

Donor/Akzeptor-Komplexe aus 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol und 1,2,3,4,5,6-Hexacyanobenzol

Donor/Acceptor Complexes from 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzene with 1,2,3,4,5,6-Hexacyanobenzene

H. J. Keller*, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr, A. K. Kilic

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

D. Schweitzer

Max-Planck-Institut für Med. Forschung, AG: Molekülkristalle,
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Z. Naturforsch. **44b**, 327–332 (1989); eingegangen am 9. September/21. November 1988

Magnetism, Highly Symmetrical Donor Acceptor Complexes

Reaction of 1,3,5-tris(dimethylamino)benzene (TDMAB) with 1,2,3,4,5,6-hexacyanobenzene (HCNB) in acetonitrile solution gives – depending on the crystallization method – two different products: dark needles of a 1:1 (**1**) and black compact crystals with a metallic lustre of a 2:1 (**2**) charge transfer complex. **2** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$, $Z = 1$, $a = 9.9489(22)$, $b = 10.0555(21)$, $c = 10.1418(20)$ Å, $\alpha = 115.006(16)^\circ$, $\beta = 102.820(17)^\circ$, $\gamma = 93.647(18)^\circ$, $V = 882.3$ Å³, $d_c = 1.2$ g cm⁻³, measured at room temperature, $R = 0.053$ for 2670 observed independent reflections and 301 parameters. The structure contains isolated “trimers” of one HCNB acceptor which is “pancaked” by two TDMAB neighbors. The arrangement of these trimers in the lattice results in alternating HCNB and TDMAB sheets. The solid is diamagnetic.

1 could not be obtained in crystals suitable for a single crystal X-ray investigation. Its paramagnetism which is observed immediately after preparation disappears in the course of several days.

Einleitung

Wie kürzlich berichtet, sind wir auf der Suche nach „organischen“ Ferromagneten [1]. Als Zielsubstanzen haben wir kristallisierte Radikal-Ionen mit bahntarteten Grundzuständen ausgewählt, die nach verschiedenen Modellvorstellungen zur Herstellung „organischer Ferromagnete“ besonders erfolgversprechend sein sollten [2]. Über zwei Reaktionsprodukte eines Donors mit D_{3h} -Symmetrie (1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol, TDMAB) mit einem hochsymmetrischen Akzeptor (1,2,3,4,5,6-Hexacyanobenzol, HCNB, D_{6h} -Symmetrie) wird im folgenden berichtet.

Experimentelles

Präparation

Der Donor TDMAB wurde nach den bekannten Verfahren [3, 4] erhalten. HCNB wurde ebenfalls nach früher veröffentlichten Vorschriften [5, 6] synthetisiert. Beide Substanzen wurden analysenrein eingesetzt.

1:1-Komplex (**1**)

Ansatz: 68,4 mg (0,3 mmol) HCNB,
60 mg (0,29 mmol) TDMAB.

Die beiden Festkörper werden in zwei verschiedene Schenkel einer H-Zelle gegeben und mit Acetonitril unter Argon überschichtet. Nach zwei Tagen haben sich im oberen Teil der Zelle lange, nadelförmige, violettschwarze, metallisch glänzende, sehr dünne Kristalle gebildet. $F_p = 207\text{--}217^\circ\text{C}$ (Zers.).

Analyse berechnet für die Zusammensetzung (TDMAB)(HCNB), $C_{24}H_{21}N_9$, $M_r = 435,49$ g/mol.

Ber. C 66,19 H 4,86 N 28,95,
Gef. C 65,92 H 4,84 N 28,72.

2:1-Komplex (**2**)

Ansatz: 50 mg (0,22 mmol) Hexacyanobenzol,
HCNB,
46 mg (0,22 mmol) 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol, TDMAB.

HCNB und TDMAB werden jeweils in 30 ml Acetonitril in der Wärme gelöst und warm zusammengegeben. Man läßt bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen. Nach mehreren Tagen fallen dunkle Kristalle aus. F_p 194 °C.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Keller.

