

Wechselwirkungen in Kristallen, 89 [1 - 3]

Donator/Akzeptor-Komplexe von Alkyl- und Aminobenzolen, Anthracen oder Pyren mit 1,3,5-Cyan-/Nitro-benzolen: Kristallisation, Strukturen und Elektronenspektren

Interactions in Crystals, 89 [1 - 3]

Donor/Acceptor Complexes of Alkyl and Aminobenzenes, Anthracene or Pyrene and 1,3,5-Cyano/nitro-benzenes: Crystallisation, Structures and Electronic Spectra

Hans Bock*, Klaus Ziemer, Christian Näther, Holger Schödel, Markus Kleine, Mark Sievert

Chemische Institute der Universität Frankfurt,
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main, Germany

Professor Dr. Dr. h. c. mult. Herbert Oelschläger zum 75. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1538–1554 (1996); eingegangen am 27. Dezember 1995

Donor/Acceptor-Complexes, Single Crystal Structures, UV/VIS Spectra

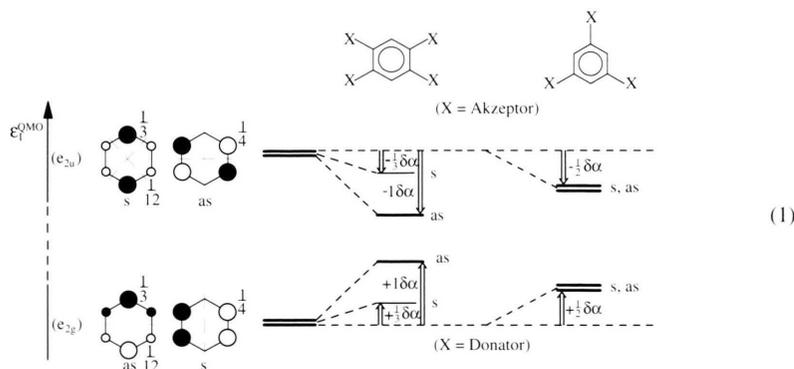
The following mixed-stack donor/acceptor complexes $\{D \cdots A\}_\infty$ have been crystallized and their structures determined: $\{\text{hexamethylbenzene} \cdots 3,5\text{-dicyano-1-nitrobenzene}\}_\infty$, $\{\text{hexamethylbenzene} \cdots 3,5\text{-dinitro-1-cyanobenzene}\}_\infty$, $\{\text{pyrene} \cdots 3,5\text{-dinitro-1-cyanobenzene}\}_\infty$, $\{\text{anthracene} \cdots (3,5\text{-dinitro-1-cyanobenzene})_2\}_\infty$, $\{\text{N,N-dimethylanilin} \cdots 3,5\text{-dinitro-1-cyanobenzene}\}_\infty$ and $\{1,3\text{-phenylenediamine} \cdots 3,5\text{-dinitro-1-cyanobenzene}\}_\infty$. Their lattice packing consists of parallel layers, which contain either donors and acceptors as for hexamethylbenzene and pyrene or composite ones as in the 1:2 complex of anthracene with each one of the acceptors above and below its peripheral rings. The isostructural hexamethylbenzene complexes exhibit almost identical packing coefficients as well as a hexagonal coplanar arrangement of the $C_6(CH_3)_6$ donors. Weak intermolecular van der Waals interactions are also observed between antiparallel cyano substituents. The interplanar π distances range between 334 and 353 pm, *i. e.* around 340 pm of two van der Waals π radii. In none of the complexes, however, significant structural changes in either the donor or the acceptor components due to the complex formation are observed. In both the crystals as well as in solution, the donor/acceptor complexes exhibit colours between yellow and red; their long-wavelength charge transfer absorption maxima, therefore, correspond to a lowering in excitation energy of only up to 1 eV relative to that of the components. The different charge transfer in the ground and the CT excited states is also discussed referring to other data such as vertical first ionization energies or interplanar distances $\{D \cdots A\}$, as well as to results from semiempirical calculations based on the crystal structure data determined and including approximate configuration interaction.

Ausgangspunkte

Elektronenreiche Donator-Moleküle mit niedriger erster Ionisierungsenergie und elektronenarme Akzeptor-Moleküle mit größerer Elektronenaffinität bilden infolge (schwacher) Coulomb-Wechselwirkungen in geeigneten Lösungsmitteln gefärbte Komplexe [1, 4], welche sich in gemischten oder getrennten Stapeln kristallisieren lassen [5]. In ihrem kristallinen Grundzustand sind keine signifi-

kanten Strukturänderungen gegenüber den Einzelkomponenten erkennbar [1, 3, 4]. Anregung in den „Charge-Transfer“ Zustand, $\{D^{\delta\oplus} \cdots A^{\delta\ominus}\} + h\nu^{CT} \rightarrow \{D^{\oplus} \cdots A^{\ominus}\}$ * gelingt meist mit geringen Energiebeiträgen, die Maxima der zugehörigen Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet sind gegenüber denen der meist im UV-Bereich absorbierenden Einzelkomponenten oft um 2 bis 3 eV (!) langwellig verschoben [1, 4, 6–8]. Komplexe aus Donatoren, welche als Reduktionsmittel, Nucleophil oder Lewis-Base wirken können, und Akzeptoren mit ihren Funktionen als Oxidationsmittel, Elektrophil oder Lewis-Säure kommen daher als

* Sonderdruckerfordernungen an
Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Bock.



mögliche Zwischenprodukte in Redox-Systemen [7] sowie bei Substitutionsreaktionen [8, 9] in Betracht. Zu den Meßwerten die für Details des Elektronentransfers zwischen Molekülen von Interesse sind, gehören ihre Strukturdaten [9 - 11].

In unseren Untersuchungen über gemischt-gestapelte Donator/Akzeptor-Komplexe [1, 3, 12, 13], deren gezielte Kristallisation nach den bewährten Auswahlkriterien gleicher Gerüstsymmetrie und vergleichbar großer (π)Überlappungsfläche mit Null-Fehlerquote gelang, haben wir verschiedene Aspekte verfolgt:

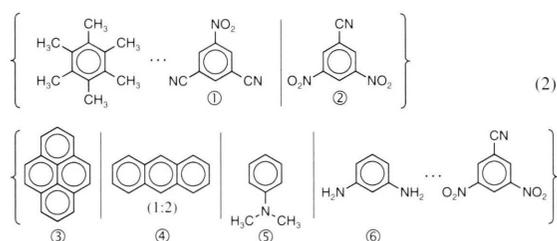
- Veränderung von Donator- und Akzeptorstärken durch Variation der Substituenten und der Substitutionsmuster [1].
- Einebnung von Fischgräten-Anordnungen durch H-Brücken-Netzwerke [12].
- Komplexbildung zwischen Donator-Anionen und Akzeptor-Kationen [12].
- Verringerung der Donator- und Akzeptor-Molekülgrößen [13].

Substituentenmuster werden vorteilhaft an π -Sechsringen variiert, da hier transparente Störungen 1. (und 2.) Ordnung resultieren [14, 15]. So sind - wie in (1) an Störungen 1. Ordnung, $\delta\mathcal{E}_1^{QMO} = \sum_{\mu} (c_{1\mu})^2 \delta\alpha_{\mu}$ [14, 15] erläutert - für 1,2,4,5-tetra- und 1,3,5-trisubstituierte Benzol-Derivate deutliche Unterschiede zu erwarten: Erstere sind stärkere Akzeptoren oder Donatoren (maximale Störung ($1: \delta\mathcal{E}_1^{QMO} = \pm 1\delta\alpha$), letztere besitzen symmetrie-entartete oberste besetzte und unterste unbesetzte Niveaus mit nur halb so großen Substituenten-Störungen ($1: \delta\mathcal{E}_1^{QMO} = \pm 0.5\delta\alpha$).

Mit dem Ziel, derartigen Einflüssen insbesondere von Substituentenmustern nachzuspüren, sind zusätzlich zu Komplexen zwischen Donatoren wie

Alkylbenzolen, Pyren oder Perylen mit Tetrahalogen-*p*-benzochinonen [1], welche sich nach (1) nicht klassifizieren lassen, die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an gemischt-gestapelten Donator/Akzeptor-Komplexen der 1,3,5-Nitro/Cyan-substituierten Benzole und gleichzeitig an weiteren 1,2,4,5-Cyan-substituierten Sechsring-Derivaten [12] durchgeführt worden.

Eine Recherche in der Cambridge Structural Database [16] liefert für Molekülkomplexe 1,3,5-substituierter Benzolderivate insgesamt 68 Strukturnachweise, darunter 46 für 43 Komplexe mit dem Akzeptor 1,3,5-Trinitrobenzol und lediglich 6 für 5 Komplexe mit gemischt-substituierten 1,3,5-Benzolderivaten. CSD-Einträge für die - zur Aufhebung symmetrie-bedingter Entartung (1) - gemischt-substituierten Akzeptoren 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol und 3,3-Dinitro-1-cyanbenzol finden sich nicht. Einkristalle folgender Verbindungen konnten gezüchtet und ihre Strukturen bestimmt werden (vgl. Exp. Teil):



Diskutiert werden Strukturdetails, wie Ring- π -Abstände, erkennbare intermolekulare Kontakte C-H...O sowie insbesondere C-H...N oder Packungskoeffizienten, teils im Vergleich zu literaturbekannten Daten. Zusätzlich werden in Methylchlorid-Lösungen die langwelligen (Ladungs-

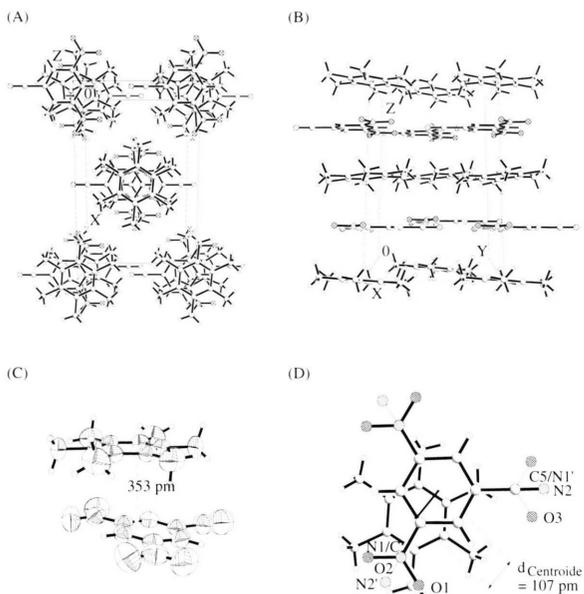


Abb. 2. Einkristallstruktur des Komplexes {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol} bei 293 K: (A) Einheitszelle (monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 4$) in Z - sowie (B) in X -Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt-gestapelten Molekülpaars (50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) und (D) Blick in Richtung der zweizähligen Achse und des Inversionszentrums mit Numerierung (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = N; leere Kreise = C; vgl. Text).

