

## Cokristallisation mit Acetylen – Molekül-Komplexe mit Aceton und Dimethylsulfoxid\*\*

Roland Boese,\* Michael T. Kirchner, W. Edward Billups und Lewis R. Norman

Professor Jack D. Dunitz zum 80. Geburtstag gewidmet

Jede flüssige Lösung wird von einem komplexen, dynamischen System intermolekularer Wechselwirkungen bestimmt. Wichtige Eigenschaften wie Löslichkeit und Mischbarkeit werden durch diese Wechselwirkungen geprägt. Derartige Eigenschaften sind heute im Wesentlichen noch nicht vorhersagbar. Werden Gase in Flüssigkeiten molekular gelöst, bilden sie Clusterverbindungen definierter Größe und Form. Falls Wasserstoffatome vorhanden sind, werden diese meist in ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden. Wenn ein Gas in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Druck abgekühlt wird, können sich Cokristalle bilden, in denen die Gasmoleküle als Gäste in das Netz des Wirtes eingelagert sind. In den meisten Fällen wird das Netz des Wirtes durch den Gast deutlich verändert und ist in dieser Form ohne den Gast instabil. Dieses Verhalten ist von den Gashydraten bekannt.<sup>[1]</sup>

Acetylen, weithin verwendet als Schweißgas und zur Erzeugung extrem heißer Flammen, löst sich leicht in Aceton und Dimethylsulfoxid (DMSO). Beide Lösungsmittel werden zusammen mit einer porösen Masse zur Vermeidung von Polymerisationen bei der Aufbewahrung des Gases unter erhöhtem Druck von bis zu 19 bar verwendet.<sup>[2]</sup> Wegen des sauren Charakters der Acetylen-Wasserstoffatome sind Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Lösungsmittelmoleküle wahrscheinlich.<sup>[3]</sup> Derartige Komplexe zwischen Acetylen und Aceton wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen.<sup>[4–6]</sup>

Weder für den Aceton-Acetylen- noch für den DMSO-Acetylen-Komplex wurde eine strukturelle Charakterisie-

rung vorgenommen. Um den Zustand der entsprechenden Lösungen einzufrieren und Einkristalle der Komplexe zu erhalten, wurden beide Komponenten mithilfe einer Vakuumanlage bei  $-196^{\circ}\text{C}$  in eine Quarzkapillare (0.3 mm Durchmesser) einkondensiert, diese abgeschmolzen und auf das Diffraktometer, ein Bruker-Smart1K-CCD-System mit XSTREAM-LT-Anlage (MSC), transferiert. Letztere liefert einen sehr stabilen Kaltgasstrom entlang der  $\omega$ -Achse. Der Goniometerkopf wurde mit einem zusätzlichen Bogen ausgestattet, der eine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Justierung der Kapillare entlang der  $\omega$ -Achse ermöglicht. Sie wird als Rotationsachse für die Datensammlung mit festem Winkel  $\phi$  verwendet. In der auf  $-111^{\circ}\text{C}$  gekühlten Kapillare, die bis zu etwa 100 bar Druck standhält, wurde mit unserer In-situ-Methode, d.h. durch Bewegung eines fokussierten und in der Intensität variablen Infrarot-Laserstrahls entlang der Kapillare, ein Kristall gezüchtet. Jedoch bedingen die Diffusionsprozesse an den Grenzflächen zwischen gasförmiger, flüssiger und fester Phase, dass sich kein Einkristall bilden kann, der die gesamte Kapillare ausfüllt, wie wir es mit dieser Methode normalerweise bei reinen Substanzen erreichen.<sup>[7]</sup> Wiederholtes Aufheizen und Abkühlen des Aceton-Acetylen-Systems führte schließlich zu mehr als zwölf Kristalliten an einer Stelle. Sie lagen so nahe beieinander, dass alle gleichzeitig im Primärstrahl streuten. Daher entsprechen die gesammelten Daten der Überlagerung der Beugungsmuster aller Einzelkristallite. In einer aufwändigen manuellen und systematischen Auswahlprozedur mit dem Programm RLATT von Bruker-AXS konnten wir zehn konsistente Datensätze extrahieren. Davon gehören vier zur  $\alpha$ -Phase (**1**) mit einem Zellvolumen von  $V = 505.6 \text{ \AA}^3$  und sechs zu einer zweiten, gleichzeitig auftretenden  $\beta$ -Phase (**2**) mit  $V = 601.0 \text{ \AA}^3$ . Die Datensätze wurden einzeln reduziert, korrigiert und bezüglich Datenqualität und Vollständigkeit bewertet. Die besten zwei Datensätze für jede der beiden Phasen wurden zusammengeführt. DMSO-Acetylen-Mischungen wurden ähnlich behandelt. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurden vier Kristalle derselben Phase, aber in unterschiedlicher Orientierung erhalten. Auch hier wurde ein konsistenter Datensatz dieses Komplexes (**3**) erhalten.

