

10 Photochrome und nicht photochrome *para*-substituierte 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene

Die bisher gewählten Bisimine^[17-20] aus *para*-substituierten Benzaldehyden und Ethylendiamin, welche zwischen den Stickstoffatomen kein durchgehend konjugiertes π -System besitzen, wurden nicht nur gegen Phenazin, sondern auch gegen 1,4-diarylsubstituierte 1,4-Diaza-1,3-butadiene ausgetauscht. Die aus Glyoxal und *para*-substituierten Anilinderivaten entstandenen 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene sind vollständig konjugiert (Abb. 10.1).

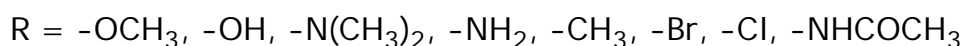
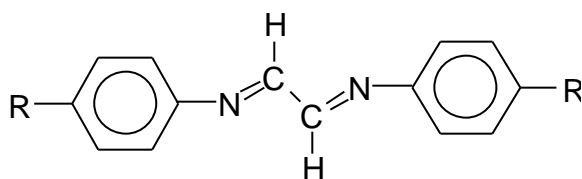


Abb. 10.1: Dargestellte *para*-substituierte 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene.

Interessanterweise sind nur die kristallinen methoxy-, hydroxy- und halogensubstituierten Diazabutadiene photochrom, während die *N,N'*-dimethylamino-, amino-, methyl- und acetylaminosubstituierten es nicht sind. In Lösung wird diese Eigenschaft nicht beobachtet. Um zu klären, ob das Auftreten der Photochromie eine supramolekulare Eigenschaft ist, die mit der Kristallstruktur korreliert werden kann, wurden die Strukturen einiger Verbindungen untersucht.

Die Raumgruppe in der 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien kristallisiert ist $P2_1/c$. Wie erwartet liegt das Molekül in der *antiperiplanaren* *E,E*-Konfiguration vor. Es ist nicht planar, sondern spannt zwischen den coplanaren Phenylgruppen und der mittleren Diazabutadieneinheit einen Diederwinkel von $\pm 28.1^\circ$ auf (Abb. 10.1). Die Methoxygruppen liegen mit einem Diederwinkel von $\pm 4.5^\circ$ in der Ebene der Phenylringe. Diese Konformation wird mit einem Diederwinkel von $\pm 27^\circ$ auch für die Gasphase berechnet (B3LYP/6-31G*), so daß Packungseffekte hier keine konformativen Einflüsse ausüben sollten. Der H...H-Abstand zwischen einem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom der Imingruppe und dem nächsten eines Phenylrings beträgt nur 216.4 pm. Bei einer Planarisierung des Moleküls würde der Abstand auf etwa 190 pm abnehmen, wenn der Winkel am quartären Kohlenstoffatom des Phenylrings bei etwa 120° bliebe. Der van-der-Waals-Abstand von Wasserstoffatomen liegt bei 240 pm.^[56]

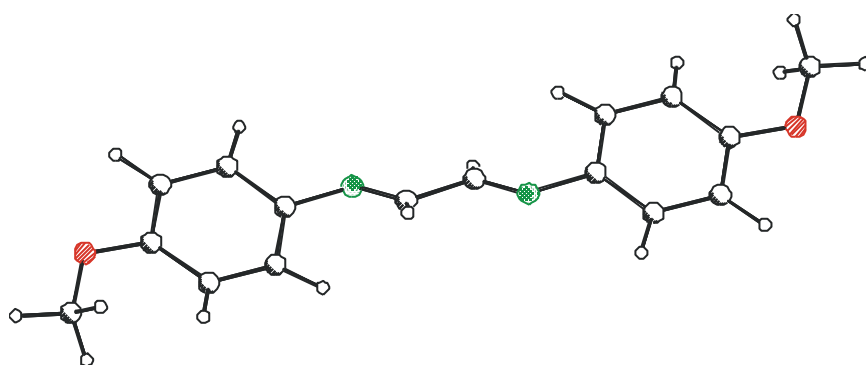


Abb. 10.1: Molekülstruktur des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens.

Die Bindungen der 1,4-Diazabutadieneinheit haben charakteristische Doppel- und Einfachbindungsängen ($d = 143.9 \text{ pm}$ ($C_{ar}-N_{sp^2}$), $d = 126.2 \text{ pm}$ ($N_{sp^2}=C_{sp^2}$), $d = 146.5 \text{ pm}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$)).

