

Molekülstruktur, elektrochemisches Verhalten und N K XANES von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol[#]

A. Bach, L. Beyer*, C. Hennig, K. H. Hallmeier, und J. Sieler

Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, D-04103 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland

Zusammenfassung. Die Molekülstruktur und das cyclovoltammetrische Verhalten von 1,4-Bis-(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (**1**) werden beschrieben. Das Röntgenabsorptionsspektrum von **1** (N K XANES) wird bezüglich der N1s → π*-Übergänge im Vergleich mit 1H-Pyrrol untersucht.

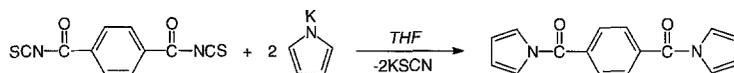
Molecular Structure, Electrochemical Behaviour, and N K XANES of 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzene

Summary. The molecular structure and the cyclovoltammetric behaviour of 1,4-bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzene (**1**) are described. The X-ray absorption spectrum of **1** (N K XANES) is investigated with respect to the N1s → π* transitions in comparison with 1H-pyrrole.

Keywords. 1,4-bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzene; Synthesis; Molecular structure; Cyclovoltammetry; N K XANES.

Einleitung

Auf der Suche nach Pyrrolderivaten mit Metallkomplexe enthaltenden Struktureinheiten für die Elektrokatalyse [1] und zur elektrochemischen Polymerisation [2] wurde Terephthaloyldiisothiocyanat mit Pyrrolykalium in Tetrahydrofuran im Molverhältnis 1:2 umgesetzt, um Terephthaloyl-bis-thioharnstoffe [3] mit Pyrrolsubstituenten als bis-bidentate Komplexliganden zu erhalten. Entsprechend Schema 1 wurde jedoch die Titelverbindung **1** in 40%iger Ausbeute als farbloser



Schema 1. Darstellung von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol aus Terephthaloyldiisothiocyanat und Pyrrolkalium in Tetrahydrofuran

[#] Prof. Dr. Peter Welzel zum 60. Geburtstag gewidmet.

Feststoff in Diffraktometerqualität isoliert und NMR-, IR- und massenspektroskopisch identifiziert.

Wir berichten über die Molekülstruktur sowie über cyclovoltammetrische Untersuchungen und N K XANES an dieser bisher nicht beschriebenen Verbindung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Struktur von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse ermittelt (Abb. 1). Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 angegeben, Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol sind die beiden *para*-ständigen Pyrrol-1-yl-carbonyl-Substituenten am Benzol *E*-konfiguriert angeordnet; das Symmetriezentrum des Moleküls liegt somit im Mittelpunkt des Phenylrings. Die Ebenen der Pyrrolringe sind gegen den

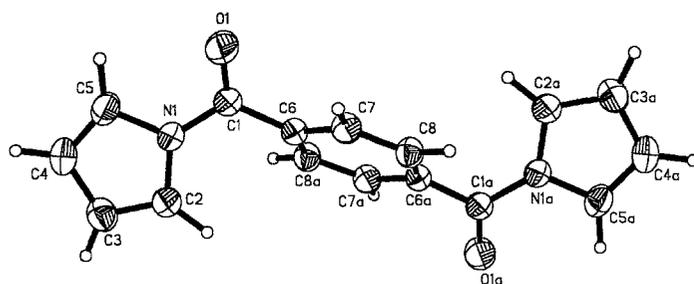


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (**1**)

Tabelle 1. Kristalldaten von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol

Summenformel	$C_{16}H_{12}N_2O_2$
Formelmasse	264.28 g/mol
Kristallgröße	$0.29 \times 0.21 \times 0.19$ mm
Formeleinheiten pro EZ	$Z = 2$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 7.2285(9)\text{Å}$ $b = 10.435(1)\text{Å}$ $c = 8.739(1)\text{Å}$ $\beta = 105.29(2)^\circ$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1.38 \text{ g/cm}^3$
Volumen der Elementarzelle	$635.82(12)\text{Å}^3$
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.093 \text{ mm}^{-1}$
Gemessener Winkelbereich	$3.00^\circ < 2\theta < 54.00^\circ$
Gemessener Reflexe	2776
Symmetrieunabhängige Reflexe	1388
Zu verfeinernde Parameter	115
Lösungsverfahren	direkte Methode
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0391$, $wR_2 = 0.1009$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1074$

