

- [10] G. A. Woolley, A. S. I. Jaikaran, Z. Zhang, S. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4448–4454.
- [11] Das kronenetherfreie Analogon von **1**, Boc-(L-F-L₃-F-L)₃-OMe, ist in diesem Doppelschichtexperiment inaktiv und stört sogar die Doppelschichtstabilität.
- [12] a) N. Voyer, J. Lamothe, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 9241–9284; b) N. Voyer, *Top. Curr. Chem.* **1996**, *184*, 1–37.
- [13] C. D. Bain, S. D. Evans, *Chem. Br.* **1995**, *31* (1), 46–48. ■ Please add the publication date or volume and issue number ■
- [14] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705–1707.
- [15] N. Voyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1818–1821.

Kristall-Engineering bei Melamin-Imid-Komplexen: Beeinflussung der Stöchiometrie durch sterische Hinderung an den Imid-Carbonylgruppen**

Ronald F. M. Lange, Felix H. Beijer, Rint P. Sijbesma, Rob W. W. Hooft, Huub Kooijman, Anthony L. Spek, Jan Kroon und E. W. Meijer*

Das unendliche, zweidimensionale Kristallgitter, das durch die Komplexbildung von Melamin mit Cyanursäure über drei Wasserstoffbrücken gebildet wird,^[1] war für die supramolekulare Chemie außergewöhnlich inspirierend.^[2] Anhand von Modellen wurde versucht, die Bildung dieser drei Wasserstoffbrückenbindungen nachzuahmen.^[3–9] Whitesides et al. gelang es, sechs Melaminmoleküle und sechs Moleküle eines Cyanursäurederivats über 36 Wasserstoffbrücken zu einem wohldefinierten Komplex zu verknüpfen.^[3] Mit substituierten Melaminen und Barbitursäurederivaten konnten sie darüber hinaus molekulare und gekräuselte Bänder sowie Rosetten aufbauen.^[4] Lehn et al. beschrieben eine Variante eines linearen Bandes.^[5] Bei der Komplexbildung von dialkylsubstituierten Melaminen mit einem Dimid entstehen dagegen helikale^[6] und röhrenförmige^[7] Nanostrukturen, und nach Ergebnissen von Rebek et al. kann ein Triamid als molekulare „Klemme“ für Melamin fungieren.^[8] Allerdings wurden bisher nur zwei kristalline Melamin-Komplexe publiziert.^[9]

Wir beschreiben hier die Herstellung supramolekularer 1:1-, 1:2- und 1:3-Komplexe aus Melamin und Imiden. Die Bereitschaft der Carbonylgruppen im Imid, Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, wird stark durch kleine Unterschiede in der molekularen Struktur beeinflusst. Infolgedessen kann die Stöchiometrie der supramolekularen Komplexe eingestellt werden – ein großer Schritt in Richtung auf Kristall-Engineering.^[10]

Bei der Cokristallisation von Melamin mit Succinimid im molaren Verhältnis zwischen 1:10 und 1:1 aus Wasser oder DMSO entsteht ein supramolekularer 1:1-Komplex. Mit einem Überschuß an Melamin bilden sich Kristalle aus reinem Melamin sowie solche des 1:1-Komplexes. Die Kristallstrukturanalyse ergab eine blattartige 1:1-Struktur (Abb. 1).^[11] In beiden Molekülen werden alle Donor- und Acceptorstellen für Wasserstoffbrückenbindungen genutzt.

