

- sitaten) war es nicht möglich, die absolute Struktur der Tieftemperaturform zu bestimmen. Ebenfalls konnte nicht geklärt werden, ob es zu einer bei diesem Phasenübergang zu erwartenden Bildung von Inversionszwillingen gekommen ist, da eine Zwillings-Verfeinerung fast gleiche Parameter und *R*-Werte ergab.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-401026 (Raumtemperaturform) und CSD-401027 (Tieftemperaturform) angefordert werden.
  - [8] C. J. J. van Loon, J. D. Ijdo, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 770–773.
  - [9] P. W. Selwood, *Magnetochemistry*, Interscience, New York, **1956**.
  - [10] H. Lueken, persönliche Mitteilung; H. Lueken, L. Maqua, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *490*, 64–76.
  - [11] P. Gütlich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024–2054.
  - [12] W. Klemm, L. Grimm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 198–208, 209–218.
  - [13] J. Lewis, D. J. Machin, I. E. Newnham, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2036–2041.

## Von den Pulver-Röntgenbeugungsdaten zur Struktur eines Molekülkristalls mit Wasserstoffbrückenbindungen und konkurrierenden ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen – das 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)- $\alpha$ -nitronylnitroxid-Radikal\*\*

Joan Cirujeda, Luis Enrique Ochando,  
Jose Maria Amigó, Concepció Rovira, Jordi Rius  
und Jaume Veciana\*

*Professor Dwaine O. Cowan gewidmet*

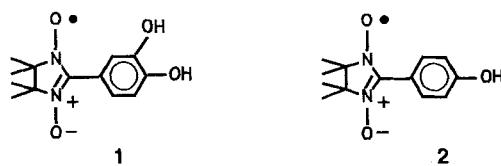
Makroskopische physikalische Eigenschaften von Molekülkristallen – magnetische, elektrische oder optische – werden in der Regel durch die zwischenmolekularen elektronischen Wechselwirkungen bestimmt. Deshalb ist die Kenntnis der Molekülanordnung im Kristall entscheidend für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften eines Materials und der Wechselbeziehung mit seinen mikroskopischen Charakteristika. Wenn keine Einkristalle von akzeptabler Größe und/oder guter Qualität gezüchtet werden können und dennoch die Kristallstruktur benötigt wird, muß man die Röntgenbeugungsdaten von Pulverproben heranziehen. Darum ist die Entwicklung und Verbesserung von Methoden, die die Struktur aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten ermitteln, unerlässlich<sup>[1]</sup>.

Nach unserer Kenntnis wurden diese Methoden bisher hauptsächlich angewendet, um die Kristallstrukturen anorganischer Feststoffe zu ermitteln. Dagegen sind nur wenige Strukturen organischer Verbindungen, und dann meist mit Schweratomen, aufgeklärt worden<sup>[2]</sup>. Die Bestimmung der Kristallstruktur von rein organischen Molekülkristallen aus Pulverbeugungsdaten, die mit Labor-Röntgen-Strahlen-Quellen erhalten wurden, ist eine schwierige Aufgabe, weil die Zahl der meßbaren Intensitäten bei hohen Beugungswinkel deutlich reduziert ist. Zusätzlich verhindern das Fehlen starker Streuzentren und die große

Zahl leichter Atome die direkte Interpretation der Patterson-Funktion. Wie bereits gezeigt wurde, ist einer der einfachsten Wege, diese Einschränkungen zu umgehen, die kombinierte Anwendung einer Methode, die mit einem Modellmolekül arbeitet (Molecular Replacement Method), und einer Rietveld-Verfeinerung unter der Annahme starrer Körper<sup>[1a, 3]</sup>. Die Ausdehnung dieser Vorgehensweise auf alle Arten von organischen Verbindungen ist daher sehr wünschenswert.

Wir beschreiben nun die erste auf diese Art durchgeführte Bestimmung der Kristallstruktur einer komplexen organischen Verbindung, die nur s- und p-Elektronen enthält und mehr als zehn Atome in der asymmetrischen Einheit aufweist. Es handelt sich um das 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)- $\alpha$ -nitronylnitroxid-Radikal **1**<sup>[4]</sup>. Dieses Molekül mit offensichtlicher Elektronenkonfiguration verdient a priori als Festkörper untersucht zu werden, da dieser deutliche ferromagnetische Wechselwirkungen zeigt und ein Beispiel für einen durch Wasserstoffbrücken selbstorganisierten Feststoff ist. Die Synthese und eine ausführliche Korrelation von magnetischen Eigenschaften und Struktur dieses Molekülkristalls werden ebenfalls beschrieben und diskutiert<sup>[5]</sup>.