Tabelle 2. Bindungsabstände und -winkel von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol

Abstände (Å)		Winkel (°)	
O1-C1	1.207(2)	C1-N1-C2	128.4(1)
N1-C1	1.400(2)	C1-N1-C5	123.4(1)
N1-C2	1.393(2)	C2-N1-C5	108.0(1)
N1-C5	1.394(2)	O1-C1-N1	120.5(1)
C1-C6	1.496(2)	O1-C1-C6	121.8(1)
C2-C3	1.350(2)	N1-C1-C6	117.6(1)
C3-C4	1.421(2)	N1-C2-C3	108.1(1)
C4-C5	1.346(2)	C2-C3-C4	107.7(1)
C6-C7	1.392(2)	C3-C4-C5	108.3(1)
C6-C8	1.393(2)	N1-C5-C4	107.9(1)
C7-C8	1.383(2)	C1-C6-C7	117.3(1)
		C1-C6-C8a	122.7(1)
		C7-C6-C8a	119.9(1)
		C6-C7-C8	120.1(1)
		C6a-C8-C7	120.0(1)

Tabelle 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter $U(eq)$ für 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U(eq)$
O1	662(1)	6830(1)	8304(1)	58(1)
N1	-21(1)	4833(1)	7296(1)	36(1)
C1	1193(2)	5740(1)	8236(2)	37(1)
C2	126(2)	3501(1)	7360(2)	40(1)
C3	-1443(2)	3009(1)	6331(2)	45(1)
C4	-2606(2)	4051(2)	5591(2)	47(1)
C5	-1734(2)	5149(1)	6192(2)	43(1)
C6	3150(2)	5307(1)	9136(1)	33(1)
C7	3866(2)	5782(1)	10666(1)	35(1)
C8	5705(2)	5473(1)	11530(1)	36(1)

Phenylenring um 53.2° geneigt. Die N1-C1-Bindungslänge von $1.400(2)\text{Å}$ entspricht einer C-N-Einfachbindung. Die C1-O1-Bindungslänge ist mit $1.207(2)\text{Å}$ typisch für eine Doppelbindung. In den Pyrrolringen alternieren die C-C-Bindungslängen. Die Abstände C2-C3 und C4-C5 mit $1.350(2)\text{Å}$ bzw. $1.346(2)\text{Å}$ tragen Doppelbindungscharakter, während der Abstand C3-C4 mit $1.421(2)\text{Å}$ zu einer $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Einfachbindung (ideal 1.47Å) tendiert. In Tabelle 3 sind die Atomkoordinaten und die äquivalenten isotropen Temperaturparameter zusammengestellt [4]. Die Moleküle zeigen im Kristall eine bevorzugte Packung um die (202) bzw. (20 $\bar{2}$)-Ebenen (Abb.2).

Die Strukturanalyse zeigt, daß die 2,5-Position des Pyrrolrings durch die Carbonylgruppe ($O1-C5 = 2.792\text{Å}$) und den Phenylenring ($C2-C8a = 3.102\text{Å}$) wirksam abgeschirmt wird. Auch wenn sich die Verhältnisse im Festzustand nicht