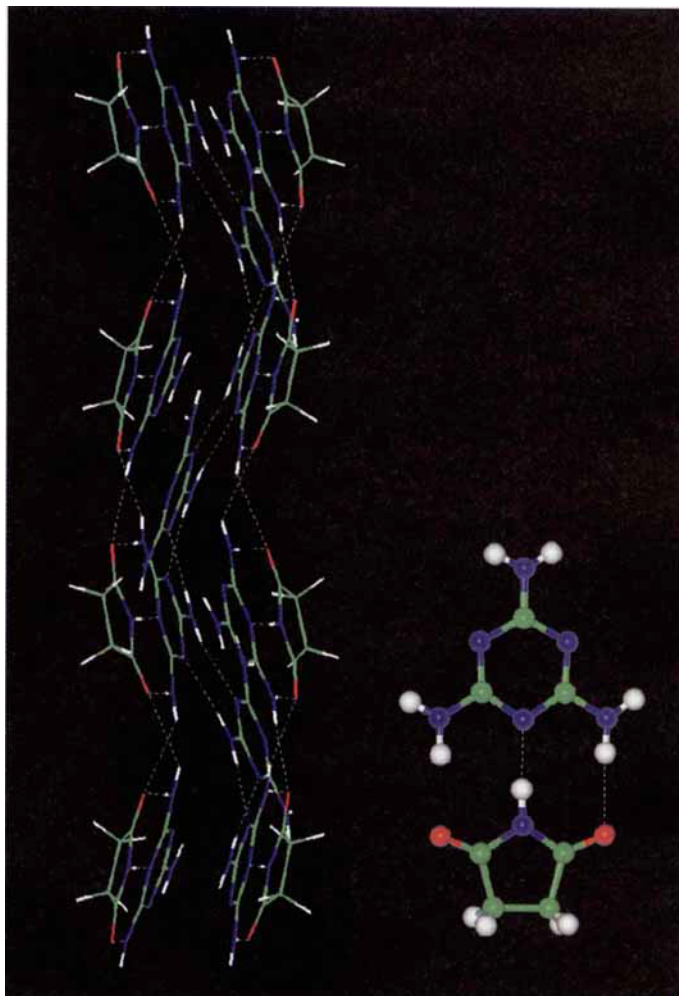


Abb. 1. Struktur des 1:1-Komplexes aus Melamin und Succinimid im Kristall (PLUTON-Ausdruck).

Überraschenderweise entsteht bei einem Melamin-Glutarsäureimid-Verhältnis zwischen 1:10 und 1:2 ein 1:2-Komplex. Die Kristallstrukturanalyse ergab eine „fischgrätenartige“ 1:2-Struktur (Abb. 2).^[12] In diesem Komplex ist eine der vier Carbonyl-Acceptorstellen des Imidmoleküls nicht an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt. Demnach sollte ein 1:3-Cokristall mit Melamin gebildet werden, wenn zwei der vier Carbonyl-Acceptorstellen eines Imidmoleküls maskiert sind. Melamin wurde daher mit Imiden (Adipinsäureimid, 2,3-Diphenylmaleinsäureimid, *o*-Phthalsäureimid, Dibenzoessäureimid und Naphthalin-1,8-dicarbonsäureimid) in unterschiedlichen Verhältnissen aus DMSO, DMF, Ethanol oder 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) cokristallisiert. Einkristalle des gewünschten 1:3-Melamin-Imid-Komplexes wurden allerdings nicht erhalten.

[*] Prof. E. W. Meijer, F. H. Beijer, Dr. R. P. Sijbesma
Laboratory of Organic Chemistry, Eindhoven University of Technology
P. O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. + 40/2451036
E-mail: tigtobm@chem.tue.nl
R. F. M. Lange
DSM Research
P. O. Box 18, NL-6160 MD Geleen (Niederlande)
Dr. R. W. W. Hooft, Dr. H. Kooijman, Dr. A. L. Spek, Prof. J. Kroon
Department of Crystal and Structural Chemistry, Bijvoet Center for Biomolecular Research
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[**] Die Autoren danken den Kollegen vom DSM Research und von der Universität Eindhoven für Diskussionen und Dr. B. Coussens für ihre Hilfe beim Molecular Modeling.