Die Verwendung von Wasserstoffbrücken als Kristallgestaltungselement für die Herstellung von molekularen magnetischen Materialien eröffnet vielversprechende Aussichten<sup>[6, 7]</sup>. Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß das 2-(4-Hydroxyphenyl)- $\alpha$ -nitronylnitroxid-Radikal **2** durch Wasserstoffbrücken ein



zweidimensionales Netz bildet und daß sich entlang der gleichen zwei Richtungen ferromagnetische Wechselwirkungen fortpflanzen<sup>[7]</sup>. Es schien daher interessant, neue, zu **2** analoge Nitronylnitroxid-Radikale, aber mit einer zusätzlichen OH-Gruppe am Benzolring herzustellen. Ein Beispiel dafür ist das Radikal **1**. Es enthält gleich viele Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren (NO) wie -Donoren (OH), die nicht kollinear zueinander angeordnet sind und in die drei Raumrichtungen weisen. Dies ließ uns eine Selbstorganisation der Moleküle im festen Zustand erwarten. Dabei sollte sich durch Wasserstoffbrücken ein hochdimensionales Netz bilden und eine höhere magnetische Dimensionalität im Feststoff resultieren.

Das Radikal **1** wurde auf übliche Art hergestellt<sup>[8]</sup>. Aus 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(hydroxylamin) und 3,4-Dihydroxybenzaldehyd entsteht nach Oxidation mit Bleidioxid das Radikal **1**<sup>[9]</sup>. Wie die meisten Brenzcatechinderivate<sup>[10]</sup> ist auch diese Verbindung mit offensichtlicher Elektronenkonfiguration in einer Vielzahl von Lösungsmitteln sehr instabil. Diese Instabilität, die wahrscheinlich durch den Radikalcharakter gefördert wird, verhindert es, große Einkristalle zu züchten. Aus diesem Grund konnten durch schnelles Ausfällen mit *n*-Pantan aus einer konzentrierten Chloroformlösung nur polykristalline Proben von **1** erhalten werden.

Eine dieser Proben wurde für Pulver-Röntgenbeugungsmessungen eingesetzt<sup>[11–13]</sup>. Die experimentellen und berechneten Beugungsmuster und das zugehörige Differenzprofil sind in Abbildung 1 gezeigt. Die so erhaltene Kristallstruktur von **1** ist in mehrreli Hinsicht bemerkenswert und bestätigt die Erwartungen, die wir aus dem Vorhandensein von zwei Wasserstoffbrückenbindungs-Acceptoren, einem für jeden Wasser-

[\*] Dr. J. Veciana, J. Cirujeda, Dr. C. Rovira, Dr. J. Rius  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus de la U.A.B., E-08193-Bellaterra (Spanien)

L. E. Ochando, Prof. J. M. Amigó  
Departament de Geologia, Universitat de València  
E-47100-Burjassot (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Nuevos Materiales, Spanien (CICYT, Förderungs-Nr. MAT 91/0553), der New Energy and Development Organization (NEDO) des Ministeriums für Internationalen Handel und Industrie (MITI) in Japan und dem Programa General del Conocimiento, Spanien (DGICYT, Förderungs-Nr. PB92-0010) gefördert.

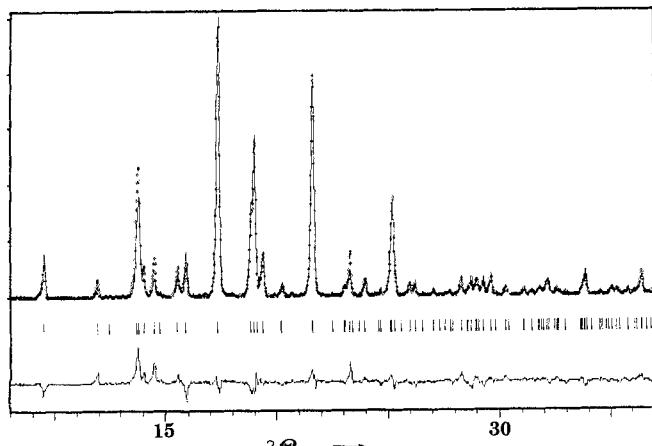


Abb. 1. Beobachtetes und berechnetes Pulver-Röntgenbeugungsmuster für **1** und zugehöriges Differenzprofil (ganz unten).