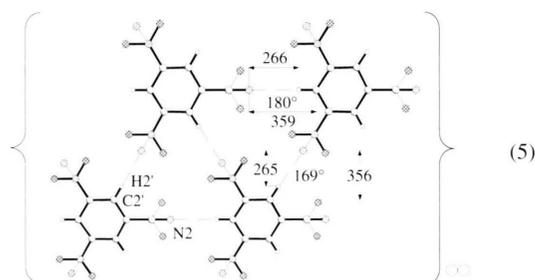
und des Akzeptor-Moleküls 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol [20] durch ihre Komplexbildung [21] nicht signifikant verändert werden.

1:1-Komplex {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}

Die aus Essigsäureethylester-Lösung gezüchteten gelben Einkristalle (vgl. Exp. Teil) besitzen eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten (Abb. 2). Wie ersichtlich sind das Donator-Molekül Hexamethylbenzol und das Akzeptor-Molekül 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol alternierend entlang der kristallographischen c -Achse gestapelt (Abb. 2: A). Ersteres ist um ein kristallographisches Inversionszentrum und letzteres um eine zweizählige kristallographische Drehachse angeordnet (Abb. 2: D). Ihre Ringebenen sind voneinander 353 pm entfernt (Abb. 2: C) und damit 13 pm mehr als der doppelte van der Waals- π -Radius von 340 pm [17] für Kohlenstoff- π -Systeme beträgt. Übereinander gestapelte Moleküle schlie-

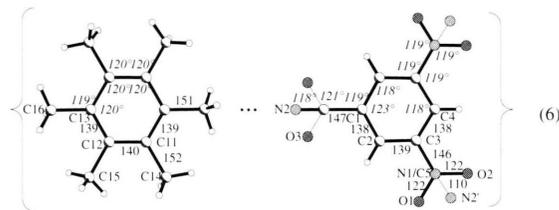
ßen einen Dieder-Winkel von 5° ein, und die Ringzentren sind bei einem Centroid/Centroid-Abstand von 369 pm um 107 pm gegeneinander verschoben.

Die 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Moleküle sind - wie die 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol-Moleküle im analogen Hexamethylbenzol-Komplex (Abb. 1) - in drei Orientierungen fehlgeordnet (5) und mußten daher mit einem Splitmodell verfeinert werden. Die Cyangruppe und die beiden Nitrogruppen nehmen jeweils gleiche Positionen ein, das Stickstoff-Zentrum einer Nitrogruppe sowie das Kohlenstoff-Zentrum der Cyangruppe besetzen jeweils identische kristallographische Plätze. Die Akzeptor-Moleküle liegen mit denen benachbarter Stapel in einer Ebene.



Die Cyan-Stickstoffzentren sind auf die HC-Bindung eines Nachbarmoleküls ausgerichtet; die zugehörigen Kontaktabstände $N \cdots H-C$ betragen 359 pm bei linearer Anordnung und 356 pm in Kontakten mit Winkeln von 169° .

Der Donator/Akzeptor-Komplex besitzt folgende wichtige Strukturparameter:



Die Bindungslängen und -winkel (6) zeigen keine signifikanten Unterschiede zu den Strukturparametern der Einzelkomponenten [19, 21] - mit dem Vorbehalt der durch die Fehlordnung notwendigen isotropen Verfeinerung.

1:1-Komplex {Pyren...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}

Der Komplex zwischen Pyren und 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol kristallisiert aus einem 3:1-Gemisch

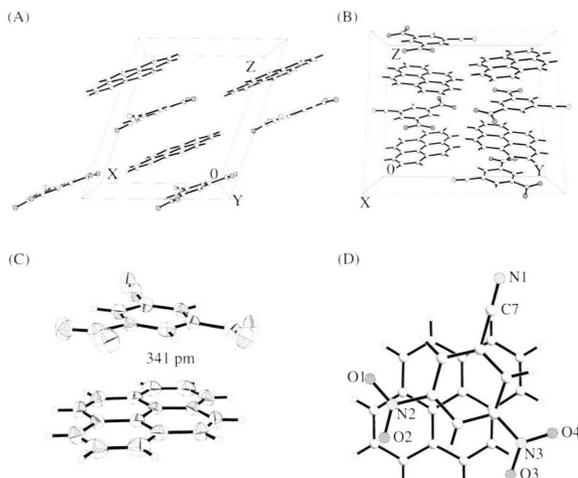
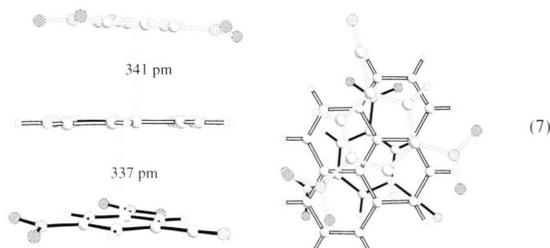


Abb. 3. Einkristallstruktur des Komplexes {Pyren...3,5-Dinitro-1-cyanobenzol} bei 200 K: (A) Einheitszelle (monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$) in Y-Richtung, sowie (B) in X-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischtgestapelten Molekülpaars (50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = N; leere Kreise = C; vgl. Text).

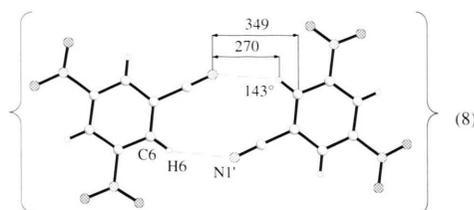
Trichlorethylen/Ethylbenzol in orangen Prismen. Die monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/n$ enthält $Z = 4$ Formeleinheiten. Beide Moleküle, der Donator Pyren und der Akzeptor 3,5-Dinitro-1-cyanobenzol, befinden sich auf allgemeinen Lagen und sind verschiedenartig orientiert. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem Molekülpaar (Abb. 3). Die gemischten Stapel erstrecken sich entlang der kristallographischen (1 0 1)-Diagonalen (Abb. 3: A).

Die interplanaren Abstände innerhalb der Stapel wechseln zwischen 337 und 341 pm; die Diederwinkel bezogen auf das Pyren-Kohlenstoffgerüst betragen 7° und 3° (Abb. 3: C, D sowie (7)).

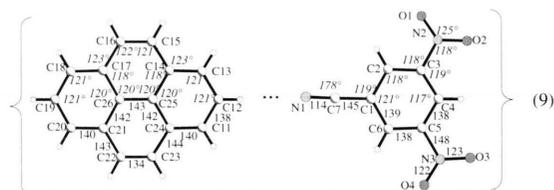


Die Ring-Centroide befinden sich nahezu übereinander (7) und ermöglichen daher optimale π -

Wechselwirkungen. Die interplanaren Abstände von 337 und 341 pm liegen im Bereich der van der Waals-Radiensumme zweier π -Kohlenwasserstoff-Systeme von 340 pm [17]. Die 3,5-Dinitro-1-cyanobenzol-Moleküle benachbarter Stapel weisen mit ihren CN-Gruppen aufeinander zu (8), die resultierenden „geknickten“ Abstände $N \cdots H-C$ 352 pm mit einem Winkel $\angle NHC = 143^\circ$ entsprechen jedoch bestenfalls schwachen Wechselwirkungen:



Demgegenüber betragen die kürzesten intermolekularen Abstände $O \cdots H(C)$ zu den Nitro-Sauerstoffen nur 266 pm. Für die Komplex-Komponenten liefert die Strukturbestimmung folgende Bindungslängen und -winkel:



Die Strukturdaten der Donator- und Akzeptor-Moleküle im Komplex entsprechen wiederum Standardwerten [21, 22] und zeigen gegenüber den unkomplexierten Einzelkomponenten keine signifikanten Änderungen. Zusätzlich sei angemerkt, daß die beiden Nitrogruppen im 3,5-Dinitro-1-cyanobenzol mit Diederwinkeln von nur 6° nahezu koplanar mit dem Benzocyan-Gerüst sind. Anisotrope Auslenkungsparameter des Pyren-Moleküls, welche auf eine Bewegung um eine hierzu senkrechte Achse hindeuten, finden sich auch für die Einkristallstrukturen von {Pyren...Tetracyanbenzol} [23] oder {Pyren...1,3,5-Trinitrobenzol} [24]. Im Komplex {Pyren...2,4,6-Trinitroanisol} [25] ist das Pyren um eine zum Molekülgerüst senkrechte Achse fehlgeordnet. Eine Librationsanalyse nach Schomaker und Trueblood [26] korrigiert jedoch bei guter Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Auslenkungsparametern die Bindungslängen nur geringfügig.

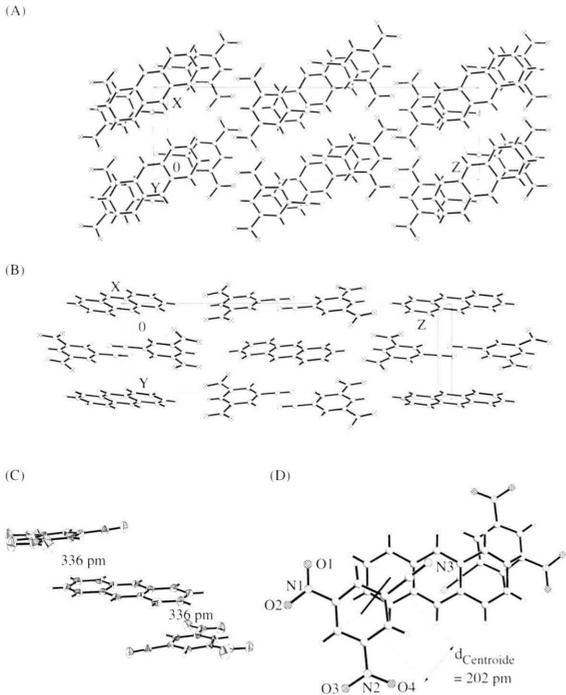


Abb. 4. Einkristallstruktur des Komplexes {Anthracen...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol} bei 150 K: (A) Einheitszelle (monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 2$) in Y- sowie (B) in X-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischtgestapelten Molekültripels (50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit Numerierung bezüglich des Inversionszentrums (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = N; leere Kreise = C; vgl. Text).