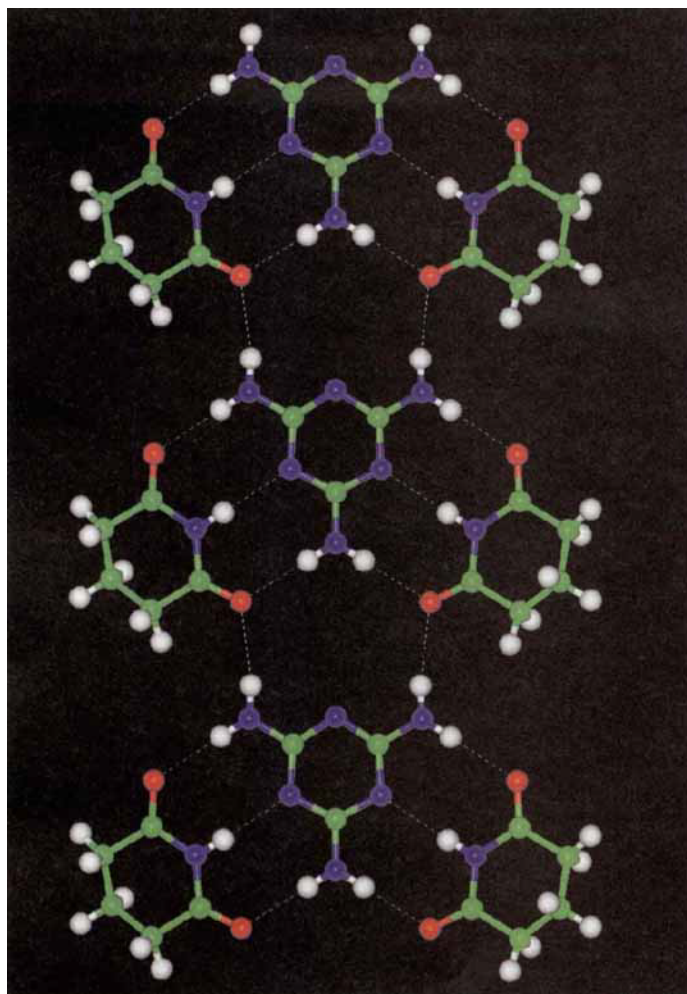


Abb. 2. Struktur des 1:2-Komplexes aus Melamin und Glutarsäureimid im Kristall (PLUTON-Ausdruck).

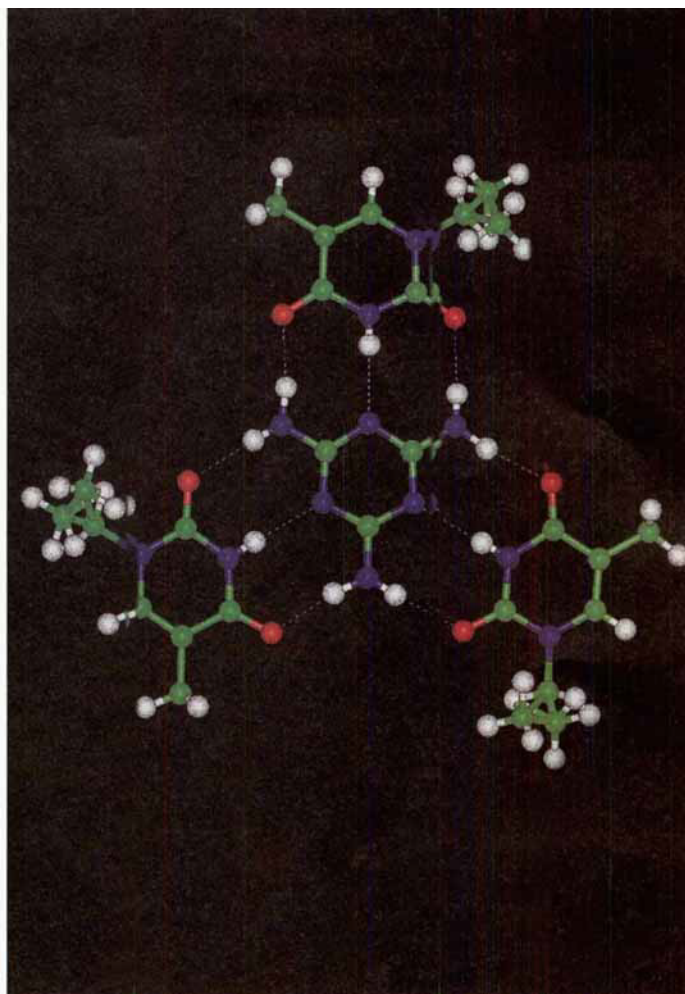


Abb. 3. Struktur des 1:3-Komplexes aus Melamin und 1-N-Propylthymine im Kristall (PLUTON-Ausdruck).