In der  $\alpha$ -Phase **1** ist das Verhältnis von Acetylen zu Aceton 1:2. Sie zeigt einen dreiteiligen, hantelförmigen, molekularen Komplex mit zwei nahezu linearen  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Im Kristall sind diese Komplexe im Fischgrätenmuster angeordnet (Abbildung 1).

In der  $\beta$ -Phase **2** ist das Verhältnis von Acetylen zu Aceton 1:1. Die Moleküle sind in einer Zickzackkette mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoffatom eines jeden Acetonmoleküls angeordnet. Eine dieser Brücken ist nahezu linear, die andere seitlich orientiert (Abbildung 2).

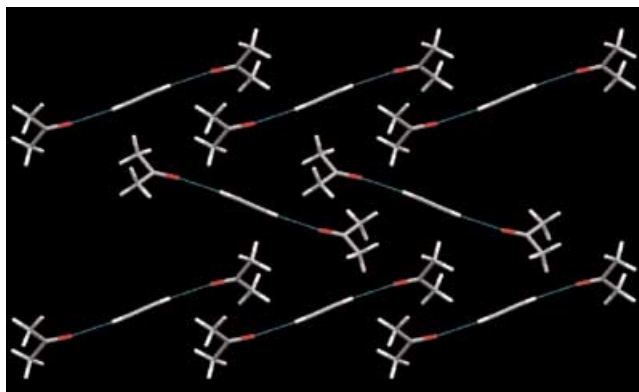
Zusätzlich zu den relativ stärkeren  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen des Acetylen können mehrere schwächere  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen der Methylgruppen identifiziert werden. Sie ähneln den Wasserstoffbrückenbindungen der Methylgruppen in der Packung von reinem Aceton, in der ebenfalls übereinander gestapelte Moleküle mit entgegengesetztem Dipol und Dimere mit zwei  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen vorkommen.<sup>[8]</sup>

[\*] Prof. Dr. R. Boese, Dipl.-Chem. M. T. Kirchner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
45117 Essen (Deutschland)  
Fax: (+49) 201-183-2535  
E-mail: roland.boese@uni-essen.de

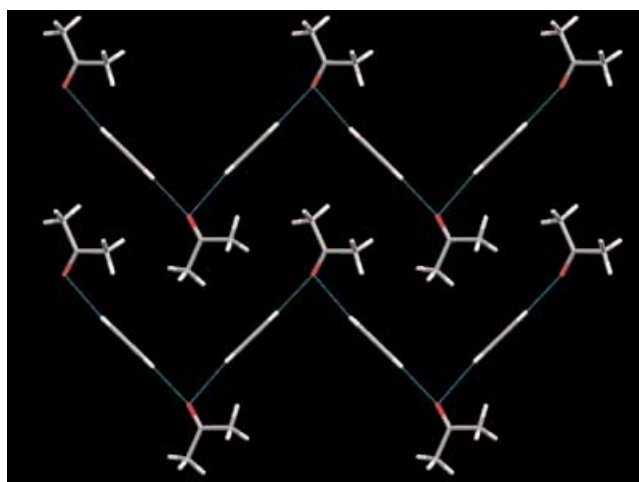
Prof. W. E. Billups  
Department of Chemistry, Rice University  
Houston, TX 77251 (USA)  
Dr. L. R. Norman  
Halliburton Company, Technology Center  
2600 S. 2<sup>nd</sup> Street, Duncan, OK 73536-0470 (USA)