1:2-Komplex {Anthracen... (3,5-Dinitro-1-cyanbenzol)₂}

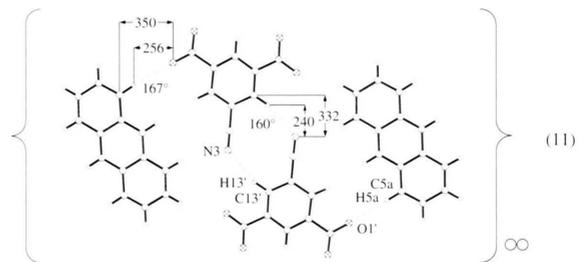
Die orangefarbenen Kristalle werden aus einem 3:1-Gemisch Trichlorethylen/Ethylbenzol gezüchtet (vgl. Exp. Teil). Die Strukturbestimmung belegt eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten (Abb. 4). Die Akzeptor- und Donator-Moleküle, 3,5-Dinitro-

1-cyanbenzol und Anthracen, kristallisieren im Verhältnis 2:1, so daß die asymmetrische Einheit ein halbes Anthracen- und ein ganzes 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Molekül enthält (Abb. 4: D). Das Anthracen-Molekül befindet sich um ein kristallographisches Inversionszentrum. Die Moleküle stapeln entlang der kristallographischen *b*-Achse (Abb. 4:A).

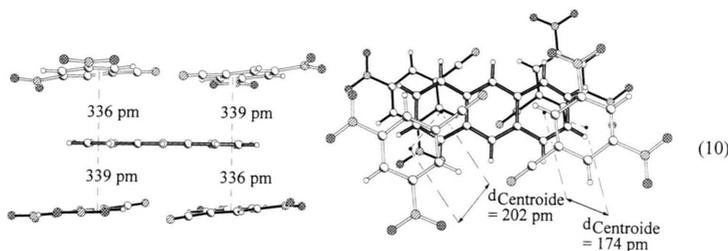
Ober- und unterhalb der beiden äußeren Anthracen-Sechsringe finden sich jeweils Akzeptor-Moleküle 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol angelagert (10).

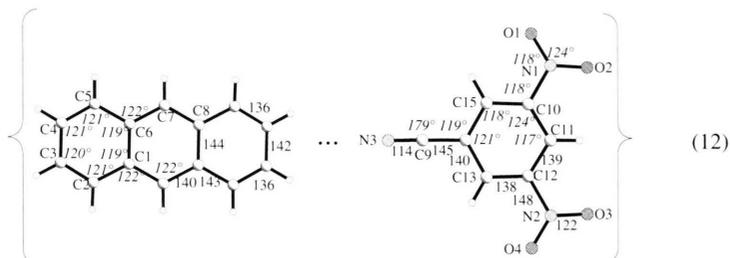
Die idealisierten Ebenen der Benzol-Sechsringe neigen sich zu der Ebene des Anthracens um dihedrale Winkel von 5° und sind von ihr 336 und 339 pm entfernt (Abb. 4. C sowie (10)). Die übereinanderliegenden Ringe weisen Centroid/Centroid-Abstände von 392 und 381 pm auf, und finden sich gegenüber den äußeren Anthracen-Sechsringen um 202 und 174 pm parallel verschoben (10).

Zwischen den Molekülen benachbarter Stapel werden kurze H-Brücken-Kontakte $N \cdots H-C$ sowie $O \cdots H-C$ beobachtet:



Die dimeren 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Einheiten werden durch zwei inversionssymmetrische Kontakte $N \cdots H-C$ von 332 pm Länge unter einem Winkel $\angle NHC = 160^\circ$ verknüpft. Zusätzlich sind die Akzeptor-Dimeren an den Sauerstoff-Zentren ihrer Nitrogruppen mit HC-Bindungen benachbarter Anthracen-Moleküle koordiniert. Die resultierenden H-Brücken-Kontakte $O \cdots H-C$ sind 350 pm lang und nahezu linear.





Zusätzlich sei hervorgehoben, daß das 2:1-Verhältnis von 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol zu Anthracen trotz des unterschiedlichen Raumbedarfs ihrer Molekülgerüste deren stapelartige Anordnung ohne größere Zwischenräume ermöglicht. Die gleiche Stöchiometrie wird auch in Komplexen mit 1,3,5-Trinitrobenzol als Akzeptor gefunden, so mit den Donatoren Dibenz[a,h]anthracen [27], 1-Methylchrysen [28], Stilben [29] oder 9,10-Dihydroanthracen [30]. Im Gegensatz hierzu kristallisiert der Komplex Anthracen...1,3,5-Trinitrobenzol im Verhältnis 1:1 [31].

Die Strukturanalyse liefert für die Donator- und Akzeptor-Moleküle im Komplex die Daten (12). Erneut weisen die Bindungslängen und -winkel (12) gegenüber den Strukturdaten der unkomplexierten Einzelkomponenten [21, 32] keinerlei signifikante Änderungen auf.

1:1-Komplex {*N,N*-Dimethylanilin...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}

Die aus Ethanol kristallisierten roten Einkristalle (vgl. Exp. Teil) besitzen eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe *C2/c* mit *Z* = 8 Formeleinheiten (Abb. 5). Die Donator-Moleküle *N,N*-Dimethylanilin und die Akzeptor-Moleküle 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol sind in gemischten Stapeln entlang der kristallographischen *a,b*-Achsen angeordnet.

Innerhalb der gemischten Stapel betragen die Dieder-Winkel zwischen den idealisierten Molekülebenen 7°, und die Abstände von 342 pm (Abb. 5: C) entsprechen dem doppelten van der Waals-Radius ([17]: 340 pm) von Kohlenwasserstoff- π -Systemen. Die Moleküle sind um 136 pm gegeneinander parallel verschoben, so daß die Centroid/Centroid-Abstände auf 368 pm anwachsen (13).

Zusätzlich sind die Donator- und Akzeptor-Moleküle (14: A) sowie letztere untereinander (14: B) durch mehrere intermolekulare H-Brücken-Kon-

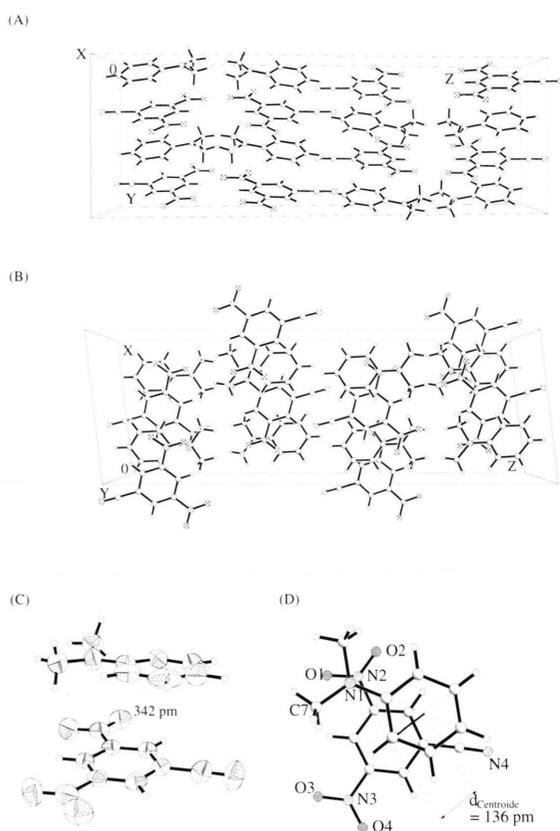
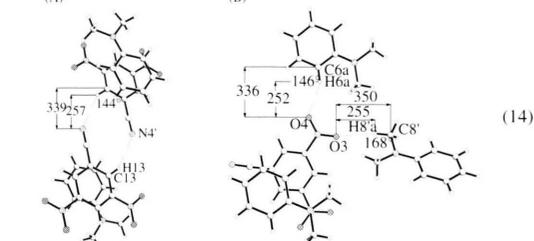
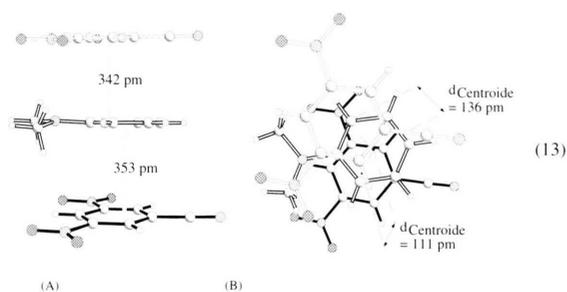


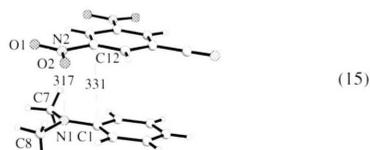
Abb. 5. Einkristallstruktur des Komplexes {*N,N*-Dimethylanilin...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol} bei 220 K: (A) Einheitszelle (monoklin, Raumgruppe *C2/c*, *Z* = 8) in *X*- sowie (B) in *Y*-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt-gestapelten Molekülpaares (50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit (\times -schraffierte Kreise = O; //schraffierte Kreise = N; leere Kreise = C; vgl. Text).

takte $N\cdots H-C$ und $O\cdots H-C$ verknüpft: Die Kontakte $N\cdots H-C$ zwischen den 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Molekülen benachbarter Stapel (14: A) sind mit Abständen $N\cdots H-C$ von 339 pm relativ lang und ihre Winkel $\angle NHC$ von 144° erheblich verengt.



Ein Gleiches gilt für die 336 und 350 pm langen Kontakte $O \cdots H-C$ mit Winkeln von 146° und 168° zwischen den Nitrogruppen-Sauerstoffzentren $O4$ und $O3$ mit N-Methylgruppen oder Ring- CH -Bindungen von N,N-Dimethylanilin-Molekülen benachbarter Stapel (14: B).

