

Kristall- und Molekülstruktur von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure

Crystal and Molecular Structure of 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid

Gerhard Müller*, Joachim Lachmann und Joachim Wunderle

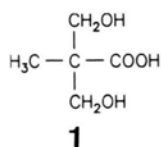
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Universitätsstraße 10, D-78464 Konstanz

Z. Naturforsch. **48b**, 1299–1301 (1993); eingegangen am 17. Mai 1993

Oxygen Tripod Ligands, Crystal Structure

According to the molecular structure of 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid ($P3_1$, $a = b = 6.051(1)$, $c = 15.118(2)$ Å, $V = 479.4$ Å³, $Z = 3$, $wR = 0.047$) the corresponding carboxylate should be a good anionic oxygen tripod ligand for hard metal ions with a span of the coordinating oxygen atoms of about 2.7 Å.

Auf der Suche nach neuen Liganden, die auch mit harten Metallionen wie den Alkali- und Erdalkalimetallionen stabile Komplexe zu bilden vermögen, sind wir auf die 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (**1**) gestoßen, die die topologischen Voraussetzungen mitbringen sollte, nach Deprotonierung als guter Sauerstoff-Tripodligand für harte Metallionen geeignet zu sein. Um über geometrische Kriterien des Komplexbildungsvermögens des 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure-Anions abschätzen zu können, haben wir zunächst die Kristall- und Molekülstruktur von **1** bestimmt.



Experimentelles

Geeignete Einkristalle von 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionsäure (99%, Aldrich) wurden aus entmineralisiertem Wasser durch Verdunstung erhalten. Kristallographische Daten: Enraf-Nonius

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Gerhard Müller.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932-0776/93/0900-1299/\$ 01.00/0

CAD 4-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator, $T = 23$ °C. Trigonale Raumgruppe $P3_1$ (Nr. 144), $a = b = 6,051(1)$, $c = 15,118(2)$ Å (hexagonale Aufstellung), $V = 479,4$ Å³, $Z = 3$, $D_{\text{ber}} = 1,394$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1,14$ cm⁻¹, $F(000) = 216$, 1602 gemessene Intensitäten ($(\sin \vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0,638$ Å⁻¹, hkl -Bereich: $-7, +7, \pm 19$, ω -Scans, $\Delta\omega = 1,0 + 0,35 \tan \vartheta$), 1394 unabhängige Strukturparameter ($R_{\text{int}} = 0,01$), Lp-, aber keine Absorptions- oder Zerfallskorrekturen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86 [1]), alle H-Atome konnten in Differenzsynthesen lokalisiert werden. Die Verfeinerung erfolgte mit anisotropen Auslenkungsparametern, die Methylgruppe wurde als starre Gruppe (ein gemeinsamer verfeinerter isotroper Auslenkungsparameter für die H-Atome) behandelt, die restlichen H-Atome konstant mit $U_{\text{iso}} = 0,05$ Å² in die Strukturparameterberechnung miteinbezogen. $R(wR) = 0,036$ (0,047) für 85 verfeinerte Parameter, $\Delta\rho_{\text{fin}}(\text{max/min}) = 0,44/-0,58$ e/Å³ (SHELX-76 [2]). Die Verfeinerung in der enantiomorphen Raumgruppe $P3_2$ ergab identische Ergebnisse. Tab. I enthält die Atomkoordinaten, weitere Kristallstrukturdaten wurden hinterlegt [3].

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**, Abb. 2 einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, wird die Molekülkonformation im festen Zustand hauptsächlich durch drei intermolekulare H-Brücken bedingt (Tab. II), von denen je zwei (O2–H2O...O4, O3–H3O...O1) die Moleküle paarweise zu unendlichen Strängen verknüpfen, die als Helix parallel zur kristallographischen z-Achse verlaufen. Aus dieser helikalen Anordnung resultiert auch die zunächst unerwartet hochsymmetrische trigonale Raumgruppe. Die dritte H-Brücke (O1–H1O...O2) verknüpft die Helices untereinander.

Tab. I. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter der Nicht-H-Atome von **1** ($U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$).

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
O1	0,5290(3)	0,1305(3)	0,02877	0,025
O2	-0,0052(3)	0,1956(3)	0,0408(1)	0,029
O3	0,1617(3)	0,4812(3)	0,2250(1)	0,031
O4	0,1738(3)	0,1314(3)	0,2622(1)	0,037
C1	0,3849(4)	0,3502(4)	0,1283(2)	0,017
C2	0,6506(4)	0,5873(4)	0,1409(2)	0,028
C3	0,4054(4)	0,1121(4)	0,1121(2)	0,021
C4	0,2523(4)	0,3999(4)	0,0510(2)	0,023
C5	0,2271(4)	0,3055(4)	0,2120(2)	0,019