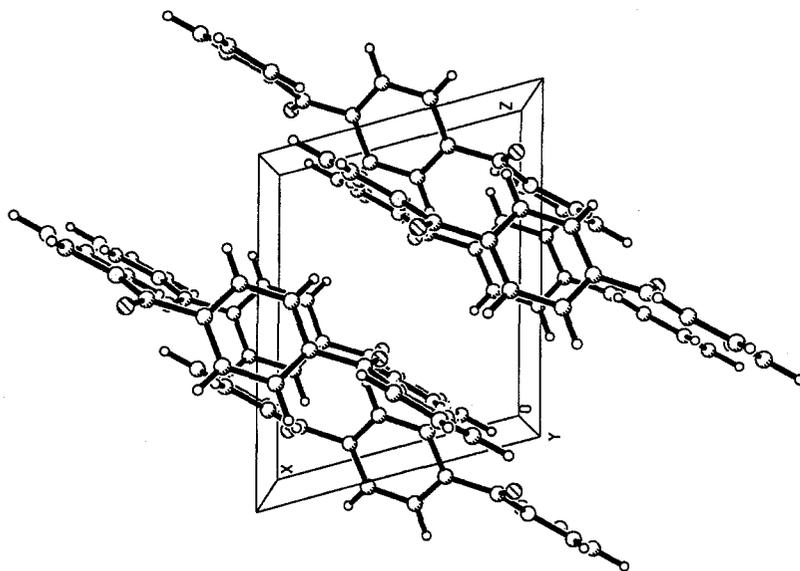


Abb. 2. Kristallstruktur von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (1)

ohne weiteres auf die Lösung übertragen lassen, sollte sich 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol, im Gegensatz zu Pyrrol, nicht durch anodische Oxidation polymerisieren lassen. Bei den cyclovoltammetrischen Untersuchungen wird im 1. Zyklus ein Oxidationsstrom mit einem Maximum bei $U_{\text{ox}} = +1.73$ V beobachtet (Abb. 3). Dieser Peak resultiert aus der Oxidation des Pyrrolrings. Das Oxidationspotential des Pyrrolrings hängt stark von den polaren, mesomeren und sterischen Effekten der Substituenten ab [5, 6]. Das relativ hohe Potential von $U_{\text{ox}} = +1.73$ V (vgl. 1H-Pyrrol: $U_{\text{ox}} = +1.2$ V) resultiert aus der elektronenziehenden Wirkung der am N-Atom gebundenen Carbonylgruppe. In den folgenden Zyklen verringert sich der Stromfluß. Die Abnahme des Stromflusses deutet auf eine Passivierung der Elektrodenoberfläche hin. Eine Polymerbildung wäre mit

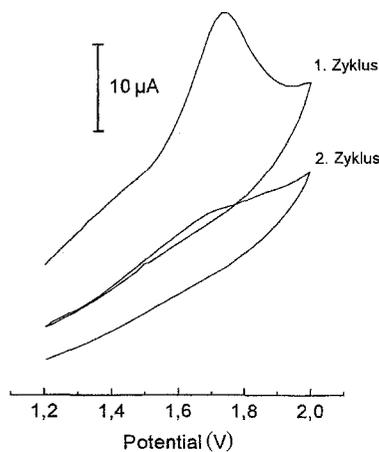


Abb. 3. Cyclovoltammogramm von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (1) ($6.62 \cdot 10^{-3}$ mol/l in 0.1 M TBAP/MeCN bei $v = 20$ mV/s

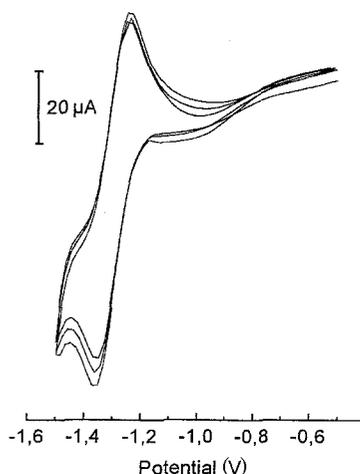
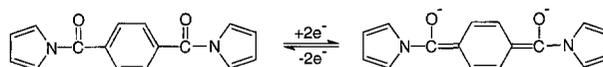


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (**1**) ($6.62 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0.1 M TBAP/MeCN bei $\nu = 20$ m V/s



Schema 2. Elektrochemische Reduktion der Carbonylgruppe und Bildung einer chinoiden Struktureinheit in 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol

einem Anwachsen des Stroms in Abhängigkeit von der Schichtdicke verbunden. Bei dem relativ hohen Oxidationspotential von $U_{\text{ox}} = +1.73$ V entstehen intermediär reaktive Radikalkationen an der Elektrode, wodurch Nebenreaktionen zu erwarten sind, die zusätzlich einer Polymerisation entgegenwirken [6].