Hinzuweisen ist weiterhin auf die relativ kurzen Kontakte $(H_3C)_2N \cdots NO_2$ zwischen den gemischt gestapelten Dimethylanilin-Donatoren und 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Akzeptoren:



Vergleichbare Wechselwirkungen $H_2N \cdots NO_2$ finden sich im literaturbekannten Komplex $\{1,3,5\text{-Triaminobenzol} \cdots 1,3,5\text{-Trinitrobenzol}\}$ [23]. Im Gegensatz hierzu sind zwischen den Dimethylaminogruppen des N,N-Dimethylanilins und der Cyangruppe im 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol keine Wech-

selwirkungen erkennbar, obwohl solche in den Komplexen der Donatoren N,N,N',N'-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin [34], N,N-Dimethyl-*p*-phenylendiamin [35] oder *p*-Phenylendiamin [36] mit dem Akzeptor 1,2,4,5-Tetracyanbenzol beschrieben worden sind.

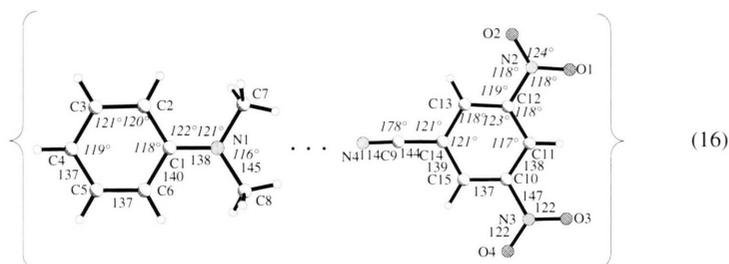
Für die Komponenten des Komplexes werden die Strukturparameter (16) bestimmt.

Die nach Komplexierung unveränderten Bindungslängen und -winkel von 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol entsprechen Standard-Werten [21], die Struktur des unkomplexierten und bei Raumtemperatur bereits flüssigen N,N-Dimethylanilins ist nach CSD-Recherche noch unbekannt. Im Komplex (16) beträgt die Winkelsumme um den weitgehend eingeplanten Amin-Stickstoff 358° , und die Dimethylamino-Gruppe ist um 12° aus der Sechsring-Ebene herausgedreht.

1:1-Komplex $\{1,3\text{-Phenylendiamin} \cdots 3,5\text{-Dinitro-1-cyanbenzol}\}$

Die aus Diethylether kristallisierenden roten Nadeln (vgl. Exp. Teil) besitzen eine monokline Einheitszelle der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten (Abb. 6).

Wie ersichtlich (Abb. 6) sind die Donator-Moleküle 1,3-Phenylendiamin und die Akzeptor-Moleküle 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol gemischt gestapelt. Beide befinden sich auf allgemeinen Lagen, und die asymmetrische Einheit enthält einen Komplex $\{D \cdots A\}$. Innerhalb der Stapel wechseln die interplanaren Abstände zwischen 334 und 346 pm und die Dieder-Winkel zwischen 2° und 9° (Abb. 6: C). Der kürzeste Ring/Ring- π -Abstand liegt somit 6 pm innerhalb der van der Waals-Radiensumme zweier Kohlenstoff- π -Systeme von 340 pm [17]. Zusätzlich finden sich die beiden Ringzentren einer asymmetrischen Einheit im Abstand von 349 pm um 101 pm gegeneinander parallel verschoben (Abb. 6: D). Der Centroid/Centroid-Abstand



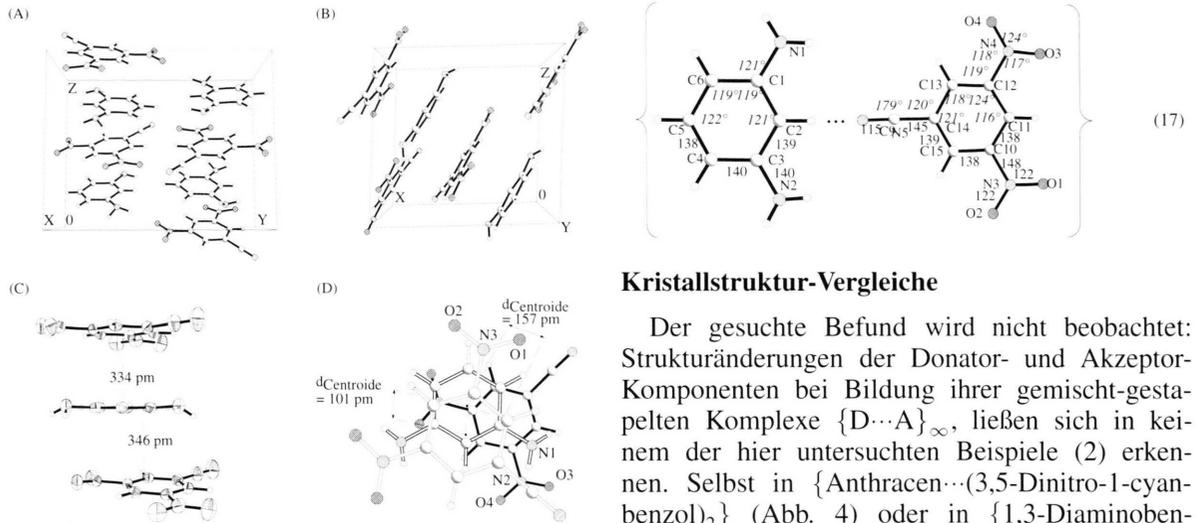


Abb. 6. Einkristallstruktur des Komplexes $\{1,3\text{-Phenyldiamin}\cdots 3,5\text{-Dinitro-1-cyanbenzol}\}$ bei 200 K: (A) Einheitszelle (monoklin, Raumgruppe $P2(1)/n$, $Z = 4$) in X- sowie (B) in Y-Richtung, (C) Seitenansicht eines gemischt-gestapelten Molekülpaars (50% Wahrscheinlichkeits-Ellipsoide) und (D) Achsansicht mit (\times -schraffierte Kreise = O; // -schraffierte Kreise = N; leere Kreise = C; vgl. Text).

zwischen den innerhalb der Stapel abwechselnd gegenläufig orientierten Donatoren und Akzeptoren kann bis zu 380 pm betragen und die Ringe können um 157 pm gegeneinander parallel verschoben sein (Abb. 6: C und D). Jedes Donator-Molekül weist somit unterschiedliche Wechselwirkungen mit den im Stapel oberhalb und unterhalb liegenden Akzeptor-Molekülen auf, welche eine Donator/Akzeptor-Paarbildung andeuten.

Die Strukturbestimmung deckt zahlreiche intermolekulare Kontaktabstände zwischen Molekülen benachbarter Stapel auf: So ist eines der Nitrogruppen-Sauerstoffzentren auf eine Aminogruppe gerichtet, und die schwache Wasserstoffbrücke weist einen Abstand $O\cdots H-N$ von 315 pm auf.

Für die Komponenten des Donator/Akzeptor-Komplexes liefert die Strukturbestimmung die Bindungslängen und -winkel (17).

Die Bindungslängen und -winkel für 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol liegen trotz des geringen π -Wechselwirkungs-Abstandes von nur 334 pm (Abb. 6: D) im Bereich seiner literaturbekannten Daten [21]; die Neutralstruktur von 1,3-Phenyldiamin ist nach CSD-Recherche unbekannt.

Kristallstruktur-Vergleiche

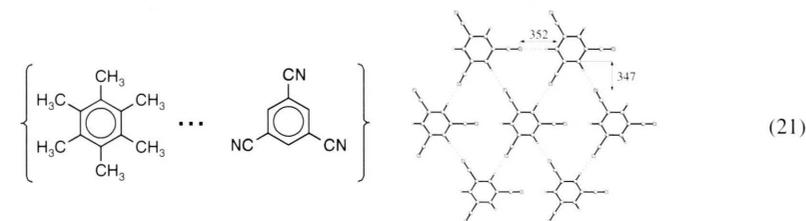
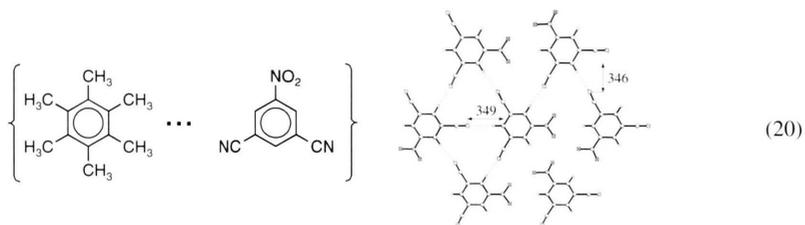
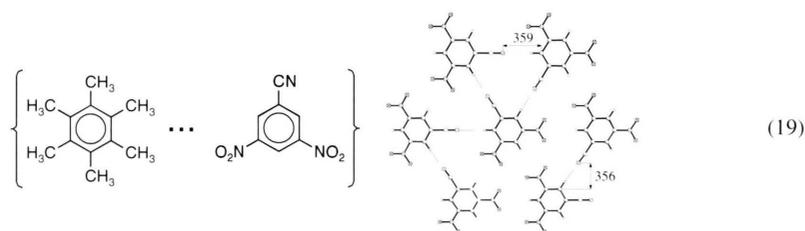
Der gesuchte Befund wird nicht beobachtet: Strukturänderungen der Donator- und Akzeptor-Komponenten bei Bildung ihrer gemischt-gestapelten Komplexe $\{D\cdots A\}_\infty$, ließen sich in keinem der hier untersuchten Beispiele (2) erkennen. Selbst in $\{\text{Anthracen}\cdots(3,5\text{-Dinitro-1-cyanbenzol})_2\}$ (Abb. 4) oder in $\{1,3\text{-Diaminbenzol}\cdots 3,5\text{-Dinitro-1-cyanbenzol}\}$ (Abb. 6), in denen die Ring- π -Abstände mit 336 oder 334 pm am kürzesten sind, bleiben alle Bindungslängen und Bindungswinkel bei Komplexbildung innerhalb der Meßgenauigkeit unverändert. Die im Komplex-Grundzustand somit nur schwache Wechselwirkung $\{D^{\delta\oplus}\cdots A^{\delta\ominus}\}$ sollte nach semiempirischen Abschätzungen ausgehend von Strukturdaten nur einem Transfer von weit weniger als 0.1 Elektron entsprechen [12]. Auch bei unterschiedlichen Substitutionsmustern (1) selbst starker Akzeptor-Gruppen sind also keine signifikanten Effekte zu erwarten.