[\*\*] Cokristallisation mit Acetylen, 1. Mitteilung. R.B. und M.T.K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SFB 452). W.E.B. wird von der National Science Foundation und der Welch Foundation unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



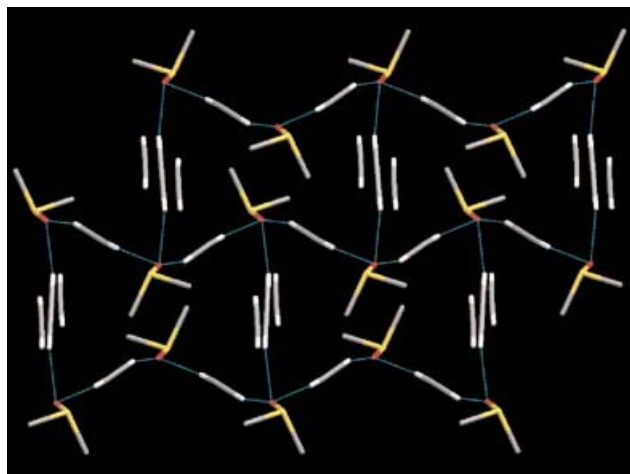
**Abbildung 1.** Cokristall **1** mit Acetylen und Aceton im Verhältnis 1:2; Blick auf die (100)-Ebene. Ausgewählte intermolekulare Parameter:  $d(\text{C}\cdots\text{O}) = 3.172 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{CO}\cdots\text{H}) = 173^\circ$ .



**Abbildung 2.** Cokristall **2** mit Acetylen und Aceton im Verhältnis 1:1; Blick auf die (100)-Ebene. Ausgewählte intermolekulare Parameter:  $d(\text{CO}) = 3.246 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{CO}\cdots\text{H}) = 161^\circ$ ,  $d(\text{CO}) = 3.430 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{CO}\cdots\text{H}) = 115^\circ$ .

Diese Wasserstoffbrückenbindungen der Methylgruppen sind für die Bildung des dreidimensionalen Netzes aus den 1:2-Komplexen (nulldimensional) und den 1:1-Zickzackketten (eindimensional) entscheidend. Aus Sicht des Kristall-Engineerings und der Cokristallisation steckt hierin eine zentrale Schlussfolgerung: Die Packungsmotive der reinen Komponenten können auch in den Cokristallen erhalten bleiben, in denen zusätzliche, stärkere Wechselwirkungen vorhanden sind.

Im molekularen Komplex von Acetylen und DMSO, **3**, ist das Verhältnis von Acetylen zu DMSO 2:1. Ein zweidimensionales Netz kann identifiziert werden, wieder mit einer nahezu linearen und zwei eher seitlichen  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung 3). Das pseudo-hexagonale, zweidimensionale Netz der dreifach mit Acetylen verbrückten Sauerstoffatome ist weitmaschig genug, um benachbarte Schichten ineinander greifen zu lassen und zusätzlich noch Hohlräume für ein drittes Molekül Acetylen freizulassen, das keine Wasserstoffbrückenbindungen bildet.



**Abbildung 3.** Cokristall **3** mit Acetylen und DMSO im Verhältnis 2:1; Blick auf die (101)-Ebene. Methylwasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte intermolekulare Parameter:  $d(\text{CO}) = 3.254 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{SO}\cdots\text{H}) = 119^\circ$ ,  $d(\text{CO}) = 3.136 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{SO}\cdots\text{H}) = 163^\circ$ ,  $d(\text{CO}) = 3.182 \text{ \AA}$ ,  $\theta(\text{SO}\cdots\text{H}) = 118^\circ$ .

Wegen der vollständigen Abschirmung der Sauerstoffatome durch die Acetylenmoleküle im Cokristall hat die Packung keine Ähnlichkeit zur Kristallpackung von reinem DMSO, in der  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen dominant sind.<sup>[9,10]</sup>

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Motive in **1** und **2** auch in der Lösung vorhanden sind. So ist bei 12 bar das molekulare Verhältnis in der Lösung etwa 2:3.<sup>[11]</sup> Die Löslichkeit von Acetylen in DMSO ist sogar größer als die in Aceton, wie auch das 2:1-Verhältnis im molekularen Komplex des Festkörpers zeigt.