Dies ist möglicherweise auf den großen Löslichkeitsunterschied zwischen den Imiden und Melamin zurückzuführen.^[13]

Tatsächlich entsteht bei der Cokristallisation von Melamin und dem wasserlöslichen 1-N-Propylthymine (molares Ausgangsverhältnis zwischen 1:2 und 1:5) aus Wasser oder 96proz. Ethanol der gewünschte 1:3-Melamin-Imid-Komplex. Die Kristallstrukturanalyse ergab eine C_3 -symmetrische 1:3-Struktur mit fehlgeordneten Propylgruppen und kleinen Mengen fehlgeordnetem Lösungsmittel in endlosen Kanälen senkrecht zur Molekülebene (Abb. 3).^[14]

Gemäß der Kristallstrukturanalyse der Komplexe sind die Längen und Winkel aller Wasserstoffbrücken mit den Werten für andere Melamin-Komplexe in Einklang,^[4, 5, 9] und es liegen drei Arten von Wasserstoffbrücken vor. In der 1:1-Melamin-Succinimid-Struktur kommen die Moleküle paarweise vor und sind über drei antiparallele Wasserstoffbrücken verknüpft (Abb. 1).^[15a] Jede Elementarzelle enthält zwei unabhängige Molekülpaaire, die parallel zur a,c -Ebene angeordnet und untereinander über intermolekulare Wasserstoffbrücken zu einem Zwei-Schichten-Zickzack-Blatt verknüpft sind (Abb. 1). Zwischen den Zickzack-Blättern, also entlang der b -Achse, kommen keine Wasserstoffbrücken vor. Gemäß der Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes ist jedes Succinimidmolekül mit allen vier Acceptorstellen und seiner Donorstelle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, das Melaminmolekül nutzt hingegen drei Acceptor- und alle sechs Donorstellen. Es resultiert ein 1:1-

Komplex mit sieben Donor- und sieben Acceptorstellen pro Paar.

In der 1:2-Melamin-Glutarsäureimid-Struktur ist jedes Melaminmolekül über drei antiparallele Wasserstoffbrückenbindungen mit zwei Glutarsäureimidmolekülen verknüpft.^[15b] Diese Einheiten sind auf einer zweizähligen kristallographischen Drehachse angeordnet und über Wasserstoffbrücken zu einer eindimensionalen Kette verknüpft; es wird ein α -Netzwerk gebildet, in dem die Anordnung der Moleküle einer fischgrätenartigen Struktur ähnelt. Zwischen den Netzwerken kommen keine spezifischen Wechselwirkungen vor. Bei allen Molekülen dieses Komplexes bleibt eine mögliche Wasserstoffbrücken-Acceptorstelle ungenutzt. Wenn eine der vier Carbonyl-Acceptorstellen des Imids aus sterischen Gründen nicht zur Verfügung steht, ermöglicht eine 1:2-Stöchiometrie offensichtlich ein optimales Gleichgewicht zwischen Donor- und Acceptorstellen.

In der 1:3-Melamin-1-N-Propylthymine-Struktur sind vier Moleküle über neun Wasserstoffbrücken zu einer planaren C_3 -symmetrischen Struktur verknüpft.^[15c] Dabei werden zwei Carbonyl-Acceptorstellen nicht genutzt, die durch die Methyl- bzw. N-Propylgruppe maskiert sind. Das Muster der Wasserstoffbrücken um das Melaminmolekül entspricht dem in der Cyanursäure-Melamin-Struktur.

Somit kann das Verhältnis von Melamin zu Succinimid, Glutarsäureimid und 1-N-Propylthymine in den Komplexen auf 1:1, 1:2 bzw. 1:3 eingestellt werden, die supramolekulare Struktur

dagegen über die Carbonyl-Acceptorstellen im Imid. Angesichts der hydrophoben Wechselwirkungen ist Wasser am besten für die Zucht der Kristalle geeignet. Die 1:3-Struktur ist in Einklang mit der vorgeschlagenen Anordnung der Cyanursäuremoleküle um das Melaminmolekül im entsprechenden 1:1-Komplex^[1] und bestätigt die 1:3-Komplexierung von Melamin durch ein alternierendes Copolymer aus Maleinsäureimid und Styrol, in dem das polymere Rückgrat wahrscheinlich zwei Carbonyl-Acceptorstellen des Maleinsäureimids maskiert.^[16] Im Hinblick auf das Design kristalliner Feststoffe wird es hilfreich sein, die Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, nach denen die Kristallisation verwandter Komplexe abläuft.^[10, 13]

Experimentelles

Typisches Verfahren für die Kokristallisation von Melamin und Succinimid: 99.1 mg (0.79 mmol) Melamin und 78.7 mg (0.79 mmol) Succinimid wurden in 5 mL siedendem Wasser gelöst und die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Filtrieren wurden 136.9 mg (0.61 mmol, 77%) 1:1-Melamin-Succinimid-Kokristalle erhalten. Die 1:2-Melamin-Glutarsäureimid- und 1:3-Melamin-1-*N*-Propylthymine-Komplexe wurden auf ähnliche Weise erhalten.