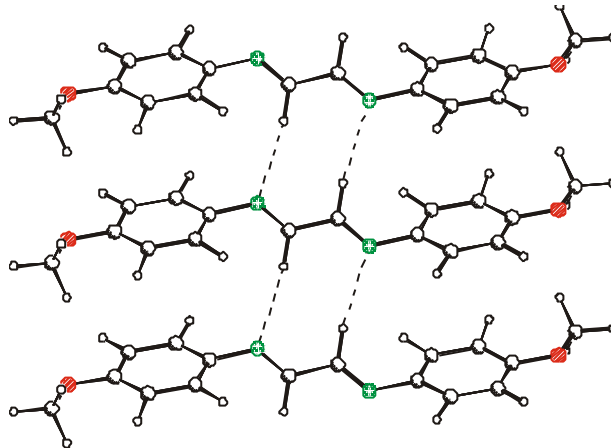


Abb. 10.2: Ansicht der über $C_{sp^2}-H \cdots N_{sp^2}$ -Brücken verknüpften Molekülstapel in der Struktur des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens.

Alle Abstände identischer Atome zwischen benachbarten Molekülen innerhalb der $C_{sp^2}-H \cdots N$ -verbrückten Stapel betragen 415.9 pm , d.h. die Moleküle sind coplanar angeordnet (Abb. 10.2). Erheblich kleiner sind die Abstände zwischen den Molekülebenen der *offset face-to-face* angeordneten Phenylringe, sie betragen 354.8 pm . An jedem Molekül wirken zwischen den 1,4-Diaza-1,3-butadieneinheiten vier schwache $C_{sp^2}-H \cdots N$ -Brücken. Der $C_{sp^2}-H \cdots N_{sp^2}$ -Abstand ist mit 258.8 pm deutlich kürzer als der mit 275 pm angegebene $H \cdots N$ -van-der-Waals-Abstand^[56]

($d_{C \cdots N} = 353.1 \text{ pm}$, $\theta = 145.5^\circ$). Da auch für die Gasphase ein Diederwinkel von

$\pm 27^\circ$ berechnet wurde, scheinen die an jedem Molekül vierfach auftretenden

C_{sp^2} -H...N-Brücken die Auslenkung der 1,4-Diaza-1,3-butadieneinheit aus der coplanaren Anordnung der Phenylringe nicht zu beeinflussen.

Die Molekülstapel bilden entlang der c-Achse ein Fischgrätenmuster, wobei die Phenylringe benachbarter Stapel in einem Winkel von 60.6° zueinander stehen. Zwischen den Methoxygruppen angrenzender Molekülstapel werden schwache C_{sp^3} -H...O-C-Kontakte ausgebildet ($d_{H...O} = 268.0 \text{ pm}$, $\alpha = 127.2^\circ$).

Das gleichfalls in der *antiperiplanaren* *E,E*-Konfiguration vorliegende 1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abb. 10.3). Der Diederwinkel zwischen den coplanaren Phenylgruppen und der 1,4-Diaza-1,3-butadieneinheit ist mit $\pm 34.5^\circ$ größer als in der methoxysubstituierten Verbindung.

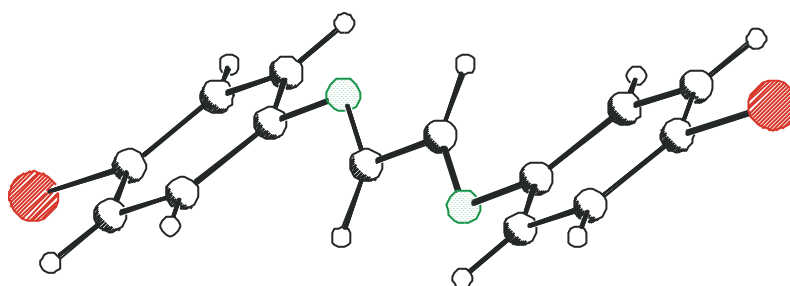


Abb. 10.3: Struktur des 1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens.

Die Bindungen der Diazabutadieneinheit haben charakteristische Werte der entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen ($d = 141.9 \text{ pm}$ (C_{ar} - N_{sp^2}), $d = 126.3 \text{ pm}$ (N_{sp^2} = C_{sp^2}), $d = 145.6 \text{ pm}$ (C_{sp^2} - C_{sp^2})).