Zurzeit ist es nicht vorhersagbar, welche Substanzen cokristallisieren werden und welche es vorziehen, Kristalle aus nur einer Komponente zu bilden. Die Löslichkeit ist möglicherweise ein guter Indikator. Ebenso scheint die Differenz der Schmelzpunkte ein wichtiger Faktor zu sein. Experimente mit einer Reihe von Verbindungen mit recht unterschiedlichen Eigenschaften könnten helfen, Regeln zu entwickeln, die deren Befähigung zur Bildung von Cokristallen beschreiben.

Die Ähnlichkeit von **2** zum Cokristall von Brom mit Aceton ist überraschend, insbesondere da die zugrunde liegenden Wechselwirkungen so unterschiedlich in ihrer Natur zu sein scheinen.<sup>[12,13]</sup> Allerdings ist die Größe der Moleküle vergleichbar und die Ähnlichkeit der intermolekularen Wechselwirkungen wird durch Gasphasenuntersuchungen an Dimolekül-Komplexen von Acetylen mit Lewis-Basen bestätigt.<sup>[14]</sup> In den Kristallpackungen wird sogar die leichte Tendenz zu weniger linearen Anordnungen der Wasserstoffbrückenbindungen wiedergegeben, die in den Dimolekül-Komplexen in der Gasphase gefunden wurde.

Die Packungen der Kristalle **1** und **2** von Acetylen mit Aceton sind null- und eindimensionale Muster von  $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen, während die Packung des Kristalls von Acetylen mit DMSO, **3**, ein zweidimensionales Netz auf der Grundlage derselben Wechselwirkung enthält. Die Unterschiede in den supramolekularen Mustern zeigen

die große Vielseitigkeit von Acetylen bei der Bildung von Molekül-Komplexen. Das Auftreten von intermolekular ungebundenem Acetylen in einem Hohlraum des Molekül-Komplexes mit DMSO beweist, dass es auch Einschlussverbindungen bildet. Ähnlichkeiten zu den Packungen der reinen Substanzen und zum Cokristall von Acetylen mit Brom betonen die Wichtigkeit von Cokristallisationsexperimenten für das Kristall-Engineering.

Wir konnten zeigen, dass nicht nur reine Gase und reine Flüssigkeiten in situ in Kapillaren kristallisiert werden können, sondern auch Mischungen Cokristalle unter Druck bilden können. Mit einem Flächendetektor und entsprechenden Programmen ist es sogar möglich, die Kristallstruktur verschiedener gleichzeitig vorliegender Phasen zu lösen. Dies ist eine neuartige Methode; wir schlagen vor, sie in Abgrenzung zur Pulver- und Einkristalldiffraktometrie Oligodiffraktometrie zu nennen.<sup>[15]</sup> Wir planen weitere Untersuchungen an Molekül-Komplexen von Acetylen mit anderen Wasserstoffbrückenbindungsacceptoren, um tiefere Einsichten in das Wechselspiel von starken und schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in Mehrkomponentensystemen zu erhalten.

### Experimentelles

**1:**  $\alpha$ -[2[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO]·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>], **2:**  $\beta$ -[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]; Kristalle bildeten sich unterhalb von 162 K und wurden bei 159 K mit einem SMART1K, MoK $\alpha$ , Graphit-Monochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å, gemessen.

Die  $\alpha$ -Phase ist monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 5.760(3)$  Å,  $b = 10.353(5)$  Å,  $c = 8.870(4)$  Å,  $\beta = 107.127(12)^\circ$ ,  $V = 505.6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.934$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 159$  K,  $\mu = 0.066$  mm<sup>-1</sup>, min. Transmission 0.58, max. Transmission 1, 4332 gesammelte Reflexe ( $\theta_{\text{max}} = 28.37^\circ$ ), 1116 unabhängig ( $R_{\text{merg}} = 0.0416$ ), 681 beobachtet [ $F_o = 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (BRUKER-SHELXS) und Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der ganzen Matrix gegen  $F^2$  (BRUKER-SHELXTL-V6.12) (53 Parameter).  $R_1 = 0.0589$ ,  $wR_2 = 0.1948$  (alle Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.01028P)^2 + 0.0489P$  mit  $P = [(\max F_o^2) + (2F_o^2)]/3$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.023$ , max. Restelektronendichte  $0.199$  e Å<sup>-3</sup>.