Im negativen Potentialbereich wird eine reversible Elektrodenreaktion mit einem Reduktionspeak bei $U_{\text{red}} = 1.36$ V und einem Oxidationspeak bei $U_{\text{ox}} = -1.24$ V beobachtet (Abb. 4). Die Ursache für die beobachtete Elektrodenreaktion ist wahrscheinlich in der Reduktion der Carbonylgruppe zu sehen, die mit einem Übergang des benzoiden Systems zu einer chinoiden Struktur verbunden ist.

Durch potentiostatische Reduktion bei $U = -1.45$ V wurde versucht, die reduzierte Form quantitativ zu erhalten. Dabei wurde in der Umgebung der Arbeitselektrode eine intensive Blaufärbung beobachtet. Diese Verfärbung kann als Hinweis auf die elektrochemisch erzeugte chinoiden Struktur gelten. Eine derartige Blaufärbung wird beispielsweise im Polyanilin bei Dominanz chinoider Strukturelemente beobachtet [7]. Die reduzierte Form ist nicht stabil, die Lösung färbt sich allmählich gelb.

Mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde untersucht, wie sich der elektronische Zustand im Pyrrolylrest von **1** im Vergleich zu 1*H*-Pyrrol und mit Blick auf das relativ hohe Oxidationspotential ($U_{\text{ox}} = +1.73$ V) auswirkt.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie gestattet eine elementspezifische Analyse der elektronischen Zustände anhand von Energieverschiebung, Intensität und Aufspaltung von diskreten Resonanzen. Die Analyse der N K XANES erscheint

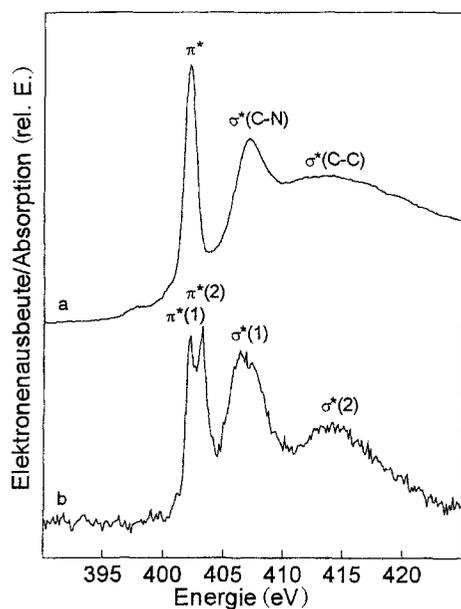


Abb. 5. Röntgenabsorptionsspektrum (N K XANES) von 1H-Pyrrol (a) und Elektronenausbeutespektrum von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol(1) (b)