Der Kristall wird aus C_{sp^2} -H...N-verbrückten Molekülstapeln aufgebaut, in denen die π -Systeme *offset face-to-face* angeordnet sind (Abb. 10.4.a). Zwischen identischen Atomen benachbarter Moleküle ist der Abstand zwar 413.8 pm, doch der der coplanaren Ebenen der Phenylringe beträgt 358.6 pm. An jedem Molekül sind wieder vier 261.7 pm lange C_{sp^2} -H...N-Brücken ausgebildet ($\mathbf{q} = 133.6^\circ$).

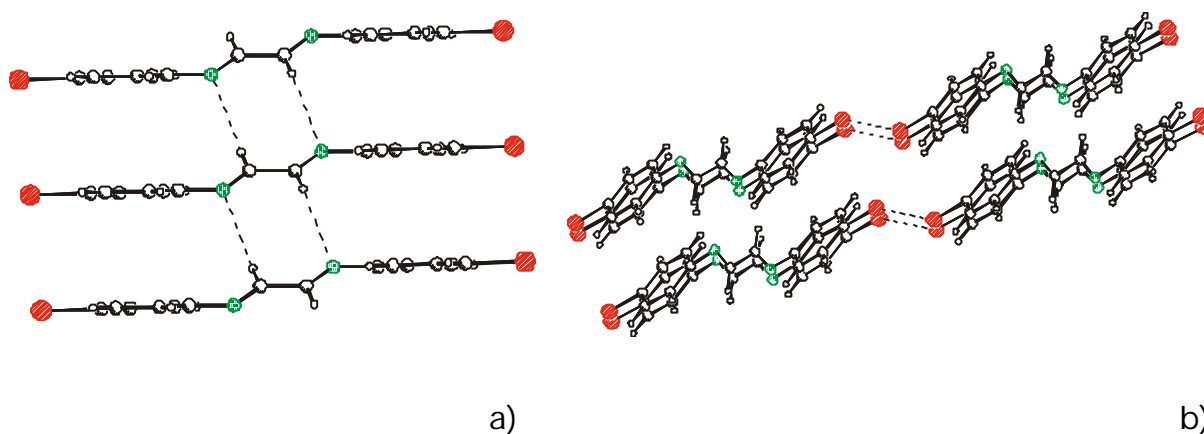


Abb. 10.4: Ausschnitte aus der Struktur des 1,4-Bis-(4-bromphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: a) C_{sp^2} -H...N-Brücken zwischen den Molekülen in den Stapeln, b) Br...Br-Kontakte zwischen den Molekülstapeln.

Der intermolekulare Br...Br-Abstand zwischen den Stapeln ist mit 355.7 pm unterhalb des van-der-Waals-Kontaktes, der mit 370 pm angegeben wird (Abb. 10.4.b).^[56]

Das 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien bildet aus *iso*-Propanol kleine, gelbe Prismen. Die Verbindung kristallisiert zwar in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$, doch das Molekül selbst ist nicht

zentrosymmetrisch. In Abbildung 10.5 ist die Molekülstruktur dargestellt und anders als bisher ist die zentrale Diazabutadieneinheit nicht mehr völlig planar, sondern bildet einen Diederwinkel von 6.9° . Die Konfiguration des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens ist noch *E,E* doch die Phenylringe sind nicht mehr coplanar, sondern stehen in einem Winkel von 56.6° zueinander. Auch die Diederwinkel zwischen den Phenylgruppen und der mittleren Diazabutadieneinheit sind mit 24.9° und 26.7° nicht mehr gleich. Die Bindungen der 1,4-Diaza-1,3-butadieneinheit haben typische Werte der entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen ($d = 141.6 \text{ pm}$ ($C_{ar}-N_{sp^2}$), $d = 126.5 \text{ pm}$ ($N_{sp^2}=C_{sp^2}$), $d = 145.6 \text{ pm}$ ($C_{sp^2}-C_{sp^2}$)).

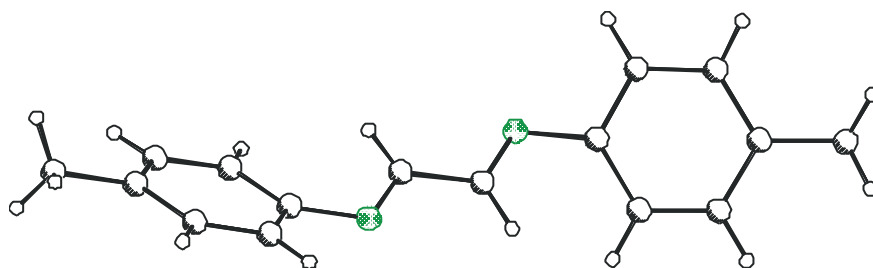


Abb. 10.5: Molekülstruktur des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens.