stoffsbrückenbindungs-Donor, abgeleitet hatten. Wie Abbildung 2a zeigt, bilden die Moleküle doppelt gewellte Schichten parallel zur (001)-Ebene, die durch zwei Arten von starken Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Ein Wasserstoffbrückenbindungstyp verbindet die OH-Gruppen in

zweite Art von Wasserstoffbrücken besteht zwischen den OH-Gruppen in *para*-Position und den zweiten NO-Gruppen benachbarter Dimere ( $O_{\text{para}}\text{-ON} = 2.7(1) \text{ \AA}$ ). Die relative Molekülordnung dieser Dimere ähnelt damit sehr der der Moleküle **2**, die durch die gleiche Art Wasserstoffbrücken zwischen den *para*-OH- und den NO-Gruppen verknüpft sind<sup>[7]</sup>. Die kürzesten zwischenmolekularen Abstände in **1** sind die innerhalb der zweidimensionalen, durch Wasserstoffbrücken gebildeten Schichten. Bei den zwischen diesen Schichten wirkenden Kräften handelt es sich dagegen nur um schwächere van-der-Waals-Kräfte und entsprechend sind die zwischenmolekularen Abstände hier größer ( $3.1 \text{ \AA} < d < 4.0 \text{ \AA}$ ). Das wichtigste Strukturmerkmal hinsichtlich der Schichtanordnung sind Kopf-Schwanz-Überlappungen zwischen den Molekülen eines Dimers und denen in den darüber- und darunterliegenden Schichten (Abb. 2b und c). Diese relative Anordnung führt zu treppenförmigen Molekülketten parallel zur *c*-Achse.

Um die magnetischen Eigenschaften von **1** zu erklären, haben wir eine ausführliche Analyse der kurzen zwischenmolekularen Abstände und der relativen Molekülorientierungen in diesem Feststoff durchgeführt. Dabei sind wir von einem Charge-Transfer-Mechanismus unter Verwendung der Grenzorbitale<sup>[16]</sup> ausgegangen. Diese Analyse ergibt antiferromagnetische (AFM) Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eines Dimers und ferromagnetische (FM) Wechselwirkungen zwischen Kopf-Schwanz-überlappenden Molekülen benachbarter Schichten<sup>[17]</sup>. Außerdem werden zusätzliche sehr schwache FM-Wechselwirkungen über Wasserstoffbrücken wie in Radikal **2** erwartet, da beide Radikale im Kristall sehr ähnlich angeordnet sind. Als Ergebnis zeigt festes **1** vorherrschende alternierende FM- und AFM-Wechselwirkungen entlang der treppenförmigen Molekülketten und weitere, weniger wichtige FM-Wechselwirkungen in andere Richtungen senkrecht zur *c*-Achse.

Die Temperaturabhängigkeit der statischen magnetischen Suszeptibilität einer polykristallinen Probe von **1** wurde im Bereich von  $2 \leq T \leq 300 \text{ K}$  mit einem SQUID-Magnetometer gemessen. Die Auftragung von  $\chi_m T$  gegen  $T$  in Abbildung 3

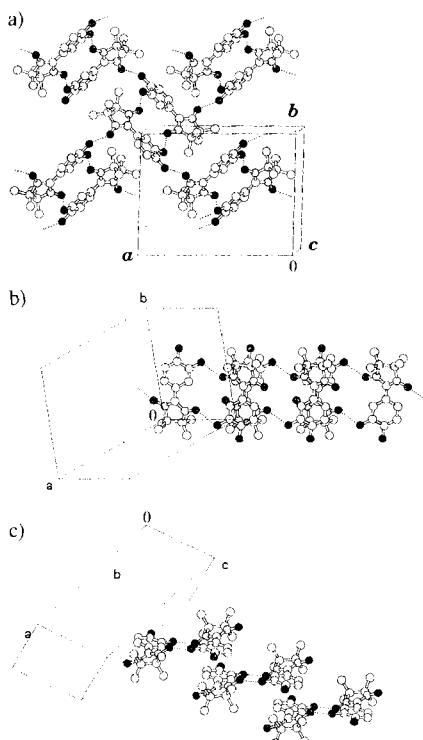


Abb. 2. Kristallstruktur von **1**. a) Ansicht einer gewellten zweidimensionalen Schicht parallel zur (001)-Ebene. b) und c) Stapelung der Moleküle, die zu benachbarten gewellten Schichten gehören; Blickrichtung senkrecht (b) und parallel (c) zur besten Ebene durch die Atome ONCNO. Wasserstoffbrücken sind gepunktet dargestellt.