Unabhängig von diesem wesentlichen und negativen Resultat sind zahlreiche Struktur-Merkmale der untersuchten gemischt-gestapelten Komplexe $\{D\cdots A\}_\infty$ mit dreifach Nitro/cyan-substituierten Benzol-Derivaten als Akzeptoren eine Erwähnung wert:

Die Donator/Akzeptor-Komplexe $\{\text{Hexamethylbenzol}\cdots 3,5\text{-Dinitro-1-cyanbenzol}\}$, $\{\text{Hexamethylbenzol}\cdots 3,5\text{-Dicyan-1-nitrobenzol}\}$ sowie das literaturbekannte $\{\text{Hexamethylbenzol}\cdots 1,3,5\text{-Tricyanbenzol}\}$ [10] sind isostrukturell und weisen nahezu gleich große Einheitszellen auf (18). Die Packungskoeffizienten (18) zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Alle drei Kristallgitter (18) enthalten Schichten von Akzeptor-Molekülen in hexagonaler Anordnung (19-21), deren intermolekulare Abstände $C-H\cdots N$ zwischen Benzolkohlenstoff- und Cyanstickstoff-Zentren von 346 bis 359 pm um die van der Waals-Radiensumme $r^{\text{vdW}}(CH_3) + r^{\text{vdW}}(N) =$

Einheitszellen (C2/c)				
a [pm]	1532.1 (2)	1514.1 (1)	1520.7 (3)	
b [pm]	889.0 (1)	879.0 (1)	883.9 (2)	
c [pm]	1428.2 (2)	1432.8 (1)	1446.0 (2)	
β [°]	111.34 (1)	112.11 (1)	110.48 (7)	(18)
V [pm ³]	1811.80 · 10 ⁶	1766.68 · 10 ⁶	1798.54 · 10 ⁶	
Meßtemperatur [K]	293	200	293	
Packungskoeffizient	0.733	0.735	0.729	



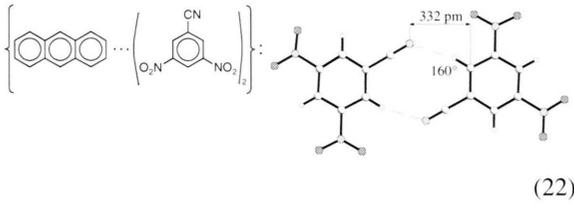
200 + 150 = 350 pm [17] liegen. Die Kontakte $\text{CH}\cdots\text{N}$ sind meist linear; eventuelle Knickwinkel betragen mindestens 170° . Eine weiterführende Diskussion ist jedoch wegen der Fehlordnungen in den Strukturen mit unsymmetrischem Substitutionsmuster (Abb. 1 und 2) schwierig.

Hexagonale Netzwerke in Molekülgitter-Schichten sind beispielsweise für Cyanurchlorid literaturbekannt und werden auf schwache Wechselwirkungen $\text{N}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ zurückgeführt [37].

In den Komplexen der Donatoren Pyren (Abb. 3), Anthracen (Abb.4) und N,N-Dimethyl-

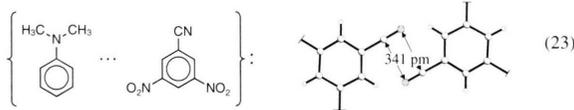
anilin (Abb. 5) mit 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Molekülen als Akzeptor-Komponenten weisen deren Cyan-Gruppen aufeinander zu, und es resultieren intermolekulare Abstände $\text{C}(\text{H})\cdots\text{N}$ von bis zu 332 pm, d. h. bis zu 6% innerhalb der van der Waals-Radiensumme, $r^{\text{vdW}}(\text{CH}_3) + r^{\text{vdW}}(\text{N}) = 350$ pm [17], (22).

Wie ersichtlich steigen die Abstände $\text{C}(\text{H})\cdots\text{N}$ innerhalb der Reihe (22) auf 349 pm, während sich die Winkel $\angle \text{CHN}$ auf 143° verkleinern. Wechselwirkungen zwischen antiparallel ausgerichteten Cyan-Gruppen finden sich auch in den Strukturen



Donator	$d_{C(H)\cdots N}$ [pm]	$\angle C(H)N$ ($^\circ$)
Anthracen	332	160
N,N-Dimethylanilin	339	144
Pyren	349	143

von 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol [20] oder von 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol [20] sowie in literaturbekannt analoge Verbindungen wie 3- oder 4-Cyan-Zimtsäure [38] und auch in den zugehörigen Donator/Akzeptor-Komplexen wie {3,5-Dinitro-1-cyanbenzol...Dimethylanilin}:

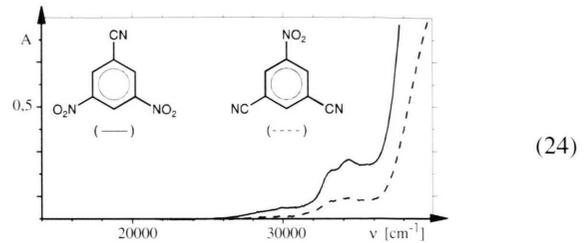


Die Abstände $(C\cdots N)_2$ zwischen antiparallelen Cyan-Gruppen in den Komplexen von 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol mit Anthracen, Pyren und N,N-Dimethylanilin betragen um 340 pm und repräsentieren Dipol/Dipol-Anziehungen [39].

Zusammenfassend erstaunt, wie viele (schwache) Wechselwirkungen in den Donator-Komplexen von Nitro/Cyan-substituierten 1,3,5-Benzol-Derivaten typisiert werden können. Ihr Zusammenwirken liefert Gitter(sublimations)enthalpien, die trotz der schwachen π -Donator/Akzeptor-Störungen, welche keine Strukturänderungen herbeiführen, eine Kristallisation der Donator/Akzeptor-Komplexe aus ihren Lösungsgleichgewichten ermöglichen.

Elektronenspektroskopische Untersuchungen

Die Kristalle der vorstehend strukturell charakterisierten Donator/Akzeptor-Komplexe von Hexamethylbenzol, Anthracen, Pyren, N,N-Dimethylanilin und 1,3-Phenylendiamin mit 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol und 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol haben gelbe bis rote Farbe. Im Gegensatz dazu absorbieren die beiden Akzeptormoleküle erst im UV-Bereich und weisen nahezu identische Bandenlagen, jedoch unterschiedliche Extinktionen auf [2].



Akzeptor	ν_m (cm^{-1})		
	30.800	33.200	34.200
3,5-Dicyan-1-nitrobenzol	$lg \epsilon$: 2,06	2,42	2,50
3,5-Dinitro-1-cyanbenzol	$lg \epsilon$: 2,22	2,62	2,70

Die längstwelligen Absorptionsbanden der Donatoren sind literaturbekannt [39] und die zugehörigen Maxima betragen für Anthracen 26.000 und 28.050 cm^{-1} ($lg \epsilon = 3.93$), für Pyren 27.000 ($lg \epsilon = 2.08$) und 27.750 cm^{-1} ($lg \epsilon = 2.51$), für N,N-Dimethylanilin 33.500 cm^{-1} ($lg \epsilon = 3.30$), für 1,3-Phenylendiamin 34.200 cm^{-1} ($lg \epsilon = 3.32$) und für Hexamethylbenzol 37.300 cm^{-1} ($lg \epsilon = 2.43$). Lösungen der drei Komplexe oder beider Einzelkomponenten in Dichlormethan haben wie die Kristalle gelbe bis rote Farbe. Die zusätzlich zu den elektronenspektroskopischen Bandenmustern der Einzelkomponenten auftretenden langwelligen Absorptionen (Abb. 7 und Tab. I) lassen sich durch Gauß-Kurvenanalysen eindeutig bestimmen.

Die Ladungstransfer-Banden ν_m^{CT} der Komplexe {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol} und {Hexamethylbenzol...3,5-Dicyan-1-nitrobenzol} (Abb. 7) sind relativ zu denen der Akzeptoren (24) am wenigsten langwellig verschoben (Tab. I) und weisen die geringsten Intensitäten aller untersuchten Komplexe auf. Ursachen hierfür können die niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie des Hexamethylbenzols von nur 7,85 eV sein und/oder die sterische Überfüllung durch Methyl-Substituenten, welche eine räumliche Annäherung der Komponenten behindert. Auffällig ist auch, daß im Gegensatz zu den deutlich separierten Banden der übrigen D/A-Komplexe - so ist beispielsweise für den Komplex {Pyren...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol} die längstwellige Absorptionsbande des Pyrens bei 27.100 cm^{-1} von der Ladungstransfer-Bande bereits deutlich abgesetzt (Abb. 7) - die der Hexamethylbenzol-Komplexe völlig überlappen. Ihre Maxima müssen daher durch Subtraktion des Akzeptor-Spektrums von dem des Komplexes bestimmt

