

11 Kokristalle aus substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadienen und substituierten *meso*-1,2-Bis-(aryl)-1,2-ethandiolen

11.1 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Die Darstellung der gelben, äquimolar zusammengesetzten Nadeln erfolgte aus Essigsäureethylester. Der mit 135–136 °C bestimmte Schmelzpunkt liegt unter denen der Einzelkomponenten.

Das Ergebnis der am Kokristall aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien durchgeführten Strukturanalyse ist in Abbildung 11.1.1 dargestellt. Die Raumgruppe des Kristalls ist $P\bar{1}$, d.h. der Kristall besitzt Zentrosymmetrie. Im Unterschied zu den bisherigen Kokristallen mit substituierten *N,N'*-Bis-(benzyliden)ethylendiaminen^[17–20] hat das mit Elektronendonorguppen substituierte Diazabutadien ein durchgehend konjugiertes π -System. Das Molekül ist bis auf die Methylgruppen der Methoxy-Substituenten, die mit $\pm 14.4^\circ$ nur etwas aus der Molekülebene ragen, planar. Auch hier wird trotz der Planarität des Diazabutadiens die über H-Brücken verknüpfte, treppenartige Struktur ausgebildet. Der O...N-Abstand liegt mit 285.7 pm im Bereich normaler H-Brücken ($q = 169.3^\circ$).

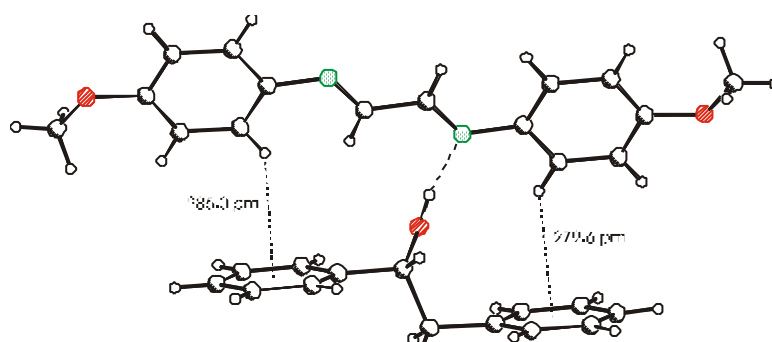


Abb. 11.1.1: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol mit den $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen innerhalb der Ketten.

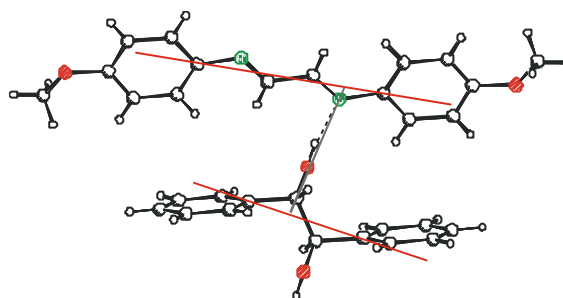


Abb. 11.1.2: Definition des im Text erwähnten Winkels an der H-Brücke (graue Linie). Es wurde der Winkel zwischen den rot eingezeichneten Linien bestimmt.

Die beiden Moleküle sind an der H-Brücke um 9° gegeneinander verdreht (Abb. 11.1.2). Eine *edge-to-face*-Anordnung wird zwischen den in einem Winkel von 59.5° zueinander stehenden Phenylringen des Diols und des Diazabutadiens ausgebildet. Bei Abständen von 285.0 und 279.6 pm zwischen den Wasserstoffatomen an den Phenylringen der Diazabutadiene zu den Zentren der gegenüberliegenden Phenylringe der Diole (Abb. 11.1.1) kann von kurzen $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Kontakten gesprochen werden ($q = 130.0^\circ/131.7^\circ$). An beiden π -Systemen des unsubstituierten Diols sind somit insgesamt vier $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Kontakte verwirklicht. Vier weitere, kurze

C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen werden zwischen den übereinandergestapelten Ketten an jedem Phenylring der Diazabutadiene ausgebildet (Abb. 11.1.3). Die kürzesten C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Abstände zwischen den Wasserstoffatomen der Phenylringe der Diole und den π -Systemen sind 281.3 und 299.8 pm ($\theta = 131.7^\circ/140.1^\circ$), so daß insgesamt alle Phenylringe jeweils zweimal H-Donatoren und -Akzeptoren sind.