Obwohl die Methylgruppe und das Bromatom isosterisch sind (CH_3 : 200 pm ; Br : 185 pm), wird hier eine ganz andere Kristallstruktur verwirklicht.^[56a] Bedingt durch das Inversionszentrum zwischen den Molekülen stehen die übereinanderliegenden Phenylringe benachbarter Moleküle in den Stapeln ebenfalls im Winkel von 56.6° in der sogenannten *edge-to-face*-Anordnung zueinander (Abb. 10.6/7). Die intermolekularen Abstände zwischen den

Diazabutadieneinheiten sind für attraktive $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen zu groß ($d_{C\cdots C} = 510.4 \text{ pm}$, $d_{N\cdots N} = 499.5 \text{ pm}$).

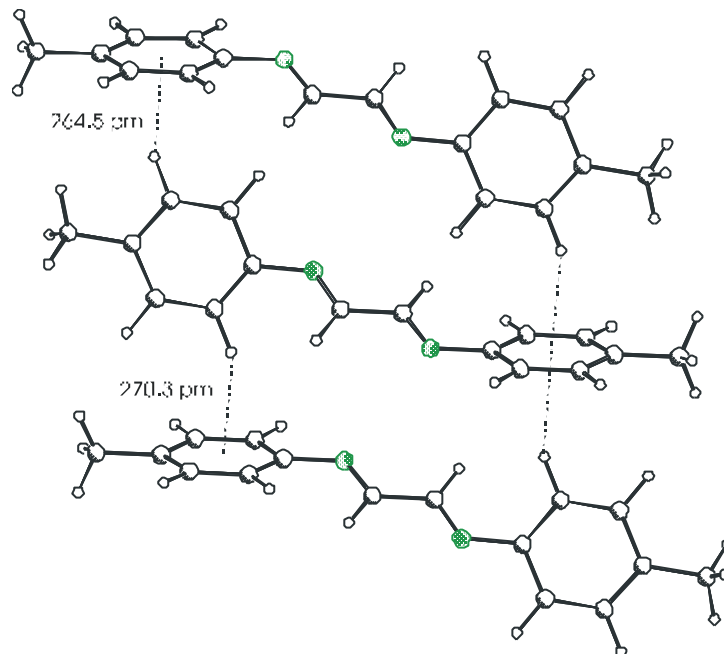


Abb. 10.6: Ansicht der $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Kontakte in den Molekülstapeln der Struktur des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens.

Innerhalb der in Abbildung 10.6 dargestellten Stapel bestehen zwischen den Molekülen kurze $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Kontakte mit Abständen von 264.5 bzw. 270.3 pm ($\theta = 133.9^\circ/134.9^\circ$).

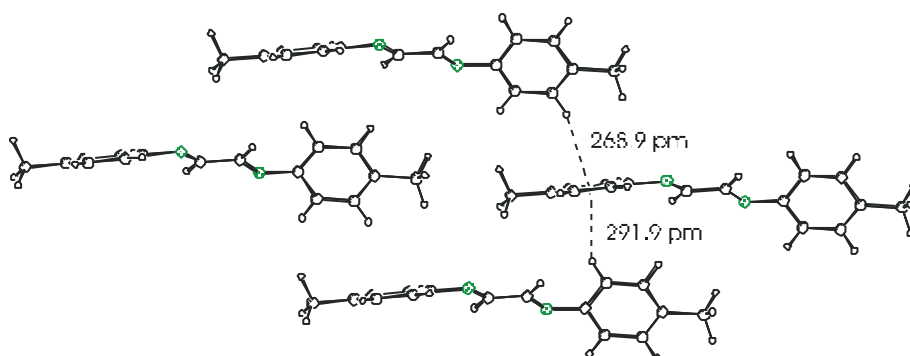


Abb. 10.7: Dargestellt ist die Aufsicht auf vier Molekülstapel des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens. Zur besseren Übersicht wurde nur ein Molekül jedes Stapels abgebildet. Eingezeichnet sind die $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadienen benachbarter Stapel.

Zwei weitere 268.9 bzw. 291.9 pm lange $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Wechselwirkungen gibt es zwischen Phenylringen benachbarter Stapel ($\theta = 138.7^\circ/132.1^\circ$).

Die Unterschiede zwischen den beschriebenen Strukturen bestehen darin, daß die methoxy- und bromsubstituierten Verbindungen über vier $C_{sp^2}-H\cdots N$ -Brücken koordiniert sind und ihre Phenylringe in der *offset face-to-face*-Orientierung vorliegen, während die methylsubstituierte Verbindung *edge-to-face* angeordnet ist und über je eine $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Wechselwirkung mit sechs benachbarten Molekülen in Kontakt tritt.