den *meta*-Positionen der Benzolringe zweier benachbarter Radikale mit den zwei NO-Gruppen, die sich an derselben Seite wie diese OH-Gruppen befinden. Diese Wasserstoffbrücken führen zu Dimeren, in denen die Moleküle Seite an Seite in einer Kopf-Schwanz-Anordnung vorliegen ( $O_{\text{meta}}\text{-ON} = 2.6(1) \text{ \AA}$ ). Die

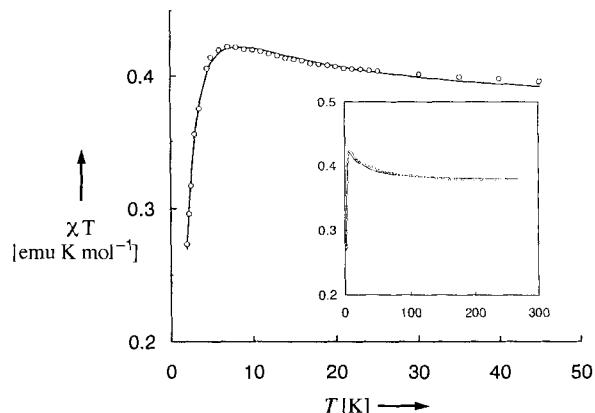


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m T$  für das Radikal **1**. Die durchgezogene Linie resultierte aus der Anpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (siehe Text).

( $\chi_m$  = molare magnetische Suszeptibilität) zeigt deutlich ein Anwachsen des magnetischen Moments der Probe mit abnehmender Temperatur, bis bei ungefähr 7 K ein Maximum erreicht wird; anschließend nimmt der Wert sehr schnell ab. Dieses Ergebnis deutet auf das gleichzeitige Vorhandensein von FM- und AFM-Wechselwirkungen hin und bestätigt so die Erwartungen, die aus der Molekülordnung abgeleitet wurden. Daher wurde

versucht, die experimentellen Suszeptibilitätsdaten mit dem magnetischen Modell in Einklang zu bringen, das durch die Molekülordnung nahegelegt ist, d. h. mit einer eindimensionalen Heisenberg-Kette mit dem Spin  $S = 1/2$  und abwechselnden zwischenmolekularen FM- und AFM-Austauschwechselwirkungen:  $\cdots -J_{\text{FM}}-J_{\text{AFM}}-J_{\text{FM}}-J_{\text{AFM}} \cdots$ . Für diese Art von Ketten sagt die Theorie ein Maximum in der Auftragung von  $\chi_m T$  gegen  $T$  voraus, wenn die FM-Wechselwirkung überwiegt (d. h. wenn der Alternierungsparameter, definiert als  $\alpha = J_{\text{FM}}/|J_{\text{AFM}|}$ , größer als Eins ist). Es resultiert dann ein magnetisches Verhalten, das durch die Gleichungen (a) und (b) recht gut beschrieben

$$\chi^{\text{Kette}} T = \chi_R^{\text{Kette}} T (3g^2/32 |J_{\text{AFM}}|) \quad (\text{a})$$

$$\chi_R^{\text{Kette}} = \frac{AT_R^3 + BT_R^2 + CT_R^2 + D}{T_R^4 + ET_R^3 + FT_R^2 + GT_R + H} \quad (\text{b})$$

wird<sup>[18]</sup>. Dabei ist  $T_R = T/|J_{\text{AFM}}|$ , und  $\chi^{\text{Kette}}$  und  $\chi_R^{\text{Kette}}$  sind die molare bzw. die reduzierte magnetische Suszeptibilität der Wiederholungseinheiten der Kette<sup>[19]</sup>. Um die schwachen FM-Austauschwechselwirkungen  $J^{\text{inter}}$  zwischen einer Kette und ihren  $z = 4$  nächsten Nachbarketten zu berücksichtigen, die auf die para-OH-ON-verbrückten Moleküle zurückzuführen sind, wurde zusätzlich Gleichung (c) verwendet<sup>[20]</sup>.

$$\chi_m = \chi^{\text{Kette}} / [1 - (2zJ^{\text{inter}}\chi^{\text{Kette}}/Ng^2\beta^2)] \quad (\text{c})$$

Die Anpassung der Gleichungen (a)–(c) an die experimentellen Daten lieferte als Parameter für die beste Übereinstimmung:  $J_{\text{FM}}/k_B = 9.28$ ,  $J_{\text{AFM}}/k_B = -3.78$  ( $\alpha = 2.45$ ) und  $J^{\text{inter}}/k_B = 0.34$  K. Diese Werte erfüllen sowohl im Vorzeichen als auch in der Größenordnung die aus der Molekülordnung und den Ergebnissen für das verwandte Radikal 2<sup>[21]</sup> abgeleiteten Erwartungen.