Eingegangen am 4. Oktober 1996 [Z9614]

Stichworte: Supramolekulare Chemie · Imide · Kristall-Engineering · Wasserstoffbrücken

- [1] a) G. Ostragorich, R. Bacaloglu, *Acad. Repub. Pop. Rom. Fil. Chuj Stud. Cercet. Chim.* **1962**, 18, 273; b) A. I. Finkel'shtein, O. S. Rukevich, *Zh. Prikl. Spektroskop.* **1983**, 38, 327.
- [2] Übersichten zur supramolekularen Chemie: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; b) G. R. Desiraju, *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, **1996**; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154; d) H. Ringsdorf, B. Schlarp, J. Venzmer, *ibid.* **1988**, 100, 117 bzw. **1988**, 27, 113.
- [3] J. P. Mathias, C. T. Seto, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1725.
- [4] a) J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5473; b) J. A. Zerkowski, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4298; c) J. A. Zerkowski, J. P. Mathias, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4305; d) J. P. Mathias, E. E. Simanek, J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4316; e) J. P. Mathias, E. E. Simanek, G. M. Whitesides, *ibid.* **1994**, 116, 4326.
- [5] a) J.-M. Lehn, M. Mascial, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 479; b) *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1992**, 461.
- [6] N. Kimizuka, S. Fujikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, A. Marsh, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1995**, 2103.
- [7] N. Kimizuka, T. Kawasaki, K. Hirata, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6360.
- [8] J. Rebek, Jr., *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1517.
- [9] a) J. A. Zerkowski, J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1250; b) M. M. Chowdhry, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Comm.* **1996**, 899.
- [10] a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2328; b) J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177; c) M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4601.
- [11] Kristallstrukturanalyse des 1:1-Melamin-Succinimid-Komplexes: $C_3H_6N_6 \cdot C_4H_4NO_2$, $M_r = 225.21 \text{ g mol}^{-1}$, farblos, blockartiger Kristall ($0.25 \times 0.62 \times 0.75 \text{ mm}^3$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 10.1648(8)$, $b = 14.0935(6)$, $c = 14.5361(5) \text{ \AA}$, $\beta = 106.253(5)^\circ$, $V = 1999.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.4964(1) \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 944$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 9.4 \text{ cm}^{-1}$; 5187 gemessene Reflexe, davon 4126 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.050$ ($3.1 < \theta < 75.0^\circ$), $\omega/2\theta$ -Modus, $T = 295 \text{ K}$, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$, Enraf-Nonius-CAD4-F-Diffraktometer, verschlossenes Rohr; Lorentz-, Polarisations- und Extinktionskorrektur und Korrektur wegen linearer Instabilität von 2% bei drei Referenzreflexen während 59stündiger Meßzeit; keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS86). Verfeinerung gegen F mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (SHELX76); $R = 0.043$, $wR = 0.056$, $w = 1/\sigma^2(F)$, für 3836 Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$ und 357 Parameter. Die Wasserstoffatome wurden über Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und danach in die Verfeinerung einbezogen. Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die H-Atome mit einem isotropen thermischen Parameter. Min./max. Restelektroendichte nach abschließender Differenz-Fourier-Synthese $-0.09/0.09 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [12] Kristallstrukturanalyse des 1:2-Melamin-Glutarsäureimid-Komplexes: $C_3H_6N_6 \cdot 2C_5H_7NO_2$, $M_r = 352.36 \text{ g mol}^{-1}$, farblos, blockartiger Kristall ($0.25 \times 0.25 \times 0.50 \text{ mm}^3$), monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $a = 14.5430(3)$, $b = 8.5816(3)$, $c = 13.2400(4) \text{ \AA}$, $\beta = 97.697(3)^\circ$, $V = 1637.49(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.4292(1) \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 744$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8.8 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und -analyse gemäß Lit. [11]; 3041 gemessene Reflexe, davon 1699 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.011$, ($3.4 < \theta < 75.0^\circ$); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92). Verfeinerung gegen F^2 mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (SHELXL-93); während der Verfeinerung wurde kein Beobachtungskriterium angewendet. Die H-Atome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und danach in die Verfeinerung einbezogen. Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die H-Atome dagegen mit jeweils isotropen thermischen Parametern. Verfeinerung bis zu $wR_2 = 0.095$, $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.0412P)^2 + 0.57P]$, $P = (\text{Max}(0, F_o^2) + 2F_o^2)/3$, $R_1 = 0.033$ (für 1598 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $S = 1.11$, für 156 Parameter. Min./max. Restelektroendichte nach abschließender Differenz-Fourier-Synthese $-0.15/0.22 \text{ e \AA}^{-3}$.
- [13] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397.
- [14] Kristallstrukturanalyse des 1:3-Melamin-1-*N*-Propylthymine-Komplexes: $C_3H_6N_6 \cdot 3C_8H_{12}N_2O_2$, $M_r = 1261.41 \text{ g mol}^{-1}$, farblos, blockartiger Kristall ($0.1 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}$), hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $a = 17.212(2)$, $c = 6.3697(5) \text{ \AA}$, $V = 1634.2(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.282 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 672$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.0 \text{ cm}^{-1}$; alle Daten ohne fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle. 4825 gemessene Reflexe, davon 1366 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0.14$, ($1.37 < \theta < 27.5^\circ$), ω -Scan, $T = 100 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Enraf-Nonius-CAD4-Turbo-Diffraktometer mit rotierender Elektrode; Lorentz-, Polarisationskorrektur sowie Korrektur wegen linearer Instabilität von 4% bei drei Referenzreflexen während 59stündiger Meßzeit; keine Absorptionskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX86); Verfeinerung gegen F^2 mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode (SHELXL-93); während der Verfeinerung wurde kein Beobachtungskriterium angewendet. Die *N*-Propyleinheit ist über vier Positionen fehlgeordnet, von denen zwei durch die Raumgruppensymmetrie erzeugt werden. Das Besetzungsverhältnis der zwei Konformationen wurde als Parameter in die Verfeinerung einbezogen. Die Elementarzelle enthält einen Kanal, der parallel zur *c*-Achse und durch den Ursprung verläuft und mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt ist (vermutlich Wasser). Dies wurde durch Einführung zweier partiell besetzter Sauerstoffzentren im Kanal berücksichtigt. Die H-Atome wurden durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und dann in die Verfeinerung miteinbezogen. Alle Nicht-H-Atome – abgesehen von den C-Atomen der fehlgeordneten *N*-Propyleinheit – wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die H-Atome dagegen mit einem isotropen thermischen Parameter, der bezogen auf den äquivalenten isotropen Fehlordnungsparameter der Trägeratome das 1.5fache für Methyl-, fehlgeordnete Methyl- und Aminogruppen sowie das 1.2fache für die restlichen H-Atome beträgt; $wR_2 = 0.179$, $w = 1/[\sigma^2(F^2) + (0.0483P)^2 + 1.81P]$, $R_1 = 0.065$ (für 690 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $S = 1.07$ für 113 Parameter. Min./max. Restelektroendichte nach abschließender Differenz-Fourier-Synthese $-0.26/0.28 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100114“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) Die N-H...O-Wasserstoffbrücken sind ähnlich lang (3.125(2), 3.048(2), 3.120(2) und 3.150(2) Å), die N-H...N-Wasserstoffbrücken sind dagegen kürzer (2.812(2) und 2.814(2) Å). Die Länge der Wasserstoffbrücken, die die Paare verknüpfen, liegt zwischen 2.913(2) und 3.054(2) Å. b) Die drei antiparallelen Wasserstoffbrücken unterscheiden sich in der Länge nur um max. 0.063 Å (2.941(1), 2.961(1) und 3.005(1) Å), die andere Wasserstoffbrückenbindung ist etwas länger (3.095(1) Å). c) Die Länge der drei antiparallelen Wasserstoffbrücken liegt zwischen 2.881(6) Å (N-H...N-Abstand) und 2.867(5) bzw. 2.881(1) Å (N-H...O-Abstand).
- [16] a) R. F. M. Lange, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1995**, 28, 782; b) *Macromol. Symp.* **1996**, 102, 301.