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

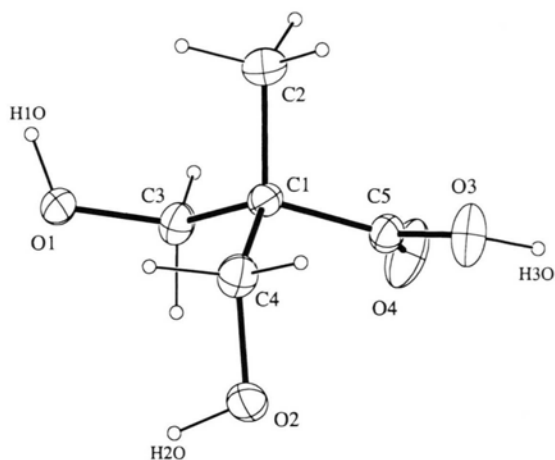


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP; Ellipsoide 50%, H-Atome mit willkürlichen Radien). Abstände [Å] und Winkel [°]: O1–C3 1,441(2), O2–C4 1,433(2), O3–C5 1,321(2), O4–C5 1,204(2), C1–C2 1,540(3), C1–C3 1,526(3), C1–C4 1,530(3), C1–C5 1,526(3), C2–C1–C3 111,0(2), C2–C1–C4 108,5(2), C3–C1–C4 111,2(2), C2–C1–C5 109,4(2), C3–C1–C5 107,7(2), C4–C1–C5 109,0(2), O1–C3–C1 110,6(2), O2–C4–C1 111,3(2), O3–C5–O4 123,6(2), O3–C5–C1 113,1(2), O4–C5–C1 123,2(2). Torsionswinkel [°]: C2–C1–C3–O1 –66,4, C2–C1–C4–O2 –174,8, C2–C1–C5–O4 –108,7, C2–C1–C5–O3 69,4.

Die im Festkörper vorliegende Molekülkonformation (siehe Legende Abb. 1 für Torsionswinkel) ist sicherlich nicht optimal für eine Tripod-Koordination des Anions von **1** an ein Metallzentrum, bei der alle drei Torsionswinkel C2–C1–C3/4/5–O möglichst nahe 180° sein sollten. Um die Spannweite der O-Atome in einer solchen Konformation abschätzen zu können, wurde sie auf der Basis der Molekülstruktur von **1** erzeugt (Abb. 3). Dabei ergeben sich (nichtbindende) O...O-Abstände von 2,5–2,8 Å. Sie sind damit direkt vergleichbar mit denen im *epi*-Inositol in dessen 1:1-Komplex mit Sr²⁺ (2,72–2,82 Å [4]), bei dem das Zuckermolekül mit drei seiner sechs OH-Funktionen Tripod-ähnlich an das Metallion koordiniert ist. Wir erwarten daher eine besonders gute Komplexierung z. B. von Sr²⁺ durch das Anion von **1**. Mit der Darstellung entsprechender Komplexe sind wir beschäftigt.

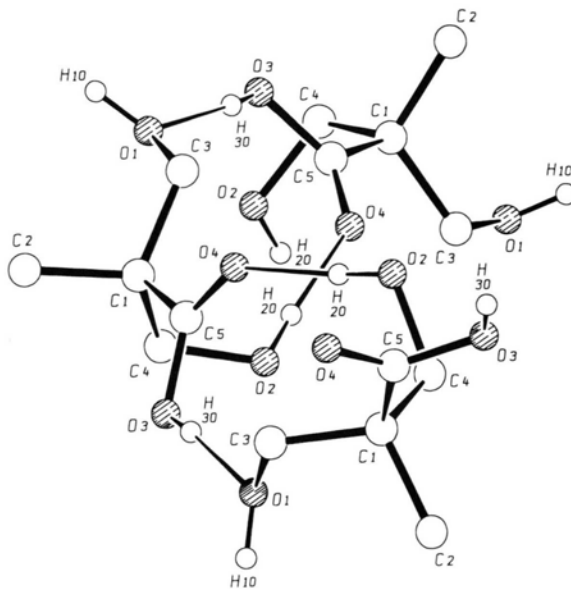


Abb. 2. Ausschnitt aus der helikalen Molekülordnung von **1** im Kristall entlang der kristallographischen z-Achse (Schakal; O-Atome schraffiert).

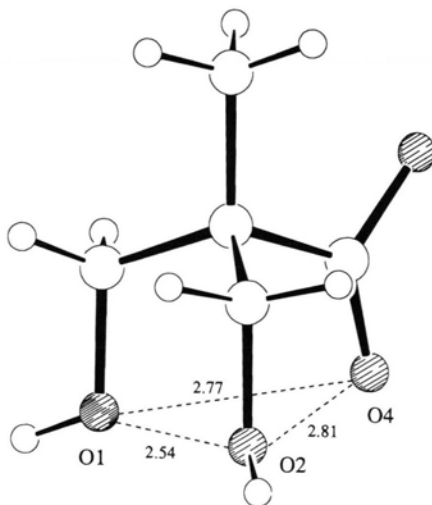


Abb. 3. Schakal-Darstellung des Anions von **1** in der für eine Tripod-Koordination günstigsten Konformation (siehe Text).

A–H...B	A–H [Å]	H...B [Å]	A...B [Å]	A–H...B [°]
O1–H1O...O2 ^a	0,88	1,81	2,651	160,5
O2–H2O...O4 ^b	0,94	1,78	2,722	176,4
O3–H3O...O1 ^c	0,88	1,74	2,606	165,2

Tab. II. Wasserstoffbrückenbindungen in **1**.

Symmetrieeoperationen:

^a 1 + x, y, z; ^b –x + y, –x, z – 0,33;
^c –y, x – y, z + 0,33.

Wir danken Herrn J. Riede (Technische Universität München) für die sorgfältige Messung des kristallographischen Datensatzes und der Deutschen Forschungs-

gemeinschaft (Bonn-Bad Godesberg) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) für die gewährte Unterstützung.

-
- [1] G. M. Sheldrick in G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard (Herausg.): *Crystallographic Computing* 3, S. 175, Oxford University Press, Oxford (1985).
- [2] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England (1976).
- [3] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

- D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen. Anforderungen sollten unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57326, der Autoren und des Zeitschriftenzitats erfolgen.
- [4] S. J. Angyal, R. A. Wood und V. J. James, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2248 (1977). Für die Struktur des unkomplexierten *epi*-Inositols siehe: G. A. Jeffrey und H. S. Kim, *Acta Crystallogr.* **B 27**, 1812 (1971).