Die Strukturen der photochromen hydroxy- und chloresubstituierten Verbindungen wurden nicht untersucht und von den nicht photochromen *N,N'*-dimethylamino-, animo- und acetylamino-substituierten Diazabutadienen wurden bisher keine Kristalle ausreichender Größe für eine Strukturanalyse erhalten.

Eine weitere Besonderheit, die bei allen bisher dargestellten Diazabutadienen festgestellt wurde, ist der deutliche Unterschied zwischen den UV/Vis-Festkörper- und -Lösungsspektren (Tabelle 10.1).

Exemplarisch ist das Lösungsspektrum des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens abgebildet (Abb. 10.8). In Ethanol hat es bei 380 nm und in Tetrachlorkohlenstoff bei 375 nm ein Maximum, während das Festkörperspektrum nicht nur die Bande bei 380 nm aufweist, sondern bei 427 nm eine langwelligere, intensivere Bande besitzt.

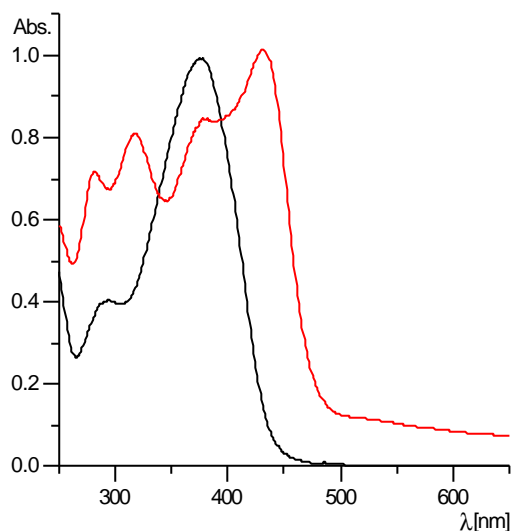


Abb. 10.8: UV/Vis-Spektren des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens: — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und — in Kaliumbromid ($x = 5 \cdot 10^{-3}$).

In Tabelle 10.1 sind die langwelligeren Maxima der substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene aufsteigend aufgeführt.

Tabelle 10.1: Vergleich der langwelligen Absorptionen der *para*-substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene oberhalb 340 nm in Kaliumbromid und in Ethanol.

Substituen t	KBr; $x = 5 \cdot 10^{-3}$	EtOH; $c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Cl	374, 398 ^a	344
CH ₃	373, 404 ^a	354
Br	377, 409 ^a	366
OCH ₃	379, 427	378
OH	379, 448	383
NHCOCH ₃	378, 422, 462 ^[a]	430
NH ₂	393, 439, 481 ^[a]	433
N(CH ₃) ₂	382, 444, 485	457

[a]Schulter

Interessant ist an den Lösungsspektren auch, daß die oben aufgeführten Banden (Tabelle 10.1) mit Ausnahme der Spektren des acetylamino- und der halogensubstituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene viel intensiver als die Banden im UV-Bereich sind. Bekannt ist dies für einige 1,4-disubstituierte Benzolderivate in Lösung. Je stärker der Donor bei gleichem Akzeptor ist, desto langwelliger und intensiver ist die langwellige Absorption. Entsprechendes gilt beim Wechsel des Akzeptors bei gleichem Donor.^[88,89] Diese ICT-Banden (intramolecular charge transfer) sind sehr intensiv, da die beteiligten Orbitale, anders als bei den intermolekularen CT-Banden, gut miteinander wechselwirken können.

Die stark ausgeprägten langwelligeren Absorptionen der Verbindungen in den Festkörpern können nicht mit der üblichen etwas langwelligeren Verschiebung der Banden beim Wechsel aus der Lösung in den Kristallverband erklärt werden. Derart starke Veränderungen sollten andere Ursachen haben. Da in den Elementarzellen der substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene, deren Struktur aufgeklärt ist, alle Moleküle äquivalent sind, scheidet bei ihnen auch die Davydov-Aufspaltung aus.