Analyse berechnet für die Zusammensetzung (TDMAB)₂HCNB, C₃₆H₄₂N₁₂, M_r = 642,82 g/mol.

Ber. C 67,27 H 6,59 N 26,15,

Gef. C 67,40 H 6,54 N 26,39.

Kristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse von **2** wurde ein schwarzer, metallisch glänzender Einkristall mit den Abmessungen 0,85×0,4×0,6 mm ausgewählt.

Um die Kristallgüte und die groben Zelldaten zu bestimmen, wurden zunächst Weissenbergaufnahmen angefertigt. Die eigentliche Elementarzellenbestimmung sowie die anschließende Messung wurden bei Raumtemperatur auf einem Syntex-R3-Diffraktometer der Firma Nicolet mit MoK α -Strahlung (Graphitmonochromator) durchgeführt. Die $\theta/2\theta$ -Messung ($3^\circ < 2\theta < 60^\circ$) lieferte 2983 Reflexe. Für die empirische Absorptionskorrektur wurden 7 Reflexe mit $4,8^\circ < 2\theta < 21,1^\circ$ ausgewählt und ψ -scans durchgeführt ($\mu = 0,71 \text{ cm}^{-1}$).

Die Struktur wurde zunächst in der Raumgruppe P1 azentrisch mit direkten Methoden gelöst, ließ sich aber zentrisch in P $\bar{1}$ mit einem Inversionszentrum auf 0 0 0 (Ringmitte im HCNB) verfeinern. Alle Atomlagen, auch die der Wasserstoffatome, konnten durch Differenzfouriersynthesen bestimmt werden. Verfeinert wurden alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (block-matrix least squares) mit einer Gewichtung von $w = 1/\sigma^2(F)$.

Abschließend konnten mit 301 LS-Parametern folgende R-Werte erhalten werden: $R = 0,053$, $R_w = 0,051$.

Alle Berechnungen wurden auf einem Eclipse-Computer der Firma Data General mit Streufaktoren (einschließlich anomaler Dispersion) aus den International Tables for X-Ray Crystallography [7] mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXTL [8] durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. I sind die Atomkoordinaten der Verbindung **2**, in Tab. II die Bindungsabstände und in Tab. III die Bindungswinkel in den beiden Molekülen dieser Verbindung aufgelistet. Tab. IV gibt einen Überblick über die kristallographischen Daten. Abb. 1 ist eine Stereoprojektion der Elementarzelle. Abb. 2 zeigt eines der „Trimeren“ des Gitters mit der Numerierung der einzelnen Atome. In der Projektion parallel zu den Molekülebenen eines „Tri-

meren“ (Abb. 3) sind die interplanaren Abstände und Winkel eingezeichnet. In dieser Darstellung ist die leichte Abwinkelung einer der Dimethylamino-Gruppen zu erkennen.

Bindungsabstände und Bindungswinkel im HCNB-Akzeptor entsprechen bis ins Detail den Daten, die am reinen HCNB gefunden wurden [9, 10].

Tab. I. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **2**.

Atom	x	y	z	U
C(1)	− 1182(2)	372(2)	− 690(2)	49(1)*
C(2)	60(2)	492(2)	− 1078(2)	50(1)*
C(3)	1252(2)	118(2)	− 385(2)	50(1)*
C(7)	− 2381(2)	810(2)	− 1382(2)	61(1)*
C(8)	125(2)	1057(2)	− 2145(2)	66(1)*
C(9)	2532(2)	237(2)	− 789(2)	66(1)*
C(13)	− 12821(2)	− 2626(2)	− 4124(2)	51(1)*
C(14)	− 13280(2)	− 3085(2)	− 3155(2)	59(1)*
C(15)	− 12382(2)	− 3564(2)	− 2255(2)	58(1)*
C(16)	− 11006(2)	− 3566(2)	− 2313(2)	58(1)*
C(17)	9489(2)	− 3070(2)	− 3231(2)	52(1)*
C(18)	8580(2)	− 2599(2)	− 4132(2)	51(1)*
C(19)	− 3279(2)	− 1694(3)	− 6018(2)	82(1)*
C(20)	− 5181(2)	− 2198(4)	− 5000(3)	79(1)*
C(21)	− 4315(3)	− 4074(4)	− 1283(4)	110(2)*
C(22)	− 2099(4)	− 4850(4)	− 656(5)	115(2)*
C(23)	− 8200(3)	− 3730(3)	− 2544(3)	95(2)*
C(24)	− 8627(2)	− 2710(3)	− 4309(3)	91(1)*
N(1)	− 3293(2)	1217(2)	− 1901(2)	90(1)*
N(2)	166(2)	1546(2)	− 2964(2)	100(1)*
N(3)	3532(2)	311(2)	− 1131(2)	101(1)*
N(7)	6262(1)	− 2213(2)	− 5057(2)	69(1)*
N(8)	− 2851(2)	− 3986(3)	− 1274(3)	89(1)*
N(9)	10891(2)	− 2982(2)	− 3197(2)	74(1)*