Wir konnten somit zeigen, daß aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten die Molekülpackung in relativ komplexen, rein organischen Molekülkristallen bestimmt werden kann, wenn keine brauchbaren Einkristalle gezüchtet werden können. Dies ist auch bei Molekülen möglich, die nur s- und p-Elektronen enthalten. Für die Bestimmung ist es notwendig, die Molekülstuktur einer verwandten Bezugsverbindung zu kennen, um sie als geeignetes Modellsystem zu verwenden. Unsere Ergebnisse bestätigen zudem die Fähigkeit von Wasserstoffbrücken, geeignet funktionalisierte Radikale in kontrollierter Weise zu verknüpfen und so stark gerichtete ferromagnetische Wechselwirkungen zu erzeugen.

Eingegangen am 3. Mai,  
veränderte Fassung am 8. Juli 1994 [Z 6897]

## Stichworte:

Elektronenstruktur · magnetische Eigenschaften · Nitroxide · Radikale

- [1] a) J. Rius, C. Miravitles, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 224; b) W. I. F. David, *Nature (London)* **1990**, *346*, 731; c) C. J. Gilmore, K. Henderson, G. Bricogne, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1991**, *47*, 830; d) P. R. Rudolf, *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35*, 267.
- [2] Die früheren Kristallstrukturbestimmungen an rein organischen Verbindungen mit Schweratomen oder wenigen als zehn Atomen aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten sind: a) G. Reck, R.-G. Kretschmer, L. Kutschabsky, W. Pritzkow, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1988**, *44*, 417; b) J. Rius, C. Miravitles, E. Molins, I. Crespo, J. Veciana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *187*, 155; c) K. Honda, M. Goto, M. Kurahashi, *Chem. Lett.* **1990**, *13*; d) M. Tremayne, P. Lightfoot, C. Glidewell, K. D. M. Harris, K. Shankland, C. J. Gilmore, G. Bricogne, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1301; e) M. Tremayne, P. Lightfoot, M. A. Metha, P. G. Bruce, K. D. M. Harris, K. Shankland, C. J. Gilmore, G. Bricogne, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 191; f) P. Lightfoot, C. Glidewell, P. G. Bruce, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 361; g) S. Petit, G. Coquerel, G. Perez, D. Louer, M. Louer, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 187; h) *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 116.