Kliegmann und Barnes untersuchten die Konformation aliphatischer und aromatischer 1,4-Diaza-1,3-butadiene in Lösung. Die 1,4-Diaza-1,3-butadiene reagieren monobasisch und bestätigen somit ihr Vorliegen in der *E,E*-Konformation. Die Protonierung führt zu einem fünfgliedrigen Ring.^[90] Über die Dipolmomente in Benzol und Dioxan bei Raumtemperatur konnte Exner den Diederwinkel um die zentrale C-C-Einfachbindung abschätzen

(Tabelle 10.2).^[91] Die Diederwinkel der zentralen Diazabutadieneinheit implizieren für das 1,4-Bis-(4-chlorphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien zwei getrennte, symmetrische, durchkonjugierte Systeme. Im methylysubstituierten Diazabutadien sollten die konjugierten Systeme bei einem Winkel von 130-140° noch miteinander wechselwirken können.

Tabelle 10.2: Dipolmomente und abgeschätzte Diederwinkel einiger *para*-substituierter

1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene.^[91]

Substituent	Lösungsmittel	Dipolmoment μ [D]	Diederwinkel θ
OCH ₃	Benzol	2.32	[a]
CH ₃	Benzol	1.26	130-140°
Cl	Benzol	2.22	90-100°

[a]Komplizierter, da auch die Rotation um die C-O-Bindung der Methoxygruppe beachtet werden muß.

Denkbare Erklärungen für die starke langwellige Verschiebung der Banden in den Festkörperspektren könnten die Planarisierung der Diazabutadieneinheit und das Einfrieren einiger Rotationsmöglichkeiten sein, da damit eine Intensivierung des ICT π verbunden sein kann.

Die wesentlich interessantere supramolekulare Eigenschaft einiger kristalliner, substituierter 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene ist die Photochromie. Wird das gelbe 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-

butadien mit einer Hg/Xe-Hochdrucklampe (1 kW; UG5-Filter) durch ein GG395-Kantenfilter bestrahlt, so wird es orange und zusätzlich zu den bereits vorhandenen UV/Vis^A-Banden bei 250, 281, 318, 379, 427 nm entsteht eine neue intensive, langwellige Bande bei 505 nm (Abb. 10.9). Die Bestrahlung durch ein GG435-Kantenfilter führt nur langsam zu einer kleinen langwelligen Schulter bei 505 nm. Das 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien kann auch durch Sublimation als dünne photochrome Schicht niedergeschlagen werden.

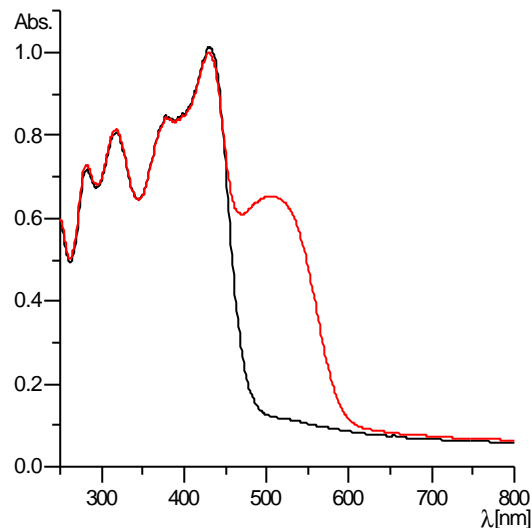


Abb. 10.9: UV/Vis^A-Spektren des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diazabutadiens in KBr; — unbestrahlt und — bestrahlt.

Die Bestrahlung einer Lösung (EtOH, $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) führt zu keiner Farbänderung. Ebenso zeigt das 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diazabutadien in *trans*-Polybutadien erst ab Substanzkonzentrationen, bei denen es teilweise wieder mikrokristallin vorliegt, eine Farbänderung von

gelb nach orange. Auch die für den Festkörper typische intensive, langwellige Bande bei 427 nm wird im *trans*-Polybutadienfilm nicht beobachtet, solange das Diazabutadien nicht kristallin eingelagert ist.

Ähnliche Beobachtungen werden bei der Bestrahlung des 1,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens sowie der *para*-brom- und *para*-chlorsubstituierten Diazabutadiene gemacht. Ersteres erfährt ebenfalls eine Farbänderung von gelb nach orange und auch hier entsteht durch die Bestrahlung eine neue, etwas weniger intensive langwellig verschobene Schulter im UV/Vis-Spektrum bei 510 nm. Das bromsubstituierte Derivat zeigt eine deutlich weniger ausgeprägte neue Schulter bei 490 nm und das UV/Vis-Spektrum des chlorsubstituierten Diazabutadiens erfährt eine Veränderung bei 483 nm. Es ist eine deutliche kurzwellige Verschiebung der neuen Banden mit abnehmendem Donorcharakter der Substituenten zu erkennen.

