische und experimentelle strukturanalytische Ansätze, die über die Abklärung der Konstitution hinausgehen, fehlen, sei eine Untersuchung dieser Systeme mit Hilfe eines für lineare Pyrrolpigmente erstellten und parametrisierten Kraftfeldmodells [12—15] mitgeteilt.



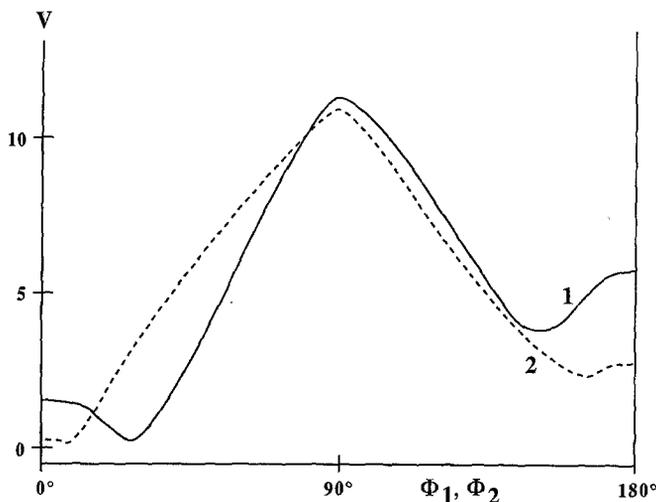
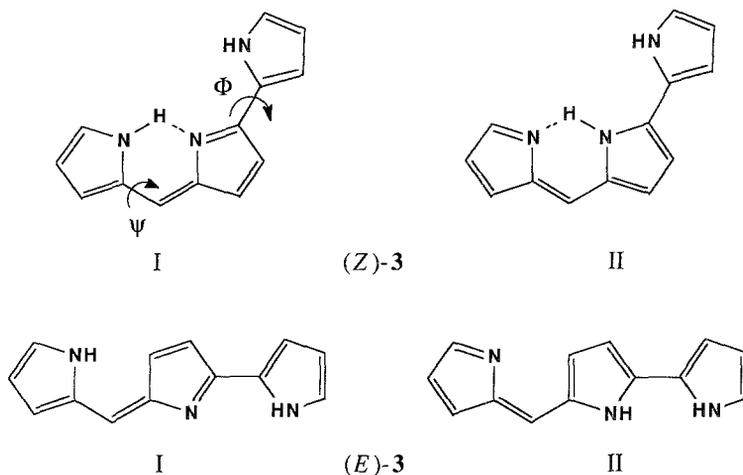


Abb. 1. Rotationsprofil für die 2,2'-Bindung in 1 und 2 (V... kJ/mol)

Rechnungen am 2,2'-Bipyrrrol (1) wie auch am 2,2'-Furylpyrrrol (2) sind hier zunächst vor allem dafür geeignet, die an Dipyrrienen, Dipyrriinonen und linearen Tetrapyrrolen parametrisierte Methodik hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit an bipyrrrolischen Systemen einzuschätzen. Das Rotationsprofil an der Biarylbindung, das man bei diesen Rechnungen für 1 und 2 erhält, ist in Abb. 1 dargestellt. Im Falle von 1 findet man als stabilstes Konformer die *antclinicale* Anordnung, die durch einen Torsionswinkel (Φ_1) von etwa 30° charakterisiert ist. Dies steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit „*ab initio*“-Resultaten [4–6] wie auch mit experimentellen Hinweisen [1–3]. Für 2 wird eine praktisch ebene *synperiplanare* Anordnung ($\Phi_2 = 0^\circ$) als die stabilste aufgefunden, wiederum in Übereinstimmung mit Literaturdaten [5, 16]. Die Ursache für dieses unterschiedliche konformative Verhalten von 1 und 2 ergibt sich in erster Linie aus der entgegengesetzten Orientierung der Partialdipolmomente von Pyrrol- (2.09 D) und Furanring (0.67 D) wie auch aus der Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke bei 2 (vgl. hierzu auch [5]).