geeignet, diese Zustände im Pyrrolring zu charakterisieren, da dipolerlaubte Röntgenübergänge, wie die $\text{N}1s \rightarrow 2p\pi^*$ -Anregung, besonders intensiv sind [8]. Eine Änderung der Valenzelektronendichte beeinflusst sowohl die Energie des Rumpfniveaus als auch die der antibindenden Orbitale und die Oszillatorstärke des Elektronenübergangs. Das Röntgenabsorptionsspektrum des gasförmigen 1H-Pyrrol (Abb. 5a) wurde als Referenz gemessen. Dieses Spektrum zeigt eine ausgeprägte Resonanz bei 402.3 eV, die dem Übergang $\text{N}1s \rightarrow \pi^*(3b_1)$ zuzuordnen ist. Die beiden hochenergetischen Peaks bei 407.1 eV und 413.3 eV können aufgrund des Charakters der dominierenden Bindungszustände im Pyrrolring als $\sigma^*(\text{C-N})$ - und $\sigma^*(\text{C-C})$ -Resonanzen betrachtet werden [9]. Die $\sigma^*(\text{C-C})$ -Resonanz resultiert aus einem Anteil der σ -Elektronendichte der C-C-Bindung am Stickstoff. Das Spektrum von festem 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (Abb. 5b) wurde durch die Analyse der integralen Elektronenausbeute erhalten, die proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Im Vergleich zum Pyrrol wird die Energie der beiden σ^* -Resonanzen bei 406.8 eV und 414.1 eV kaum durch die Carbonylgruppe modifiziert. Diese Resonanzen werden offensichtlich vorwiegend durch die elektronischen Zustände im Pyrrolring geprägt. Substituenten, die mesomere Effekte begünstigen, können eine Aufspaltung der $\text{N}1s \rightarrow \pi^*$ -Resonanz hervorrufen [10]. Wir konnten zeigen, daß durch die benachbarte Carbonylgruppe im 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol eine Elektronendichtedelocalisierung eintritt, die zu einer deutlichen und charakteristischen Aufspaltung der Zustände in $\pi^*(1)$ bei 402.2 eV und $\pi^*(2)$ bei 403.2 eV führt (Abb. 5). Damit belegen die erhaltenen Ergebnisse, daß in **1** eine signifikante Änderung der Elektronenkonfiguration gegenüber 1H-Pyrrol auftritt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Anwachsen der $\text{N}1s$ -Bindungsenergie

auf 400.6 eV in 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol gegenüber 399.9 eV in Polypyrrol, das die gefundene Erhöhung des Oxidationspotentials erklärt.

Experimentelles

Das für die Synthese verwendete Terephthaloyldiisothiocyanat wurde nach Lit. [14] hergestellt. 1*H*-Pyrrol wurde von der Fa. MERCK bezogen. Das ¹H-NMR- sowie das ¹³C-NMR-Spektrum wurden mit einem Varian Gemini-200 Spektrometer (199.975 MHz), das IR-Spektrum (KBr) mit einem Spektralphotometer Perkin-Elmer 1725X und das Massenspektrum mit einem Masslab VG 12-250 Massenspektrometer (70eV) aufgenommen. Die Datensammlung für die Bestimmung der Kristallstruktur wurde auf einem Diffraktometer Stoe Stadi 4 (ω/Θ -scan) mit monochromatischer MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Strukturlösung wurde SHELXS-86 [11], für die Verfeinerung SHELXL-93 [12] verwendet. Im abschließenden Schritt wurden die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden durch eine Differenzfouriersynthese ermittelt und isotrop verfeinert.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostaten SI 1286 der Firma Schlumberger aufgenommen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinscheibenelektrode (Fa. Metrohm, $\Theta = 3 \text{ mm}$), als Gegenelektrode wurde ein Platinblech ($10 \times 10 \text{ mm}$) und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Double-Junktion-Elektrode (Fa. Metrohm) verwendet. Der Elektrolyt wurde vor der Messung 10 Minuten lang mit Stickstoff gespült. Als Leitelektrolyt diente eine 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat puriss. der Fa. Fluka in getrocknetem Acetonitril.

Das Röntgenabsorptionsspektrum von 1*H*-Pyrrol wurde unter Verwendung von Synchrotronstrahlung der Elektronenbeschleunigeranlage ELSA (Bonn; 2.3 GeV, 20–70 mA) aufgezeichnet. Als dispergierendes Element diente ein Toroidgittermonochromator (HE-TGM). Das Elektronenausbeutespektrum von 1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol wurde am Elektronenspeicherring BESSY (Berlin; 800 MeV, 200–700 mA) mit dem Plangitter-monochromator HE-PGM 3 [13] gemessen. Die Eichung der Photonenenergie erfolgte anhand der N1s $\rightarrow \pi^*$ -Resonanz von Tetracyanochinodimethan bei 399.67 eV. Die Spektren wurden auf die erste σ^* -Resonanz im Kontinuum normiert. Die Bestimmung der N1s-Bindungsenergie erfolgte an einem VG Escalab 200i XL mit AlK α -Strahlung (12 kV, 20 mA) bei einer Paßenergie von 10 eV.