Die Farbänderung des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens wird bei Raumtemperatur nicht von Paramagnetismus begleitet und auch die bei tiefen Temperaturen unter Bestrahlung durchgeführten ESR-Messungen gaben keine Hinweise auf Spuren von radikalischen Verbindungen oder Triplettzuständen in den bestrahlten Kristallen.

Eine Isomerisierung von 1,4-Diaza-1,3-butadienen in Lösung ist bekannt. So wird z.B. die reversible *E,Z*-Isomerisierung des unsubstituierten Diacetylanils^[92] beschrieben, welches in Lösung in der nicht planaren *E,E*-Konfiguration vorliegt.^[90,91] Es konnte entweder bei tiefen Temperaturen

oder bei Raumtemperatur durch Blitzlicht-Photolyse isomerisiert werden. Durch Einstrahlen in die langwelligste Absorptionsbande bei 322 nm nimmt die Intensität der langwelligen Bande ab, während sich zwischen zwei isosbestischen Punkten bei 310 und 267 nm eine breite Absorption bei kürzeren Wellenlängen bildet.

Diese in der Literatur^[92] diskutierte $E,E \rightarrow E,Z$ -Isomerisierung kann für den Festkörper ausgeschlossen werden, da sie mit einem hypsochromen Effekt einhergeht. Bei der Bestrahlung der methoxy-, hydroxy-, brom-, und chloresubstituierten Diazabutadiene wird jedoch ein bathochromer Effekt beobachtet.

Die Photochromie der Diazabutadiene im Festkörper ist in allen Fällen thermisch und photochemisch reversibel, d.h. durch Einstrahlen in die neue langwellige Absorptionsbande der Substanzen können die ursprünglichen UV/Vis-Spektren zurückerhalten werden. Bei 20 °C ist die Farbänderung der Kristalle unter Lichtausschluß zum Teil über Tage beständig, während sie bei 60 °C innerhalb weniger Minuten vollständig reversibel ist. Dies ist nicht nur an den UV/Vis-Spektren zu erkennen, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurden und mehrfach bei 65 °C oder durch Einstrahlen in die neue Bande mit einer HPX-Lampe (400 W) und einem GG475-Kantenfilter zurückgeschaltet wurden, sondern auch daran, daß das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der aufgelösten Kristalle, die 2 Stunden bei -195.8 °C unter Argon mit der Hg/Xe-Hochdrucklampe (1 kW, UG5) bestrahlt wurden, mit dem des unbestrahlten Diazabutadiens übereinstimmt.

Das Vis-Spektrum des *N,N'*-1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens

verändert sich durch Bestrahlung in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen nicht. Das Vis-Spektrum des 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens in Kaliumbromid veränderte sich unter Bestrahlung irreversibel. Beim 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien, das keine freien Elektronenpaare am Substituenten hat, führt die Bestrahlung zu keiner Farbänderung. Zum gleichen Ergebnis führt die Bestrahlung des gelben 1,4-Bis-(4-acetylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens. Das 1,4-Diphenyl-1,4-diaza-1,3-butadien wurde nicht untersucht.

Die IR-Untersuchungen an über einen Zeitraum von 2 Stunden bei $-195.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestrahlten Kristallen des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens zeigen keine Veränderung der Spektren zu denen der unbestrahlten. Auch die 10 minütige Bestrahlung eines Preßlings^A (A, s. exp. Teil) durch ein GG395-Kantenfilter zeigt bei einer Auflösung von 1 cm^{-1} ein unverändertes IR-Spektrum. Gründe für die identischen IR-Spektren können ein sehr geringer Photoumsatz oder eine Konformationsänderung sein.

Um zu prüfen, ob beim thermischen Zurückschalten der Verbindung eine Enthalpieänderung auftritt und welcher Größenordnung sie ist, wurde exemplarisch vom 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diazabutadien eine sehr fein pulverisierte Probe unter intensivem Umschütteln bestrahlt und eine DSC-Messung ($20\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) von ihr gemacht. Die

Temperaturdifferenz in mW gegen die Temperatur aufgetragen, beschreibt eine horizontale Linie. Nach Beendigung der Messung war die Probe wieder gelb. Es ist möglich, daß die Enthalpieänderung zu gering ist, um sie mit dieser Methode, die zur Beobachtung thermodynamischer Vorgänge, wie z.B. Schmelzen, Zersetzen oder Änderungen der Morphologie eingesetzt wird, feststellen zu können.