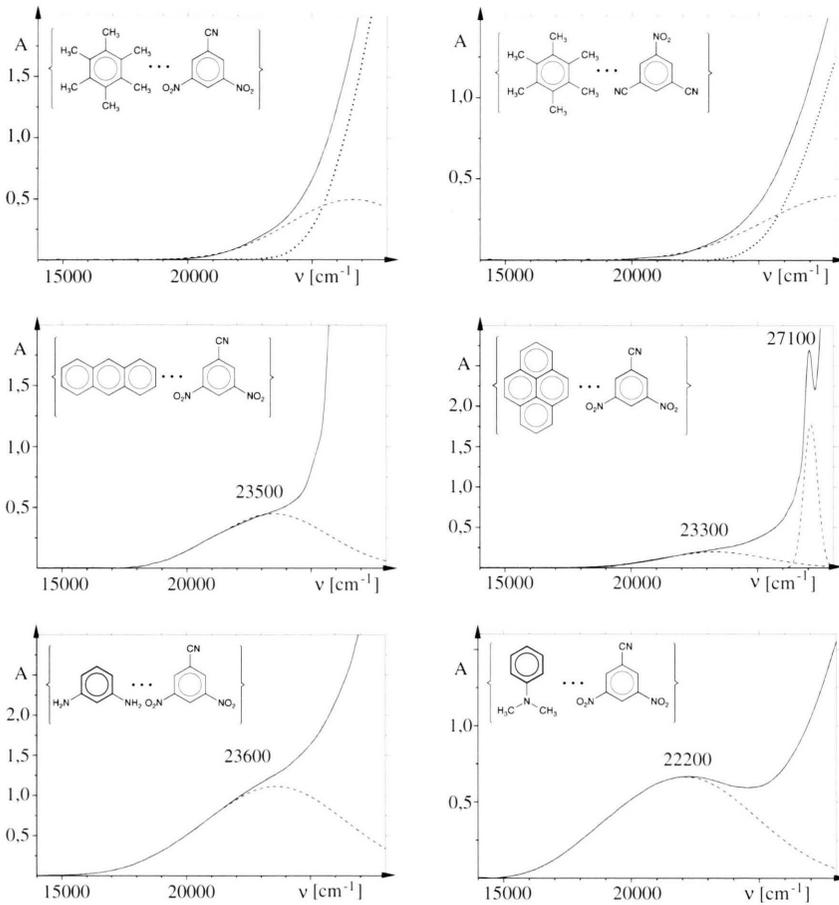
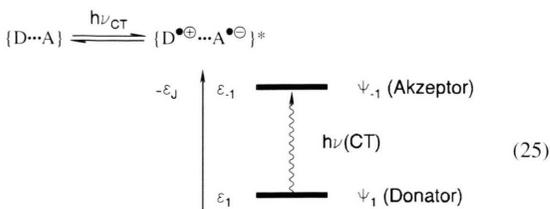


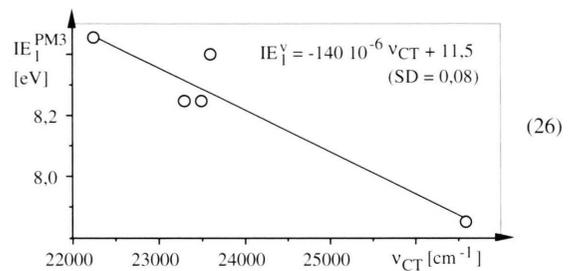
Abb. 7. UV/VIS-Absorptionskurven der Donator/Akzeptor-Komplexe in Dichlormethan bei Raumtemperatur. (---) Kurven aus Bandenanalyse; für Hexamethyl-Komplexe findet sich außer dem Komplex- und dem Differenz-Spektrum zusätzlich das des Donators (····) angegeben.

werden (Abb. 7); dies wird dadurch ermöglicht, daß Hexamethylbenzol in diesem Spektralbereich nicht absorbiert. Die Maxima der überlagerten Absorptionskurven lassen sich durch eine Simulation ihres Verlaufes mit Gauß-Kurven zufriedenstellend genau bestimmen (Abb. 7: - - - -).

Die langwellige Anregungsenergie von Ladungstransfer-Komplexen kann in einem qualitativen Ein-Elektronen-Schema durch eine Anregung aus dem obersten besetzten Niveau ψ_1 des Donators in das unterste unbesetzte Niveau ψ_{-1} des Akzeptors beschrieben werden [4]:



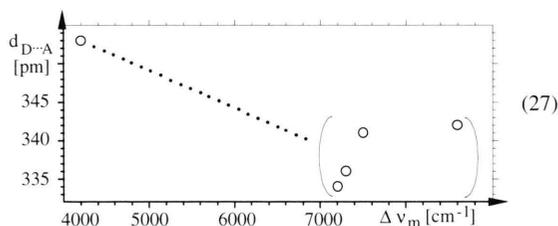
Das Energieniveau ε_1 des Donators kann nach Koopmans' Theorem, $IE_n^v \hat{=} -\varepsilon_J^{SCF}$, mit seiner ersten vertikalen Ionisierungsenergie korreliert werden und daher häufig auch mit dem Maximum der Ladungstransfer-Bande ν_m^{CT} . Dies gilt auch für die Maxima der zusätzlichen D/A-Absorptionen bei konstantem Akzeptor 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol und die ersten vertikalen Ionisierungsenergien der Donatoren:



Tab. I. Gauß-Kurven-analyse UV/VIS-Absorptionsmaxima ν_m^* [cm^{-1}] von Dichlormethan-Lösungen der Komplexe {Donator...Akzeptor} bei 298 K und langwellige Verschiebungen $\Delta\nu_m$ [cm^{-1}] relativ zur energetisch niedrigsten Akzeptor-Anregung sowie erste vertikale Ionisierungsenergien der Donatoren IE_1^ν [eV] (* photoelektronen-spektroskopischer Wert; • Koopmans'-korreliert aus MNDO- oder PM3-Eigenwerten) sowie Abstand der Donator/Akzeptor-Molekülebenen $d_{D/A}$ [pm] aus den Einkristallstruktur-Bestimmungen.

Komplex {Donator...Akzeptor}	ν_m^* [cm^{-1}]	$\Delta\nu_m$ [cm^{-1}]	$IE_1(D)$ [eV]	$d_{D/A}$ [pm]
{Hexamethylbenzol... 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol}	28.200	2.600	7,85*	350
{Hexamethylbenzol... 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}	26.600	4.200	7,85*	353
{Anthracen... (3,5-Dinitro-1-cyanbenzol) ₂ }	23.500	7.300	8,25•	336
{Pyren... 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}	23.300	7.500	8,25•	341
{N,N-Dimethylanilin... 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}	22.250	8.600	8,45•	342
{1,3-Phenyldiamin... 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}	23.600	7.200	8,40•	334

Die Regressionsgerade mit der geringen Standardabweichung $SD = 0,08$ wird wegen der unzureichenden Grundgesamtheit von nur fünf Meßpunkten jedoch nicht weiter kommentiert. Aus gleichem Grunde wird auch eine interessante Korrelation mit den Interplanar-Abständen zwischen Donator und Akzeptor (Tab. I) lediglich kommentarlos vorgestellt:



Interessant ist dieser Vergleich vor allem deswegen, weil Abweichungen von den meist zufriedenstellenden Regressionen $\nu_m^{CT}IE_1^\nu(D)$ [40] (vgl. (26)) häufig als Indiz dafür gewertet werden, daß der Gleichgewichtsabstand {D...A} beispielweise infolge räumlicher Überfüllung aufgeweitet ist. In (27) entspricht die geringste aufgelistete langwellige Verschiebung $\Delta\nu_m = 4200 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. I) dem Komplex {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}, für den die CT-Bande durch Gauß-Kurven-Analyse (Abb. 7) ermittelt werden mußte. Die noch geringere Verschie-

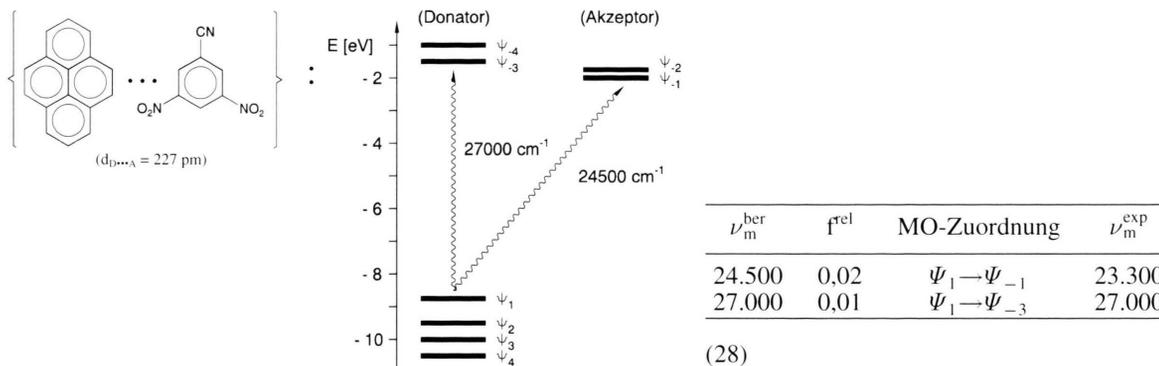
bung $\Delta\nu_m = 2600 \text{ cm}^{-1}$ im Komplex {Hexamethylbenzol...3,5-Dicyan-1-nitrobenzol} (Tab. I), für den ein vergleichbarer Abstand D...A von 350 pm bestimmt wird (Abb. 1), könnte durch die infolge Substituentenwechsel $\text{NO}_2 \rightarrow \text{CN}$ geringere Akzeptorstärke bedingt sein.

Ein Vergleich der ausgehend von den Kristallstruktur-Daten berechneten PM3-Ladungsverteilungen mit denen der jeweils geometrie-optimierten Einzelkomponenten läßt für alle fünf strukturell charakterisierten 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Komplexe keine nennenswerten Differenzen der Ladungsordnungen $\Delta q \geq 0,02$ Elektron erkennen: Im elektronischen Grundzustand der untersuchten Komplexe sollte daher bestenfalls ein vernachlässigbar geringer Ladungstransfer erfolgen. Diese Annahme wird durch die experimentell gesicherte Strukturkonstanz gestützt.

Zusätzlich wird - wiederum ausgehend von den Kristallstruktur-Daten - das π - π^* -Absorptionsmaximum des Komplexes aus Pyren und 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol unter Einbeziehung von Konfigurations-Wechselwirkungen (C. I. = 8) angenähert (vgl. Exp. Teil): Beim experimentell ermittelten Abstand von $d_{D/A} = 337 \text{ pm}$ wird als erste Anregungsenergie lediglich die des Pyrens bei 27.000 cm^{-1} berechnet. Abstandsverringern um $\Delta d_{D/A} = 40, 80$ und schließlich sogar 120 pm liefert einen weiteren längerwelligen Übergang, dessen Wellenzahl bei weitgehend konstanter Oszillatorenstärke f (28) von 26.800 über 26.500 zu 24.400 cm^{-1} abnimmt und damit dem in Methylenchlorid-Lösung experimentell ermittelten Wert von $\nu_m^{CT}(\text{H}_2\text{CCl}_2) = 23.300 \text{ cm}^{-1}$ nahekommt.

Wie ersichtlich reproduziert die PM3/CI-Rechnung beim fiktiven Abstand $d_{D...A} = 227 \text{ pm}$ numerisch gleichzeitig auch den längstwelligen Übergang des Pyrens ([40]: 27.000 cm^{-1}).

