Bildung und Kristallstruktur des Komplexes $[(18\text{-Krone-6})(CH_2Cl_2)_2]$

Formation and Crystal Structure of the Complex $[(18\text{-Crown-6})(CH_2Cl_2)_2]$

Peter G. Jones*, Oliver Hiemisch, Armand Blaschette*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Postfach 3329, D-38023 Braunschweig

Z. Naturforsch. **49b,** 852–854 (1994); eingegangen am 7. Januar 1994

(18-Crown-6)·2 Dichloromethane, Formation, Crystal Structure

Single crystals of the title complex were fortuitously grown from a dichloromethane solution containing 18-crown-6 and sulfur trioxide. Crystallographic data (at −130 °C): triclinic, space group $P\bar{1}$, a = 819.1(7), b = 860.6(7), c = 905.8(7) pm, α = 63.98(3), β = 66.56(3), γ = 74.95(3)°, V = 0.5236 nm^3, Z = 1, D_x = 1.377 Mg m^{-3}. In the centrosymmetric formula unit, the two CH_2Cl_2 molecules are situated one above and one below the plane of the ether oxygen atoms. They are C–H···O hydrogen-bonded to two opposing oxygen atoms (H···O 237.1 and 270.6 pm, C···O 335.5 and 365.9 pm, C–H···O 171.7 and 161.8°). The crown ether molecule has approximate D_{3d} symmetry.

Einleitung

Bekanntlich bildet 18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan) mit einer Vielzahl von ungeladenen Molekülen kristalline Wirt/Gast-Komplexe [1]. Als Gastspezies eignen sich außer OH- und NH-funktionellen Verbindungen auch Moleküle der Art CH_3-W-CH_3, CH_3-X oder $X-CH_2-Y$, deren Methyl- bzw. Methylengruppen durch elektronegative Substituenten aktiviert, d. h. zur Ausbildung bindender C–H···O-Wechselwirkungen mit dem cyclischen Polyether befähigt sind. In der hier näher interessierenden Klasse der 1:2-Addukte $[(18\text{-Krone-6})(X-CH_2-Y)_2]$ sind die Festkörperstrukturen der Repräsentanten mit Malonsäuredinitril (X = Y = CN) [2], Fluoracetonitril (X = F, Y = CN) [3] und Chloracetonitril (X = Cl, Y = CN) [4] bekannt. Wir erhielten zufällig Kristalle des analogen Dichlormethan-Komplexes (X = Y = Cl), der unseres Wissens in der Literatur noch nicht erwähnt ist, und berichten im folgenden über seine Kristall- und Molekülstruktur.

Ergebnisse

Die bei 31 °C unter Zersetzung schmelzenden Kristalle entstanden bei einem Versuch, einen Donor-Akzeptor-Komplex von 18-Krone-6 mit Schwefeltrioxid in Dichlormethan-Lösung herzustellen (s. Experimentelles).

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tab. I und II zusammengefaßt[+]. Wie in den bereits untersuchten 1:2-Komplexen gleichen Typs (s. oben) besteht die Kristallpackung aus monomeren Einheiten, in welchen die Gast-Moleküle zu beiden Seiten des Ringhohlraums angeordnet sind (Abb. 1). Diese Einheit liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm$^2\times 10^{-1}$). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
O(1)	2268(2)	3283(2)	5509(2)	35,8(3)
O(2)	3717(2)	2117(2)	8247(2)	38,6(3)
O(3)	5823(2)	4469(2)	7933(2)	35,3(3)
C(1)	2292(3)	3268(3)	3939(3)	39,2(4)
C(2)	2108(3)	1615(3)	6864(3)	39,2(4)
C(3)	2023(3)	1761(3)	8481(3)	39,0(4)
C(4)	3766(3)	2327(3)	9695(2)	38,3(4)
C(5)	5576(3)	2796(3)	9280(2)	37,3(4)
C(6)	7559(3)	4927(3)	7418(3)	37,6(4)
Cl(1)	7739,5(8)	1238,6(7)	5657,6(7)	50,9(2)
Cl(2)	8556,2(10)	3368,5(9)	2020,4(7)	61,3(2)
C(7)	7127(3)	3210(3)	4128(3)	37,7(4)

Die Konformation des Kronenethers besitzt annähernde D_{3d}-Symmetrie. Alle Torsionswinkel um die C–C-Bindungen sind fast 70° (synklinal), die um die C–O-Bindungen nahezu 180° (antiperiplanar). Die O–C–C-Winkel (Mittelwert 109,0°) entsprechen im wesentlichen dem Tetraederwinkel, die C–O–C-Winkel sind etwas aufgeweitet

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones oder Prof. Dr. A. Blaschette.

0932–0776/94/0600–0852 $06.00
© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen

[+] Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD 400819 angefordert werden.

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.

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.

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.

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.