- [3] J. Rius, RIBOLS 90, ein Rietveld-Verfeinerungsprogramm unter der Annahme starrer Körper und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, ICMAB (CSIC), Catalunya, Spanien, **1990**.
- [4] Der IUPAC-Name von 1 lautet 2-(3,4-Dihydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazolyl-1-oxy-3-oxid.
- [5] Über die Synthese, die magnetischen Eigenschaften und die Kristallstrukturen von 1 und dem isomeren Radikal 2-(3,5-Dihydroxyphenyl)- $\alpha$ -nitronylnitroxid sowie den monohydroxierten Analoga 2 und 2-(3-Hydroxyphenyl)- $\alpha$ -nitronylnitroxid wurde zum ersten Mal auf dem 1<sup>st</sup> European Workshop on Magnetic Molecular Materials in Catiglione della Pescaia, Grosseto (Italien) im Mai 1993 berichtet. Die Ergebnisse werden noch veröffentlicht.
- [6] B. N. Figgis, E. S. Kucharski, M. Vrtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 176; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447; D. Bodeaux, J. X. Boucherle, B. Delley, B. Gillon, E. Ressouche, J. Z. Schweizer, *Z. Naturforsch. A*, im Druck.
- [7] a) E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 882; b) J. Cirujeda, E. Hernández, C. Rovira, J. L. Stanger, P. Turek, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [8] J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1078; E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. J. Darcy, *ibid.* **1972**, *94*, 7049.
- [9] 1: Schmp. 147–148 °C; IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3297 (s), 1603 (s), 1502 (m), 1448 (m), 1371 (vs), 1334 (vs), 1289 (vs), 1211 (s), 1167 (s), 1128 (m), 868 (w), 817 (w), 693 (w), 541 (m). UV/VIS ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\lg \epsilon [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) = 619 (2.76), 368 (3.80), 282 (4.02); MS:  $m/z$ : 265 ( $M^+$ , 3%), 177 (70), 136 (48), 84 (100), 69 (51); ESR ( $\text{CCl}_4$ ):  $g = 2.0063(3)$ ,  $a_N = 7.55(3)$  G.
- [10] J. Thomson in *The Chemistry of Quinoid Compounds. Part 1* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1974**, S. 112.
- [11] Die Probe wurde durch Filtration einer Suspension des Radikals 1 in *n*-Pentan durch einen Silberfilter hergestellt. Die Pulver-Röntgenbeugungsmuster wurden mit einem automatischen RIGAKU-RU-200H-Diffraktometer mit rotierender Anode gemessen, das mit einem gebogenen Ge(111)-Monochromator-Kristall ausgerüstet war ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5405981$  Å, 50 kV, 120 mA, Divergenzspalt 1°, Aufnahmespalt = 0.10 mm, gemessener  $2\theta$ -Bereich 5–45°, verwendet 20-Bereich 8–37°, Scanweite 0.02°, Zählzeit 10 s, Halbwertsbreite (FWHM) = 0.13 von 20).
- [12] Bei der Ermittlung der Struktur von 1 aus den Pulver-Röntgenbeugungsdaten wurde wie folgt vorgegangen: Zuerst wurde ein Molekül als Modell ausgewählt und in die Elementarzelle eingesetzt. Dies erfordert die Bestimmung von drei Rotationswinkel und einem Translationsvektor. Diese sechsdimensionale Suche läßt sich in zwei aufeinanderfolgende dreidimensionale Suchen aufteilen: a) die Rotationssuche – Bestimmung der Orientierung des Modellmoleküls – und b) die Translationssuche – Bestimmung der korrekten Verschiebung des richtig orientierten Modellmoleküls. Wenn das Modellmolekül korrekt angeordnet ist, muß die komplette Struktur verfeinert werden. Dazu wurde eine Rietveld-Verfeinerung für einen starren Körper durchgeführt. In solch einer Rietveld-Verfeinerung ist  $\sum_i w_i(y_i^0 - y_i^c)^2$  die zu minimierende Größe, wobei  $y_i^0$  die gemessene Intensität am Punkt  $2\theta_i$  des Pulver-Beugungsmusters und  $y_i^c = K \sum_m j_m I_m(m) P_i(m)$  die Summe der Beiträge aller  $m$  Reflexe in der Nähe von  $2\theta_i$  ist. Die Konstante  $K$  ist ein Skalierungsfaktor,  $j_m$  ist die Multiplizität des Reflexes  $m$ , und  $P_i(m)$  ist der Beitrag von  $I_m(m)$  zur Intensität am Punkt  $2\theta_i$ . Um die wegen der relativ großen Zahl von Atomen in organischen Verbindungen große Zahl von Variablen pro Beobachtung zu reduzieren, wurden strenge Einschränkungen eingeführt, siehe Lit. [3].
- [13] Kristallstrukturdaten von 1:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $P2_1/a$ ,  $a = 15.905(3)$ ,  $b = 11.927(3)$ ,  $c = 7.598(1)$  Å,  $\beta = 111.83(1)$ °,  $V = 1338(3)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.24 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Das Röntgenbeugungsmuster wurde mit TREOR [14] unter Verwendung von 18 Reflexen ( $2\theta < 24^\circ$ ) indiziert. Kriterien für die beste Lösung sind  $M(18) = 60$  und  $F(18) = 143$  (0.0042, 30). Die Parameter der Elementarzelle und die Nullpositionen wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die integrierten Intensitäten von 70 Reflexen, die durch asymmetrische Pearson-VII-Profilfunktionen angenähert wurden, wurden extrahiert. Die systematischen Auslöschungen stimmen mit der Raumgruppe  $P2_1/a$  überein. Die Kristallstruktur wurde aus 50 Reflexen mit ROTSEARCH bestimmt [1, 3]. Das ausgewählte Modellmolekül leitete sich von den Molekükoordinaten des Radikals 2 [7] ab. Die beste vom Programm gelieferte Lösung wurde mit SHELEX76 [15] auf einen  $R$ -Wert von 0.34 verfeinert. Die korrekte Position der im Modell fehlenden Hydroxygruppe wurde aus den beiden Möglichkeiten durch zwei Verfeinerungen ermittelt (die erhaltenen  $R$ -Werte betragen 0.284 und 0.37). Die Atomanordnung mit dem niedrigeren  $R$ -Wert wurde als korrekt angesehen. Die anschließende Verfeinerung mit RIBOLS [3] konvergierte zu  $R_{wp} = 0.186$  und  $R_p = 0.156$ . Die geschätzten Standardabweichungen der Euler-Winkel, die die Orientierung der Moleküle beschreiben, sind 0.63, 0.76 und 0.56°, die der Lageparameter des Massenzentrums des Moleküls sind  $\sigma(x) = 0.035$ ,  $\sigma(y) = 0.019$  und  $\sigma(z) = 0.031$  Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [14] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1964**, *120*, 375.
- [15] G. M. Sheldrick, SHELEX76, ein Verfeinerungsprogramm nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, University of Cambridge, **1976**.