Für das Basissystem des Prodigiosens sind prinzipiell drei Tautomere denkbar, von denen aber jenes mit einer Doppelbindung an der Biarylverknüpfungsstelle so instabil ist (bei diesem ist ja zudem kein intramolekulares Wasserstoffbrückenbindungssystem möglich!), daß es nicht weiter berücksichtigt wird. Die beiden Tautomeren von (Z)-3 (I, II) unterscheiden sich (Abb. 2) hinsichtlich ihrer Energie nur geringfügig, so daß eine ursächliche Unterscheidung zwischen ihnen kaum getroffen werden kann.



Als stabilste Anordnungen werden für *(Z)*-3(I) das koplanare *sp,sp*- $\Phi = \psi = 0^\circ$), für *(Z)*-3(II) das *ap,sp*-($\Phi = 150^\circ$, $\psi = 0^\circ$) und für *(E)*-3(I) das im Bereich der Biarylbindung nur wenig tordierte *sp,ap*-Konformere ($\Phi = 0^\circ$, $\psi = 165^\circ$) abgeleitet. Für *(E)*-3(II) besitzen die *ap,sp*- und *ap,ap*-Konformeren die gleiche Energie, die sich aber nur insignifikant von der der *(E)*-3(*sp,ap*)-Form unterscheidet.

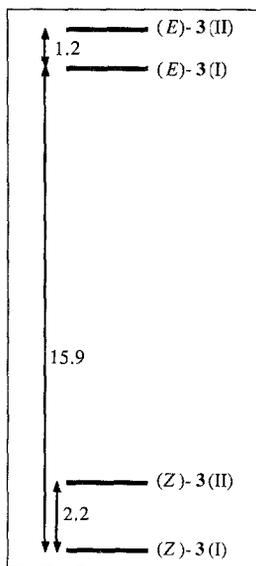


Abb. 2. Relative Stabilitäten der Prodigiosenspezies (kJ/mol)

Diese Ergebnisse zeigen, daß das für lineare Oligopyrrole erstellte und parametrisierte Kraftfeldmodell auch problemlos auf Systeme mit Biarylfragment angewendet werden kann, wodurch erstmals quantitative Abschätzungen der Geometrie und Stabilität von Prodigiosenspezies zugänglich geworden sind.

Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Johannes-Kepler-Universität Linz (BASF 7/78) ausgeführt.

Literatur

- [1] *Andre JM, Vercauteren DP, Street GB, Bredas JL* (1984) *J Chem Phys* 80: 5643
- [2] *Nazzal AI, Street GB, Wynne KJ* (1985) *Mol Cryst Liq Cryst* 125: 303
- [3] *Ford WK, Duke CB, Salaneck WR* (1982) *J Chem Phys* 77: 5030
- [4] *Orti E, Sanchez-Marin J, Tomas F* (1986) *Theor Chim A* 69: 41
- [5] *Orti E, Sanchez-Marin J, Merchan M, Tomas F* (1987) *J Phys Chem* 91: 545
- [6] *Orti E, Sanchez-Marin J, Tomas F* (1985) *J Mol Struct* 124: 307
- [7] *Street GB, Lindsey SE, Nazzal AI, Wynne KJ* (1985) *Mol Cryst Liq Cryst* 118: 137
- [8] *Williams RP, Hearn WR* (1967) *Antibiotics II*: 410
- [9] *Gerber N* (1975) *Critical Rev Microbiol* 1975: 469
- [10] *Eichinger D, Falk H* (1987) *Monatsh Chem* 118: 255
- [11] *Falk H, Flödl H, Wagner UG* (1988) *Monatsh Chem*, im Druck
- [12] *Falk H, Höllbacher G, Hofer O, Müller N* (1981) *Monatsh Chem* 112: 291
- [13] *Falk H, Höllbacher G, Hofer O* (1979) *Monatsh Chem* 110: 1025
- [14] *Falk H, Müller N* (1981) *Monatsh Chem* 112: 791, 1325
- [15] *Falk H, Müller N* (1983) *Tetrahedron* 39: 1875
- [16] *Galasso V, Klasinc L, Sabljic A, Trinajstic N, Pappalardo GC, Steglich W* (1981) *J Chem Soc Perkin Trans 2* 1981: 127