Bei dem zusätzlich berechneten Komplexübergang handelt es sich nach MO-Zuordnung (28) erwartungsgemäß um eine Anregung aus dem obersten besetzten Donator-Niveau Ψ_1 in das unterste unbesetzte Akzeptor-Niveau Ψ_{-1} (25) [4]. Die numerischen Werte der Maxima stimmen zwar mit den experimentellen Daten zufriedenstellend überein (28), jedoch wird auch bei einer fiktiven Annäherung von Donator und Akzeptor um 120 pm im elektronischen Grundzustand keine Ladungsübertragung berechnet. Nachdrücklich ist darauf hinzuweisen, daß die Qualität semi-empirischer Berech-



nungen zu zufriedenstellender Beschreibung von van der Waals-Komplexen nicht ausreicht; erforderlich sind hochkorrelierte Wellenfunktionen aus nahezu gesättigten Basissätzen [42].

Trotz ihres Näherungscharakters legen die semiempirischen Berechnungen mit unzureichenden Konfigurationswechselwirkungen auch für dieses Beispiel [1] nahe, daß die durch Festkörper-Strukturanalysen ermittelten Donator/Akzeptor-Abstände für gemischt-gestapelte Komplexe - in erfreulicher Übereinstimmung mit der überraschenden Korrelation (27) - nach Auflösen in geeigneten Lösungsmitteln in den hierbei gebildeten „Lösungsmittel-Käfigen“ verkürzt werden sollten.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Kristallisation gemischt gestapelter Donator/Akzeptor-Komplexe gelingt gezielt nach den bewährten Auswahlkriterien [1] gleicher Gerüstsymmetrie und vergleichbar großer π -Überlappungsflächen beider Komponenten. Wiederum [1] werden bei Komplexbildung innerhalb der Meßgenauigkeit keine signifikanten Strukturänderungen der Donator- und der Akzeptor-Moleküle beobachtet. Die formale Ladungstrennung $\{D^{\delta\oplus}A^{\delta\ominus}\}$ ist daher im Grundzustand auch der Komplexe $\{\text{Donator}\cdots 1,3,5\text{-Cyan/nitrobenzol}\}$ vernachlässigbar gering. Ihre langwelligen Ladungstransfer-Absorptionsbanden in Methylenchlorid-Lösung zeigen gegenüber den Einzelkomponenten nur um bis zu $8600\text{ cm}^{-1} \hat{=} 1\text{ eV}$ erniedrigte Anregungsenergien, welche sich sowohl mit den ersten vertikalen Ionisierungsenergien als auch angenähert mit dem Interplanar-Abstand $\{D\cdots A\}$ korrelieren lassen. Diese zusätzlichen Befunde werden mit semiempirischen Berechnungen ausgehend von den Struk-

turdaten und unter näherungsweise berücksichtigter Konfigurations-Wechselwirkung wie folgt diskutiert: Ein nennenswerter Ladungstransfer $\{D^{\oplus}A^{\ominus}\}$ erfolgt erst in den angeregten CT-Zuständen der Komplexe und ist von der Ionisierungsenergie des Donators sowie von seinem gegebenenfalls durch räumliche (Alkyl)Umhüllung behinderten π -Abstand zum Akzeptor abhängig.

Für Untersuchungen mit dem Ziel, den Ladungstransfer im Grundzustand von Donator/Akzeptor-Komplexen zu verstärken und durch Strukturänderungen nachzuweisen, lassen sich als weitere Möglichkeiten planen: die Verkürzung der π -Abstände $\{D\cdots A\}$ gemischt-gestapelter Komplexe durch Einbau in Wasserstoffbrücken-Netzwerke [3, 12] sowie durch Komplexbildung von Donator-Anionen mit Akzeptor-Kationen [12, 13] oder durch σ -Wechselwirkungen wie in Addukten von Halogenen an schwefelorganische Verbindungen [13]. Über die Ergebnisse dieser derzeit bearbeiteten Projekte wird nach deren Abschluß [13] berichtet.

Experimenteller Teil

Ausgangsprodukte: 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol wird durch Dehydratisierung von 5-Nitro-isophthalsäureamid gewonnen [20]. 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol und alle verwendeten Donator-Verbindungen sind Handelsprodukte mit > 99% Reinheit; ebenso die zu den Kristallisationsansätzen benutzten Lösungsmittel.

1:1-Komplex $\{\text{Hexamethylbenzol}\cdots 3,5\text{-Dicyan-1-nitrobenzol}\}$: 50 mg (0.29 mmol) Nitrodicyanbenzol werden mit 47 mg (0.29 mmol) Hexamethylbenzol in Essigsäureisopropylester unter Gelbfärbung gelöst. Bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels kristallisieren in 3 Wochen gelbe Nadeln. Die Kristalle können auch aus einem 1:1-Gemisch Methanol / Dichlorethylen gezüchtet werden.

Kristallstruktur {Hexamethylbenzol...3,5-Dicyan-1-nitrobenzol}: Kristallformat $0.58 \times 0.42 \times 0.36$ mm. $[\text{C}_{12}\text{H}_{18} \cdot \text{C}_8\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2]$ (MG = 335.41), $a = 1514.1$ (1), $b = 879.0$ (1), $c = 1432.8$ (1) pm, $\beta = 112.11$ (1)°, $V = 1766.68 \cdot 10^6$ pm³ (200 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.261$ g cm⁻³, monoklin, C2/c (Nr. 15), $Z = 4$, SIEMENS P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu = 0.08$ mm⁻¹, keine Absorptionskorrektur, 2220 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 2002 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.1585$) und 1553 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXL93) [43], 151 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/[(\sigma^2(F_0^2) + (0.1006 \cdot P)^2 + 1.11 P)$ ($P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$), $R1 = 0.0570$, GOOF = 1.023, Restelektronendichte: $0.27 / -0.18$ eÅ⁻³. Alle Zentren C, N und O anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96$ pm) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Hexamethylbenzol-Molekül, welches um ein Inversionszentrum angeordnet ist, sowie ein halbes 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol-Molekül, welches um eine zweizählige Drehachse angeordnet ist. Das 3,5-Dicyan-1-nitrobenzol entspricht dieser Symmetrie nur, wenn Nitro-N, C1 und C4 auf der zweizähligen Achse liegen. Das Molekül ist jedoch derart fehlgeordnet, daß die Nitrogruppe auf allen drei Substituentenpositionen vorliegt, wodurch Nitro- und Cyangruppen übereinander projiziert werden. Die Besetzungsfaktoren für die Nitrogruppe und die beiden Cyan-Einheiten wurden in ihrer Summe zu einer Nitro- und zwei Cyangruppen verfeinert, wobei eine statistische Besetzung mit 1/3 Nitro- und 2/3 Cyangruppe für jede der drei Substituentenpositionen errechnet wurde. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405020 angefordert werden.

1:1-Komplex {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: 50 mg (0.26 mmol) 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol werden mit 42 mg (0.26 mmol) Hexamethylbenzol in Essigsäureethylester gelöst. Bei langsamem Eindampfen der gelben Lösung kristallisieren in 3 Wochen hellgelbe Prismen.

Kristallstruktur {Hexamethylbenzol...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: Kristallformat $0.60 \times 0.40 \times 0.30$ mm. $[\text{C}_{12}\text{H}_{18} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]$ (MG = 355.39), $a = 1532.1$ (2), $b = 889.0$ (1), $c = 1428.2$ (2) pm, $\beta = 111.34$ (1)°, $V = 1811.8 \cdot 10^6$ pm³ (RT), $\rho_{\text{ber}} = 1.303$ g cm⁻³, monoklin, C2/c (Nr. 15), $Z = 4$, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu = 0.09$ mm⁻¹, auf Grund des kleinen Absorptionskoeffizienten wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet, 3274 gemes-

sene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$, davon 2647 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0127$) und 1576 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXL93) [43], 134 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/[(\sigma^2(F_0^2) + (0.1472 \cdot P)^2 + 0.47 P)$ ($P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$), $R1 = 0.0738$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.2619$ für alle Daten, GOOF = 1.048, Restelektronendichte: $0.35 / -0.21$ eÅ⁻³. Alle Zentren C und O anisotrop verfeinert; N isotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96$ pm) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Das 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Molekül ist um eine zweizählige kristallographische Drehachse, das Hexamethylbenzol-Molekül um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. Das 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol-Molekül ist in drei Orientierungen ungeordnet und wurde mit einem Splitmodell verfeinert. Die Cyangruppe und die beiden Nitrogruppen nehmen jeweils gleiche Positionen ein, das Stickstoffzentrum einer Nitrogruppe sowie das Kohlenstoffzentrum der Cyangruppe besetzen daher jeweils identische kristallographische Positionen. CSD-405019.

1:1-Komplex {Pyren...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: 50 mg (0.26 mmol) 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol und 52 mg (0.26 mmol) Pyren werden in einem 3:1-Gemisch Trichlorethylen / Ethylbenzol gelöst. Bei langsamem Eindampfen kristallisieren in 8 d orangefarbene Prismen.

Kristallstruktur {Pyren...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: Kristallformat $0.40 \times 0.50 \times 0.60$ mm. $[\text{C}_{16}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]$ (MG = 395.37), $a = 1089.3$ (1), $b = 1411.4$ (1), $c = 1249.0$ (1) pm, $\beta = 109.53$ (1)°, $V = 1809.8 \cdot 10^6$ (6) pm³ (200 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.451$ g cm⁻³, monoklin, P2₁/n (Nr. 14), $Z = 4$, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu = 0.10$ mm⁻¹, keine Absorptionskorrektur, 4092 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 3872 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0090$) und 3053 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXL93) [43], 285 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/[(\sigma^2(F_0^2) + (0.0503 \cdot P)^2 + 0.40 P)$ ($P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$), $R1 = 0.0332$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1003$ für alle Daten, GOOF = 1.031, Restelektronendichte: $0.21 / -0.16$ eÅ⁻³. Alle Zentren C, N und O anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96$ pm) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. CSD-405021.