Der isotrope Temperaturfaktor U ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U-Tensors definiert.

Tab. II. Bindungslängen (Å) in **2**.

C(1)–C(2)	1,390(3)	C(1)–C(7)	1,438(3)
C(1)–C(3a)	1,385(3)	C(2)–C(3)	1,398(3)
C(2)–C(8)	1,429(4)	C(3)–C(9)	1,434(3)
C(3)–C(1a)	1,385(3)	C(7)–N(1)	1,134(3)
C(8)–N(2)	1,136(4)	C(9)–N(3)	1,132(3)
C(13)–C(14)	1,394(4)	C(13)–C(18a)	1,395(3)
C(13)–N(7a)	1,377(3)	C(14)–C(15)	1,389(3)
C(15)–C(16)	1,383(3)	C(15)–N(8a)	1,387(4)
C(16)–C(17a)	1,386(3)	C(17)–C(18)	1,389(3)
C(17)–N(9)	1,384(3)	C(17)–C(16a)	1,386(3)
C(18)–C(13a)	1,395(3)	C(19)–N(7b)	1,425(4)
C(20)–N(7b)	1,451(3)	C(21)–N(8)	1,452(4)
C(22)–N(8)	1,429(6)	C(23)–N(9a)	1,436(4)
C(24)–N(9a)	1,435(4)	N(7)–C(13a)	1,377(3)
N(7)–C(19a)	1,425(4)	N(7)–C(20a)	1,451(3)
N(8)–C(15a)	1,387(4)	N(9)–C(23a)	1,436(4)
N(9)–C(24a)	1,435(4)		

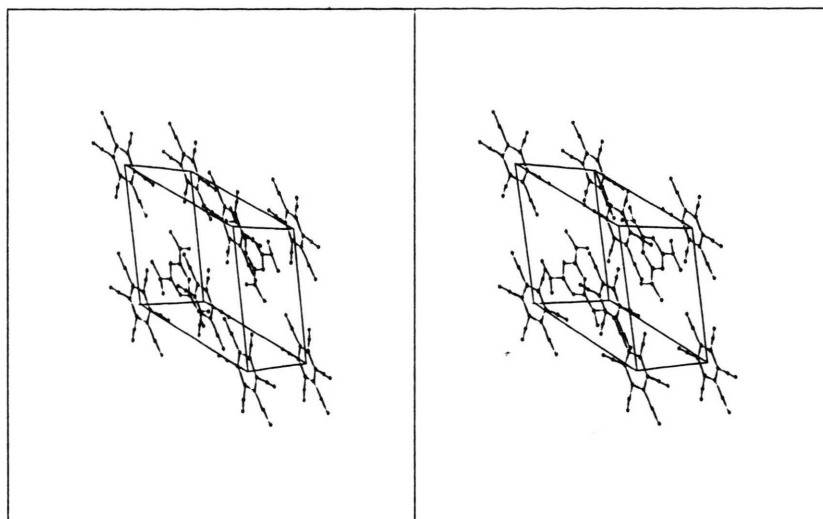


Abb. 1. Stereoprojektion einer Elementarzelle von **2**.