Zur Erfassung möglicher Konformationsänderungen wurde bei -50 °C an einem unbestrahlten Kristall des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens eine Strukturuntersuchung durchgeführt. Anschließend wurde dieser Kristall intensiv bestrahlt und unter gleichen Bedingungen erneut vermessen. Innerhalb der Standardabweichung sind die Strukturen identisch. Bei einem Fehlerbereich dieser Methode von ca. 10% ist nicht auszuschließen, daß im bestrahlten Kristall zu wenig Moleküle betroffen sind, die Konformationsänderung zu gering ist oder sie sich gegenseitig über das Kristallgitter gemittelt aufheben.

Bei der Pulverdiffraktometrie kann von einem höheren Photoumsatz ausgegangen werden, da die bestrahlbare Oberfläche der gemahlene Probe sehr viel größer ist. Die wichtigste Anwendung dieser Methode ist die qualitative Identifikation von Kristallen, Phasen und Verbindungen.^[93] Jede kristalline Phase hat ein charakteristisches Pulverdiffraktogramm, das wie ein Fingerabdruck zur Identifizierung benutzt werden kann. Um einen hohen Photoumsatz zu gewährleisten, wurden die gemahlene Probe unter ständigem Umschütteln bestrahlt. Nach Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms bei 0 °C wurde die Probe auf 50 °C erwärmt und

erneut vermessen. Die Signale der erwärmten Probe sind zwar weniger intensiv und ihre Intensitäten haben nicht alle einheitlich abgenommen, doch dies kann von einer Morphologieänderung beim Erwärmen der Probe verursacht werden. Auch die sehr geringe Verschiebung einiger Maxima der erwärmten Probe, die noch innerhalb der Signalbreite der bestrahlten Probe liegen, kann durch die Temperaturerhöhung zwischen den beiden Messungen bedingt sein. Desweiteren müssen sich durch die Bestrahlung nicht zwangsläufig die Gitterkonstanten geändert haben.

Eine andere Methode, mit der Konformationsänderungen eventuell festgestellt werden können, ist die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie. Aufgrund des Inversionszentrums in der Kristallstruktur des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens werden acht ^{13}C -Signale erwartet. Zunächst wurde die pulverisierte, unbestrahlte Probe vermessen und sieben Resonanzen bei 57.1, 109.3, 118.5, 128.5, 143.2, 158.8 und 160.2 ppm beobachtet. Zwei Signale fallen bei 118.5 ppm zusammen. Über ein NQS-Experiment (non-quarternary carbon supression) konnten die Signale bei 143.2 und 160.2 ppm den quartären Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das Signal bei 57.1 ppm ist das Kohlenstoffatom der Methoxygruppe. Alle weiteren Kohlenstoffatome können nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Kohlenstoffatom der Imingruppe könnte in Analogie zum ^{13}C -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ dem Signal bei 158.8 ppm entsprechen, so daß die verbleibenden Signale bei 109.3, 118.5 und 128.5 ppm die der vier aromatischen C-H-Gruppen sind. Ein identisches

^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum wird von der intensiv bestrahlten Probe erhalten.

10.1 Zusammenfassung

Alle bisher in Anspruch genommenen physikalischen Methoden tragen nicht zur Aufklärung der beobachteten Photochromie bei. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch Einstrahlen in den UV/Vis-Bereich zwischen 340 nm und der nur in den Festkörpern auftretenden langwelligen Absorptionsbande der methoxy-, hydroxy-, brom-, und chloresubstituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene bei 483-510 nm eine neue Bande entsteht. Die Photochromie ist an den Kristallverband gebunden, es treten keine Veränderungen im IR-Spektrum auf, und die Verbindungen werden nicht paramagnetisch. Die Photochromie ist thermisch sowie photochemisch reversibel. Für die Methoden der Röntgenbeugung, der ^{13}C -NMR-Festkörperspektroskopie und der DSC-Untersuchung scheinen die Auswirkungen der Photochromie auf die Struktur zu gering zu sein.

In den Strukturen der photochromen Verbindungen die über mesomeriefähige Substituenten verfügen, treten C-H...N-Brücken und *offset face-to-face*-Wechselwirkungen auf, während in der Struktur des nicht photochromen 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens ausschließlich *edge-to-face*-Wechselwirkungen ausgebildet sind. Zudem ist der Substituent in 4-Position des Phenylrings nicht zur Mesomerie fähig. Es wird angenommen, daß eventuell eine lichtinduzierte Konformationsänderung der Moleküle vom Kristallgitter stabilisiert wird.