2:1-Komplex {Anthracen ... (3,5-Dinitro-1-cyanbenzol)₂}: Kristallformat $0.54 \times 0.48 \times 0.46$ mm. $[\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]$ (MG = 564.47), $a = 704.9$ (1), $b = 716.2$ (1), $c = 2469.3$ (1) pm, $\beta = 90.29$ (1)°, $V = 1246.61 \cdot 10^6$ pm³

(150 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.516 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 2$, SIEMENS P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, 3175 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 53^\circ$, davon 2721 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0217$) und 2267 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC) [43], 198 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/(\sigma^2(F_0^2) + (0.0001 F^2))$, $R = 0.0399$, $R_w = 0.0422$, $R_g = 0.0501$, $\text{GOOF} = 2.2868$, Restelektronendichte: $0.27 / -0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Alle Zentren C, N und O wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffe geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96 \text{ pm}$) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. Das Anthracen-Molekül ist um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet. CSD-405022.

1:1-Komplex {N,N-Dimethylanilin ... 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: 50 mg (0.26 mmol) 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol und 15 ml (0.12 Mol, 450facher molarer Überschuß; $d = 0.956$) N,N-Dimethylanilin werden mit 90 ml Ethanol versetzt. Nach etwa 2 Monaten sind aus der roten Lösung große rote Platten kristallisiert, welche sich an Luft in einigen Wochen entfärben.

Kristallstruktur {N,N-Dimethylanilin...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: Kristallformat $0.20 \times 0.40 \times 0.50 \text{ mm}$. $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]$ (MG = 314.30), $a = 1014.4 (1)$, $b = 1033.5 (1)$, $c = 2977.7 (3) \text{ pm}$, $\beta = 96.45 (3)^\circ$, $V = 3102.01 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (220 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, 5555 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 2755 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0219$) und 2199 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC) [43], 219 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/(\sigma^2(F) + (0.0003 F^2))$, $R = 0.0442$, $R_w = 0.0446$, $R_g = 0.0504$, $\text{GOOF} = 1.7871$, Restelektronendichte: $0.22 / -0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Alle Zentren C, N und O wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96 \text{ pm}$) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. CSD-405023.

1:1-Komplex {1,3-Phenyldiamin...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: 50 mg (0.26 mmol) 3,5-Dinitro-1-cyanbenzol und 28 mg (0.26 mmol) 1,3-Phenyldiamin werden in Diethylether gelöst. Aus der entstehenden roten Lösung wachsen bei langsamem Abdampfen des Lösungsmittels innerhalb einiger Wochen durchscheinende rote Nadeln.

Kristallstruktur {1,3-Phenyldiamin...3,5-Dinitro-1-cyanbenzol}: Kristallformat $0.66 \times 0.54 \times 0.24 \text{ mm}$. $[\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]$ (MG = 301.26), $a = 987.8 (1)$,

$b = 1325.9 (1)$, $c = 1045.4 (1) \text{ pm}$, $\beta = 93.28 (1)^\circ$, $V = 1366.94 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (200 K), $\rho_{\text{ber}} = 1.464 \text{ g cm}^{-3}$, monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, SIEMENS P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu = 0.11 \text{ mm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur, 3437 gemessene Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, davon 3113 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0206$) und 2275 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS) [42], Strukturverfeinerung (SHELXTLPC) [43], 223 Parameter full matrix verfeinert, $w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2)$, $R = 0.0397$, $R_w = 0.0384$, $R_g = 0.0413$, $\text{GOOF} = 1.6441$, Restelektronendichte: $0.21 / -0.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Alle Zentren C, N und O wurden anisotrop verfeinert; an Stickstoff gebundene Wasserstoffe mit isotropen Temperaturfaktoren isotrop frei verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{C-H}} = 96 \text{ pm}$) und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert. CSD-405024.

UV/Vis-Spektrophotometrische Messungen werden auf einem mit einem Computer AT 80386/DX mit mathematischem Coprozessor gesteuertem Spektralphotometer Beckman DU 64 im Spektralbereich 11.000 - 50.000 cm^{-1} durchgeführt. Ein temperierbarer Küvettenhalter gewährleistet Temperaturkonstanz. Die Donator/Akzeptor-Komplexe werden in 10 mm-Suprasil-Quarzglas-Küvetten - falls die Extinktion der zusätzlichen Absorptionsbanden sehr gering ist, in 50 mm-Suprasil-Küvetten - nach Eintragen des jeweiligen Akzeptors in 10^{-1} - 10^{-2} molare Dichlormethan-Lösungen des Donators registriert. Die Spektren der Komplex-Komponenten werden unter gleichen Bedingungen in 10^{-3} - 10^{-4} molaren Dichlormethan-Lösungen aufgezeichnet. Alle Messungen werden bei 300 K durchgeführt.

Gaß-Kurven-Bandenanalysen werden mit dem Programm Origin 3.0 von MicroCal Software durchgeführt.

MNDO/CI-Berechnungen werden mit einem Programmpaket VAMP 4.50 (T. Clark, Universität Erlangen, modifiziert von Z. Havlas, Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag) auf einer Workstation IBM RISC 6000/320 durchgeführt. Die längstwelligsten Absorptionsmaxima werden ausgehend von den Daten aus den Kristallstruktur-Analysen durch Configuration Interaction C. I. = 8 und per Annäherung der Molekülebenen um 10, 20, 40 und 80 pm berechnet.

Dank

Die Untersuchungen werden von der A. Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert.

- [1] 88. Mitteilung; H. Bock, M. Sievert, H. Schödel, M. Kleine, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1521 (1996).
- [2] Teil der Diss. K. Ziemer, Universität Frankfurt 1995.
- [3] Vgl. Zusammenfassungen H. Bock, *Abh. Math.-Naturw. Klasse, Akad. Wiss. und Lit., Mainz* **1995/1** F. Steiner Verlag mbH, Stuttgart oder *Mol. Crystallogr. Liq. Crystallogr.* **240**, 155 (1994).
- [4] Vgl. z. B. B. R. Foster: *Organic Charge Transfer Complexes*, Academic Press, London (1969) oder G. Briegleb: *Elektronen-Donator/Akzeptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Berlin (1961).
- [5] G. R. Desiraju: *Crystal Engineering, Material Science Monographs* 54, Elsevier, Amsterdam (1989) und zit. Lit.
- [6] Vgl. z. B. E. K. Kim, T. M. Brockmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3091 (1993) und zit. Lit.
- [7] Vgl. z. B. L. Ebersson: *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, in *Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry*, Vol. 25, Springer-Verlag, Berlin (1987) und zit. Lit.
- [8] Vgl. z. B. W. Kaim, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **32**, 436 (1984) und zit. Lit.
- [9] H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz (Eds): *Structure Correlation*, Vol. 1 und 2, VCH-Verlag, Weinheim (1994) und zit. Lit.
- [10] H. Bock, C. Arad, C. Näther, Z. Havlas, I. Göbel, A. John, M. Kleine, *Helv. Chim. Acta* **78**, 866 (1995).
- [11] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, *Helv. Chim. Acta* **79**, 92 (1996).
- [12] H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **129**, im Druck (1996).
- [13] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Holl, M. Kleine, V. Krenzel, C. Näther, N. Nagel, A. Rauschenbach, H. Schödel, A. Seibel, W. Seitz, M. Sievert, K. Ziemer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] Vgl. H. Bock, *Angew. Chem.* **89**, 931 (1977) oder **101**, 1659 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977) oder **28**, 1627 (1989) sowie zit. Lit.
- [15] Vgl. H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978) sowie zit. Lit.
- [16] Cambridge Structural Database, (Version 5.08), Suche mit Programm von F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Automation News* **31**, 8 (1993).
- [17] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim (1962).
- [18] D. S. Reddy, B. S. Goud, K. Panneerselvam, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 663.
- [19] B. D. Santarsiero, M. J. Bronikowski, S. O. Samson, *A. C. A. (Winter)* **13**, 55 (1985) sowie zit. Lit.
- [20] M. Colapietro, A. Domenicano, C. Marciante, G. Portalone, *Eur. Crystallogr. Meeting* **9**, 269, (1985).
- [21] Vgl. hierzu R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 600 (1950).
- [22] Y. Kai, F. Hama, N. Yasuoka, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1263 (1978) sowie zit. Lit.
- [23] C. K. Prout, T. Morley, I. J. Tickle, J. D. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 523 (1973).
- [24] F.H. Herbstein, M. Katory, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31**, 60 (1975) sowie zit. Lit.
- [25] J. C. Barnes, J. A. Chudek, R. Foster, F. Jarrett, F. Mackie, J. Paton, D. R. Twisleton, *Tetrahedron* **40**, 1595 (1984).
- [26] Shomaker, Trueblood, *Acta Crystallogr. Sect. B* **24**, 63 (1968).
- [27] D. E. Zacharias, *Acta Crystallogr. Sect. C* **49**, 1082 (1993) sowie zit. Lit.
- [28] D. E. Zacharias, K. Prout, C. B. Myers, J. P. Glusker, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 97 (1991).
- [29] I. Bar, J. Bernstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3438 (1978) sowie zit. Lit.
- [30] F. H. Herbstein, M. Kapon, G. M. Reisner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **42**, 181 (1986) u. zit. Lit.
- [31] F. H. Herbstein, M. Kaftory, *Acta Crystallogr. B* **31**, 60 (1975) sowie zit. Lit.
- [32] C. P. Brock, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46**, 795 (1990).
- [33] F. Iwasaki, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 659 (1970).
- [34] Y. Ohashi, H. Iwasaki, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1789 (1967).
- [35] Y. Ohashi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 2863 (1973).
- [36] H. Tsuchiya, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 659 (1973).
- [37] Kui Xu, D.M. Ho, R. A. Pascal Junior, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 105 (1994) sowie zit. Lit.
- [38] M. s. K. Dhurjati, J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1702 (1991).
- [39] H.-H. Perkampus, I. Sandeman: *UV-Atlas of Organic Compounds Vol. I-V*, Verlag Chemie, Weinheim (1966).
- [40] H. Bock, W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978) sowie zit. Lit.
- [41] Vgl. z. B. P. Hobza, H. L. Selzle, W. Schlag, *J. Amer. Chem. Soc.* **116**, 3500 (1994) sowie zit. Lit.
- [42] G. M. Sheldrick: SHELXS-86, Program for the solution of crystal structures, Univ. Göttingen, Germany (1986).
- [43] G. M. Sheldrick: SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures, Univ. Göttingen, Germany (1993).