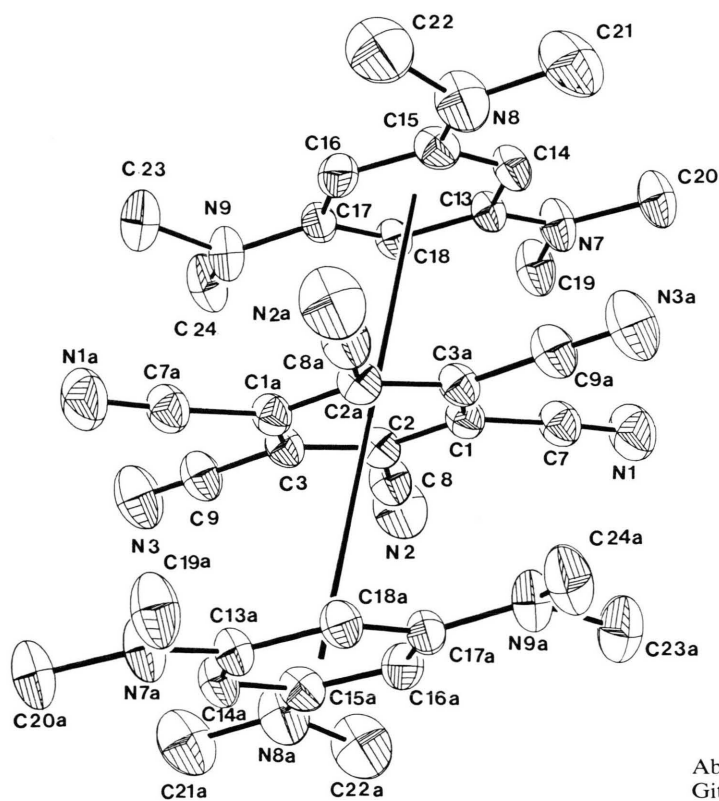


Abb. 2. Darstellung eines isolierten „Trimeren“ des Gitters mit Atomnumerierung.

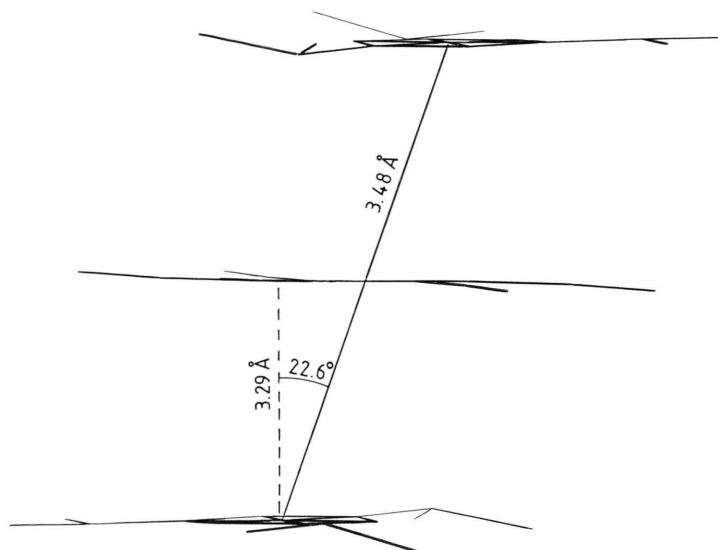


Abb. 3. Ein „Trimeres“ parallel zu den Molekülebenen projiziert, mit interplanaren Abständen und Winkeln.

Die C–N-Abstände in **2** sind sogar noch etwas kürzer als im reinen HCNB. Da man erwarten sollte, daß sich bei einer – wenn auch nur geringfügigen – Ladungsübertragung dieser Abstand vergrößern sollte, deuten bereits die röntgenographischen Daten an, daß höchstens eine äußerst minimale Ladungsübertragung im Grundzustand im Kristallgitter stattfindet. Dieser Befund wird bestätigt durch einen Vergleich der TDMAB-Daten in **2** und im Donor-Akzeptor-Komplex mit 1,3,5-Tricyanobenzol [1]. In letzterem findet sicher nur ein sehr schwacher „Charge Transfer“ statt. Die Abstände und Bindungswinkel innerhalb vom TDMAB sind in diesen

beiden Festkörpern sehr ähnlich. **2** ist diamagnetisch.