- [16] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, 1964, S. 163; H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 1967, 11, 144; K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 141, 540.
- [17] Für miteinander wechselwirkende Moleküle mit offenschaliger Elektronenkonfiguration sagt der Charge-Transfer-Mechanismus unter Verwendung der Grenzorbitale eine AFM-Kopplung voraus, wenn ein direkter Kontakt zwischen den halbbesetzten Molekülorbitalen (SOMOs) von benachbarten Molekülen besteht. Dies ist bei den Dimeren von **1** der Fall. Existieren solche Kontakte nicht und treten nur SOMO/LUMO- oder/und SOMO/HOMO-Überlappungen auf, sagt dieser Mechanismus dagegen eine FM-Wechselwirkung voraus. Dieser Fall scheint bei den Molekülen benachbarter zweidimensionaler Schichten vorzuliegen.
- [18] J. J. Borrás-Almenar, Dissertation, Universitat de València, Spanien, 1992; J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, J. C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5171.
- [19] Die Werte der Polynomfaktoren  $A-H$  hängen von der Größe des Alternierungsparameters  $\alpha$  ab und sind in Lit. [18] aufgelistet.
- [20] W. E. Hatfield, R. R. Weller, J. W. Hall, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3825.
- [21] Die  $J_{\text{inter}}/k_B$ -Austauschwechselwirkung von **1** hat dieselbe Größenordnung wie die von **2** ( $J/k_B = 0.2 \text{ K}$ ) [7].

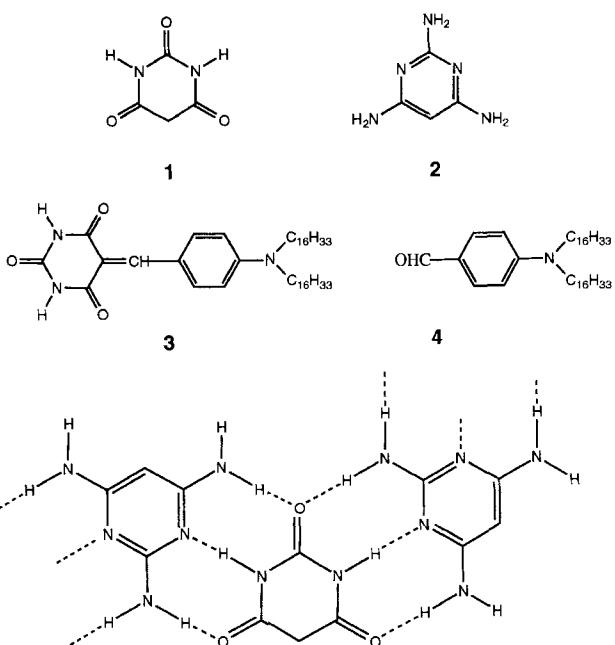


Abb. 1. Barbitursäure **1**; 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) **2**; Barbitursäurelipid **3** und sein Hydrolyseprodukt **4**. Unten: schematische Darstellung einer möglichen Struktur von Aggregaten aus **1** und **2**, die über Wasserstoffbrücken in Wasser zusammengehalten werden.

Monoschichten aus Barbitursäurelipiden an der Gas-Wasser-Grenzfläche<sup>[9]</sup> zu untersuchen.

Die Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen **1** und **2** in Wasser erfolgte *in situ* FT-IR-spektroskopisch. Die Bildung der über Wasserstoffbrücken hochgeordneten Strukturen aus diesen beiden Komponenten lässt sich aus den Spektren in Abbildung 2a–c erkennen: es treten für die 1:1-Mischung (Abb. 2c) keine der für die beiden unkomplexierten Komponenten typischen Banden auf. Die asymmetrischen und symmetrischen Strettschwingungen der Carbonylgruppen von **1** (Abb. 2b) werden durch die Komplexbildung mit **2** zu ca. 1670, 1600 und 1550 cm<sup>-1</sup> verschoben. Ein Überschuss an einer der Komponenten, z.B. Barbitursäure **1**, stört die Komplexbildung nicht. Dieser Überschuss ist anhand der für **1** typischen Banden ab dem 1:1:1-Verhältnis detektierbar. Das Spektrum einer 2:1-Mischung von **1** und **2** lässt sich eindeutig als Additionsspektrum von Komplex und freier Barbitursäure verstehen (Abb. 2d)<sup>[10]</sup>.