Die  $\beta$ -Phase ist monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.195(4)$  Å,  $b = 8.152(3)$  Å,  $c = 10.729(6)$  Å,  $\beta = 107.241(8)^\circ$ ,  $V = 601.0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.930$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.063$  mm<sup>-1</sup>, min. Transmission 0.53, max. Transmission 1, 5140 gesammelte Reflexe ( $\theta_{\text{max}} = 28.36^\circ$ ), 1493 unabhängig ( $R_{\text{merg}} = 0.0587$ ), 818 beobachtet [ $F_o = 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (BRUKER-SHELXS) und Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der ganzen Matrix gegen  $F^2$  (BRUKER-SHELXTL-6.12) (65 Parameter).  $R_1 = 0.0557$ ,  $wR_2 = 0.1630$  (alle Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0647P)^2 + 0.0437P$  mit  $P = [(\max F_o^2) + (2F_o^2)]/3$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.042$ , max. Restelektronendichte  $0.244$  e Å<sup>-3</sup>.

**3:** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO·2[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]; Kristalle bildeten sich unterhalb von 195 K und wurden bei  $T = 123(2)$  K gemessen. Monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 15.579(2)$  Å,  $b = 8.5432(13)$  Å,  $c = 13.272(2)$  Å,  $\beta = 109.600(3)^\circ$ ,  $V = 1664.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.039$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.308$  mm<sup>-1</sup>, min. Transmission 0.89, max. Transmission 1, Absorptionskorrektur mit SADABS V2.0, 3313 gesammelte Reflexe ( $\theta_{\text{max}} = 28.28^\circ$ ), 1638 unabhängig ( $R_{\text{merg}} = 0.0221$ ), 1432 beobachtet [ $F_o = 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (BRUKER-SHELXS) und Kleinst-Quadrat-Verfeinerung der ganzen Matrix gegen  $F^2$  (BRUKER-SHELXTL-V6.12) (87 Parameter).  $R_1 = 0.0421$ ,  $wR_2 = 0.1077$  (alle Daten),  $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (0.0570P)^2 + 0.8678P$  mit  $P = [(\max F_o^2) + (2F_o^2)]/3$ ,  $\text{GOF}(F^2) = 1.082$ , max. Restelektronendichte  $0.556$  e Å<sup>-3</sup>, in  $0.05$  Å Entfernung vom Schwefelatom.

Die Hintergrundinformationen enthalten weitere Daten über Probenbehandlung, Kristallisation, Messung und Verfeinerungsstra-

tegien. CCDC-198412 (**1**), -198413 (**2**) und -198414 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/contents/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

Eingegangen am 26. November 2002 [Z50634]

**Stichwörter:** Acetylen · Kristall-Engineering · Oligodiffraktometrie · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

- [1] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, **1997**.
- [2] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Aufl., Release 2001, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 565–573.
- [4] K. Consani, G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 289–293.
- [5] A. M. DeLaat, B. S. Ault, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4232–4236.
- [6] M.-L. H. Jeng, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 5426–5431.
- [7] a) R. Boese, M. Nussbaumer in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: J. B. Garbarczyk, D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1994**, S. 20–37; b) [www.ohcd-system.com](http://www.ohcd-system.com).
- [8] D. R. Allan, S. J. Clark, R. M. Ibberson, S. Parsons, C. R. Pulham, L. Sawyer, *Chem. Commun.* **1999**, 751–752.
- [9] R. Thomas, C. B. Shoemaker, K. Eriks, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 12–20.
- [10] M. A. Viswamitra, K. K. Nannan, *Nature* **1966**, 209, 1016.
- [11] P. Hölemann, R. Hasselmann, *Chem. Ing. Tech.* **1953**, 25, 466–468.
- [12] O. Hassel, K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 275–280.
- [13] O. Hassel, *Science* **1970**, 170, 497–502.
- [14] A. C. Legon, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2850–2880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2686.
- [15] C. C. Wilson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2001**, 57, 435–439.