Bei dieser schwachen Ladungsübertragung überrascht allerdings der relativ kurze Abstand zwischen den Molekülen innerhalb eines „Trimeren“. Wie in Abb. 4 angedeutet ist, beträgt die Entfernung entlang der Verbindungsline der Molekülzentren nur 3,48 Å, was einem intermolekularen Abstand von nur 3,29 Å entspricht.

Somit hat sich auch in der Kombination mit dem relativ guten Donor TDMAB HCNB als sehr schwacher Akzeptor erwiesen. Dies stimmt mit früheren Befunden einer polnischen Arbeitsgruppe überein,

C(2)–C(1)–C(7)	119,1(2)	C(2)–C(1)–C(3a)	120,6(2)
C(7)–C(1)–C(3a)	120,3(2)	C(1)–C(2)–C(3)	120,1(2)
C(1)–C(2)–C(8)	119,6(2)	C(3)–C(2)–C(8)	120,2(2)
C(2)–C(3)–C(9)	120,1(2)	C(2)–C(3)–C(1a)	119,3(2)
C(9)–C(3)–C(1a)	120,6(2)	C(1)–C(7)–N(1)	177,0(2)
C(2)–C(8)–N(2)	177,9(2)	C(3)–C(9)–N(3)	178,9(2)
C(14)–C(13)–C(18a)	118,7(2)	C(14)–C(13)–N(7a)	120,4(2)
C(18a)–C(13)–N(7a)	120,9(2)	C(13)–C(14)–C(15)	121,1(2)
C(14)–C(15)–C(16)	119,1(2)	C(14)–C(15)–N(8a)	120,2(2)
C(16)–C(15)–N(8a)	120,6(2)	C(15)–C(16)–C(17a)	121,0(2)
C(18)–C(17)–N(9)	120,3(2)	C(18)–C(17)–C(16a)	119,4(2)
N(9)–C(17)–C(16a)	120,2(2)	C(17)–C(18)–C(13a)	120,7(2)
C(13a)–N(7)–C(19a)	121,3(2)	C(13a)–N(7)–C(20a)	120,2(2)
C(19a)–N(7)–C(20a)	118,3(2)	C(21)–N(8)–C(22)	114,8(3)
C(21)–N(8)–C(15a)	120,5(3)	C(22)–N(8)–C(15a)	120,8(3)
C(17)–N(9)–C(23a)	122,0(3)	C(17)–N(9)–C(24a)	120,6(2)
C(23a)–N(9)–C(24a)	112,6(2)		

Tab. III. Bindungswinkel (°) in **2**.

Tab. IV. Kristallographische Daten von **2**.

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Z	1
Achslängen (Å)	
<i>a</i>	9,9489(22)
<i>b</i>	10,0555(21)
<i>c</i>	10,1418(20)
Winkel (°)	
α	115,006(16)
β	102,820(17)
γ	93,647(18)
Volumen (Å ³)	882,3
μ (cm ⁻¹)	0,71
<i>M_r</i> (g)	642,8
<i>d</i> calc (g/cm ³)	1,2
Art der Messung	$\theta/2\theta$
2θ max (°)	60
Zahl der Reflexe	
gemessen	2983
beobachtet	2670
($I > 2\sigma(I)$)	
<i>R_{int}</i>	0,0205
Zahl der LS-Parameter	301
<i>R</i>	0,053
<i>R_w</i>	0,051

die viele HCNB-Komplexe mit den verschiedensten Donoren synthetisiert und analytisch sowie spektroskopisch untersucht hatten [11–13].