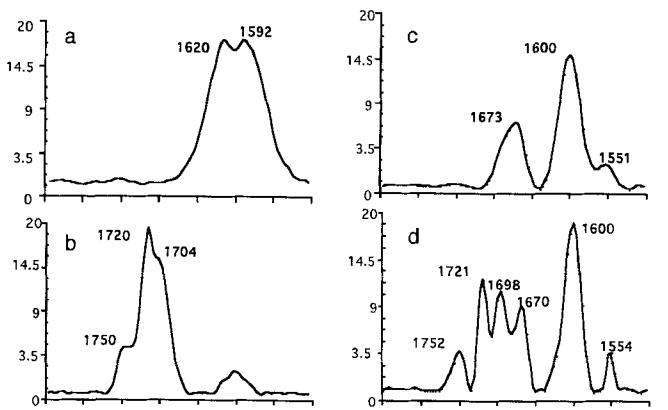


Abb. 2. FT-IR-Spektren von Barbitursäure **1**, TAP **2** und Mischungen beider in Wasser; a) Spektrum von **2**; b) Spektrum von **1**; c) Spektrum einer 1:1-Mischung von **1** und **2**; d) Spektrum einer 2:1-Mischung von **1** und **2**. Auf den Abszissen sind die Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>], auf den Ordinaten die Absorbanz ( $\times 10^{-3}$ ) aufgetragen.

## Barbitursäure-2,4,6-Triaminopyrimidin-Aggregate in Wasser und ihre kompetitive Wechselwirkung mit Monoschichten aus Barbitursäurelipiden an der Gas-Wasser-Grenzfläche \*\*

Thomas M. Bohanon, Steffen Denzinger, Ralf Fink, Wolfgang Paulus, Helmut Ringsdorf\* und Marcus Weck

Das Prinzip, die jeweilige Funktion durch molekulare Erkennung, Selbstorganisation und kompetitive Wechselwirkung auszuüben, ist in vielen supramolekularen Systemen der Natur perfekt verwirklicht. Beispiele hierfür sind die Zellmembranen, die Immunkaskade und die DNA-Protein-Komplexe. Basierend auf dem hundert Jahre alten Schloß-Schlüssel-Prinzip von Emil Fischer<sup>[11]</sup>, hat es nicht an Versuchen gefehlt, molekulare Erkennung und Selbstorganisation auf synthetische Verbindungen zu übertragen<sup>[12–14]</sup>. Ausgehend von Arbeiten über den Aufbau von Band- und Membranstrukturen durch molekulare Erkennung von Substanzen in organischen Lösungsmitteln, z.B. von Cyanursäure- und Melaminderivaten oder von Barbiturataten und Triaminopyrimidinen<sup>[15–18]</sup>, wurde kürzlich die Insertion von 2,4,6-Triaminopyrimidin **2** in Monoschichten aus Barbitursäurelipiden an der Gas-Wasser-Grenzfläche untersucht<sup>[9]</sup>. Dabei wird eine durch Wasserstoffbrücken induzierte Bandstruktur gebildet, die bereits bei pH-Werten von 5–6 eine Retro-Knoevenagel-Reaktion als Folge der Organisation durch molekulare Erkennung auslöst.

In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen freier Barbitursäure **1** und 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) **2** in Wasser sowie die Bildung von Aggregaten, ohne jegliche Vororientierung einer der beiden Komponenten, beschrieben (Abb. 1). Von besonderem Interesse war es dabei, die kompetitive Wechselwirkung zwischen diesen in Wasser gelösten Barbitursäure-TAP-Aggregaten und geordneten, stabilen

[\*] Prof. Dr. H. Ringsdorf, Dr. T. M. Bohanon, S. Denzinger, R. Fink.

Dr. W. Paulus, M. Weck

Institut für Organische Chemie der Universität

J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-55099 Mainz

Telefax: Int. + 6131/39-3145

[\*\*] Dr. T. M. B. wurde von dem National Science Foundation Program for Long and Medium Term Research at Foreign Centers of Excellence gefördert.