1,4-Bis(pyrrol-1-yl-carbonyl)benzol (1)

Einer Suspension von aus 2 g (30 mmol) 1*H*-Pyrrol und 1 g (25 mmol) Kalium nach Lit. [15] hergestelltem Pyrrolylkalium in 15 ml *THF* wird bei 10°C eine Lösung von 2.8 g (11 mmol) Terephthaloyldiisothiocyanat in 20 ml *THF* langsam zugesetzt. Nach vollendeter Zugabe wird 0.5 h nachgerührt, mit 40 ml Ether verdünnt und weitere 1.5 h gerührt. Vom Reaktionsgemisch wird die feste Phase abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt und der feste Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Geeignete Kristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse wurden durch langsames Eindunsten einer gesättigten Lösung in Acetonitril erhalten.

C₁₆H₁₂N₂O₂ (264.28); ber.: C 72.72 (gef.: 73.01), H 4.54 (4.95), N 10.60 (10.59); 41%; weiße Prismen; Fp: 176–177°C; ¹H-NMR (*DMSO*-d₆): 6.42 (t, 4H), 7.34 (t, 4H), 7.90 (s, 4H) ppm; ¹³C-NMR (CDCl₃) 113.87, 121.46, 129.55, 136.09, 166.63 ppm; MS (EI) *m/z*=264 (32%, M⁺), 198 (100%, M⁺-C₄H₄N), 104 (52%, C₆H₄CO), 76 (48%, C₆H₄); IR (KBr): 1693, 854 cm⁻¹.

Dank

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt SZ 58/1-1) und dem *Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie* (Projekt 05 50LGAI 9) für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

Literatur

- [1] Losada J, del Peso I, Beyer L, Hartung J, Fernandez V, Möbius M (1995) *J Electroanal Chem* **398**: 89
- [2] Bach A, Beyer L, Gelbrich T, Hallmeier KH, Hennig C, Möbius M, Richter R, Szargan R, Fernandez V, Losada J (1996) *Z Naturforsch* **51 b**:757
- [3] Beyer L, Köhler R, Hoyer E, Hartung J (1985) *DD-WP* **229**:388 A1
- [4] Die Datensammlung zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurde beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert. Dieses Material kann dort unter Angabe eines vollständigen Literaturzitats unter der Deponierungsnummer CSD-406414 angefordert werden.
- [5] Salmón M, Carbajak ME, Aguilar M, Saloma M, Juárez JC (1983) *J Chem Soc Chem Commun* **24**: 153
- [6] Waltman RJ, Diaz AF, Bargon J (1984) *J Electrochem Soc* **131**: 1452
- [7] Komura T, Sukabayashi H, Takahashi K (1994) *Bull Chem Soc Jpn* **67**:1269
- [8] Pavlychev AA, Hallmeier KH, Hennig C, Hennig L, Szargan R (1995) *Chem Phys* **201**: 547
- [9] Newbury DC, Ishii I, Hitchcock AP (1986) *Can J Chem* **64**: 1145
- [10] Hennig C, Hallmeier KH, Bach A, Bender S, Franke R, Hormes J, Szargan R (1996) *Spectrochimica Acta A* **52**: 1079
- [11] Sheldrick GM (1986) SHELXS-86, Program for Solution of Crystal Structures from Diffraction Data. University of Göttingen
- [12] Sheldrick GM (1993) SHELXL-93, Program for Crystal Structure Determination. University of Göttingen
- [13] Petersen H, Jung C, Hellwig C, Peatman WB, Gudat W (1995) *Rev Sci Instrum* **66**:1
- [14] Sgarbi R (1996) *Chim Ind (Milan)* **48**: 18
- [15] Papadopoulos EP (1973) *J Org Chem* **38**: 667

Received September 2, 1996. Accepted October 31, 1996