Um die Akzeptorfähigkeiten von HCNB *in Lösung* besser mit anderen bekannten Akzeptoren vergleichen zu können, haben wir ein Cyclovoltammogramm (CV) dieser Verbindung in einem 1:1-Propylencarbonat/Dimethoxyethan-Gemisch mit Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat als Leitsalz gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode aufgenommen. Es ist in Abb. 4 dargestellt. Das Reduktionspotential liegt bei $-0,05$ V gegenüber der Ag/AgCl-Elektrode und somit etwa bei $0,17$ V gegenüber einer Normalwasserstoff-Elektrode. Mit diesem Redoxpotential wäre HCNB bezüglich seiner Akzeptoreigenschaften etwa wie Chloranil einzustufen. Da aus dem CV nur schwer zu erkennen ist, ob HCNB in einem zweiten Schritt ein weiteres Elektron reversibel binden kann, haben wir zusätzlich ein Polarogramm aufgenommen. Aus ihm ist ein Zweielektronen-Redoxprozeß klar zu erkennen. Das zweite Reduktionspotential liegt bei $-0,457$ V gegenüber Ag/AgCl, also

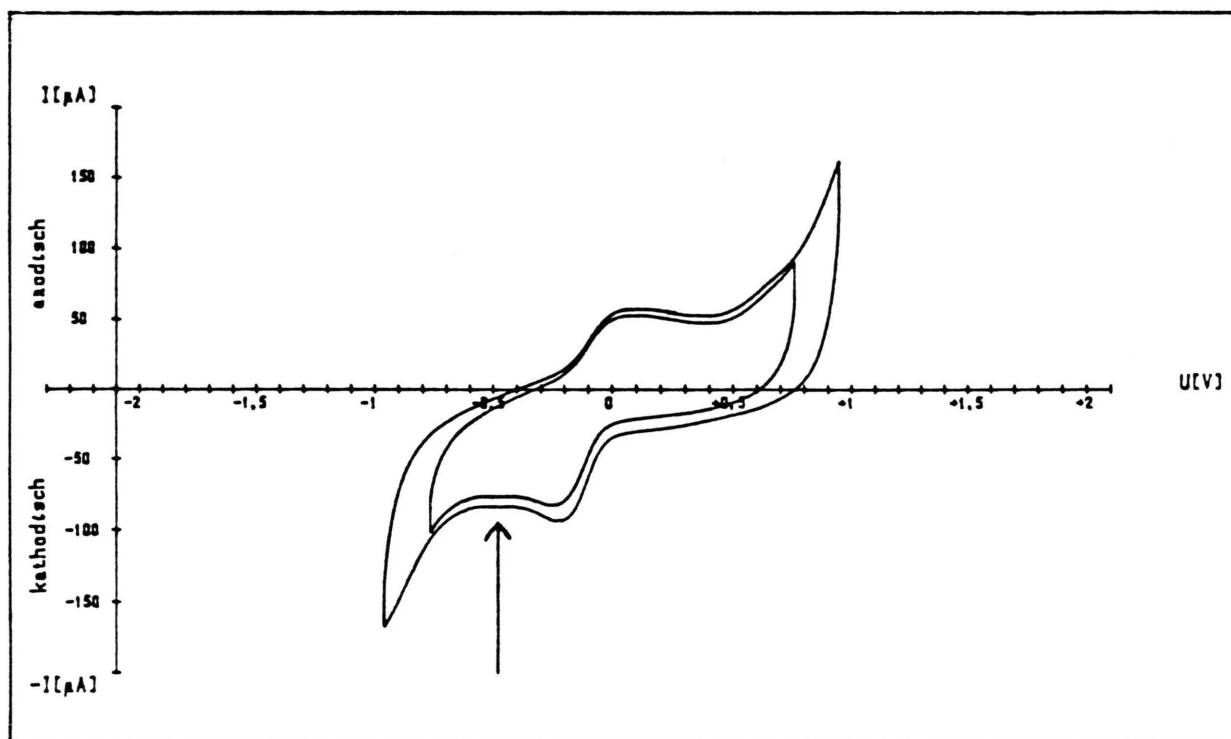


Abb. 4. Cyclovoltammogramm des HCNB, aufgenommen in Propylencarbonat/Dimethoxyethan (1:1) gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode. Das Potential des aus dem Polarogramm *klar* erkennbaren zweiten Reduktionsschrittes ist mit einem Pfeil gekennzeichnet.

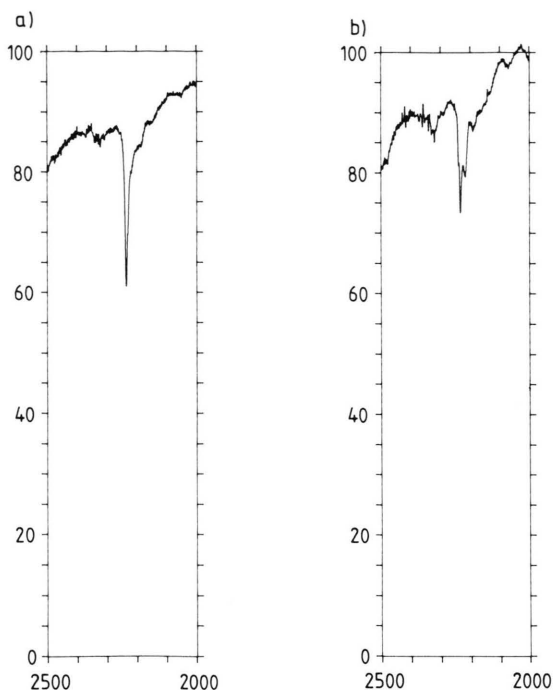


Abb. 5. CN-Valenzfrequenzen im IR-Spektrum a) der Verbindung **1** bzw. b) der Verbindung **2**.

−0,23 V gegenüber der Wasserstoffelektrode. Dieser Wert ist mit einem Pfeil in Abb. 4 markiert.

Es hat sich also gezeigt, daß HCNB in Verbindung mit TDMAB als Akzeptor zu schwach ist, um eine ausreichende Spinkonzentration für kollektive magnetische Effekte zu erreichen. Darüber hinaus ist die molekulare HCNB-Symmetrie im Gitter von **2** erniedrigt. Dieser Nachteil entfällt bei Verbindung **1**. Wie die IR-Spektren, vor allem die C–N-Valenzschwingungen zeigen (Abb. 5), ist HCNB in **1** wesentlich symmetrischer lokalisiert. Die entsprechenden Bande ist nur in **2**, nicht aber in **1** aufgespalten. Leider konnten von dieser Substanz bisher keine für röntgenographische Untersuchungen ausreichenden Kristalle präpariert werden. Der Festkörper fällt in sehr dünnen, büschelig wachsenden, haarfeinen, langen Nadeln an. **2** ist kurz nach der Präparation paramagnetisch (Magnetische Waage). Nach einigen Tagen wird jedoch nur noch diamagnetisches Verhalten beobachtet.

- [1] H. J. Keller, R. Niebl, G. Renner, D. von der Ruhr und D. Schweitzer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 265 (1988).
- [2] a) J. S. Miller, A. J. Epstein und W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **88**, 201 (1988);
b) T. J. LePage und R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 6412 (1987) und in diesen beiden Referaten zitierte Literatur.
- [3] R. Niess, Dissertation, Universität Stuttgart (1967).
- [4] F. Effenberger und R. Niess, *Chem. Ber.* **101**, 3787 (1968).
- [5] K. Friedrich, Dissertation, Universität Freiburg (1963).
- [6] K. Wallenfels und K. Friedrich, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1223.
- [7] International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. **IV**, Kynoch Press, Birmingham (1974). (Present distributor: D. Reidel, Dordrecht.)
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. Göttingen, FRG (1983).
- [9] U. Drück und A. Kutoglu, *Acta Crystallogr.* **C39**, 638 (1983).
- [10] U. Drück und A. Kutoglu, *Z. Kristallogr.* **166**, 233 (1984).
- [11] A. Sucharda-Sobczyk, L. Syper und L. Sobczyk, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **71**, 1994 (1975).
- [12] A. Sucharda-Sobczyk und L. Syper, *Roczniki Chemii* **49**, 749 (1975).
- [13] L. Syper und A. Sucharda-Sobczyk, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **23**, 563 (1975).