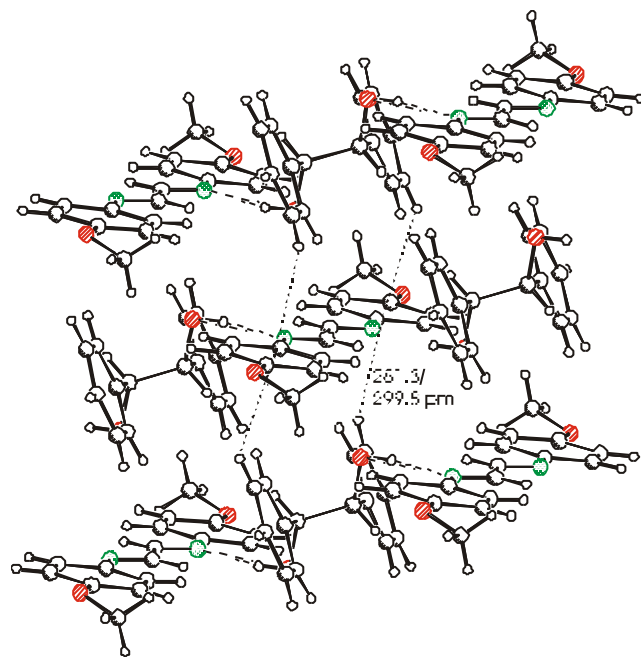


Abb. 11.1.3: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol. Seitliche Ansicht auf die versetzt gestapelten Ketten und die zwischen ihnen ausgebildeten $C_{sp^2}-H \cdots \pi$ -Wechselwirkungen.

Jedes Molekül ist innerhalb der Stapel mit vier Molekülen der zweiten Komponente über nichtkovalente Wechselwirkungen verbunden. Obwohl die Methoxygruppen benachbarter Stapel genau miteinander verzahnt sind, bleiben die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Methylgruppen und den gegenüberliegenden Sauerstoffatomen mit 361.5 pm über der Summe des van-der-Waals-Kontaktes.

Die OH-Valenzschwingungsbanden des *meso*-Diols sind von 3321 und 3371 cm^{-1} nach 3225 cm^{-1} im Kokristall verschoben, wobei die Bande nicht symmetrisch ist, sondern bei 3476 und 3354 cm^{-1} Schultern aufweist. Nach einer kurzen Bestrahlungszeit (< 4 s; Hg/Xe-Hochdrucklampe, 1 kW, UG5) sind zunächst keine Veränderungen im IR-Spektrum des Kokristalls zu erkennen. Die IR-Spektren der durch ein WG360-Kantenfilter länger bestrahlter Kristalle zeigen bei 1700 cm^{-1} eine neue Absorptionsbande. Beim Erhitzen auf 60 °C werden diese Kristalle braun und die Bande bei 1700 cm^{-1} nimmt innerhalb von 24 h etwa auf die Hälfte ab. Diese Bande könnte auf eine $C=NH^+$ -Valenzschwingung zurückgeführt werden, da eine oxidative Spaltung des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols ausgeschlossen werden kann. Im 1H -NMR-Spektrum einer 2 Minuten bestrahlten Probe werden keine

Spaltprodukte nachgewiesen, so daß diese Bande nicht mit einer C=O-Valenzschwingung des 4-Methoxybenzaldehyds erklärt werden kann.

Im UV/Vis-Spektrum des Kokristalls ist das Maximum der langwelligsten Absorption nicht mehr bei 427 nm, wie beim 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien, sondern kurzwelliger bei 413 nm (Abb. 11.1.4.a). In den UV/Vis^A-Spektren (A; s. exp. Teil) der bestrahlten Form (4 s) nimmt die Extinktion im Bereich von 377-413 nm stark ab und bei 461 nm entsteht eine Schulter sowie neue Absorptionsbanden bei 537, 579 und 634 nm (Abb. 11.1.4). Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Farbänderung thermisch noch reversibel. Wird die kristalline Probe auf 60 °C erhitzt, kann das ursprüngliche Spektrum zurückerhalten werden.

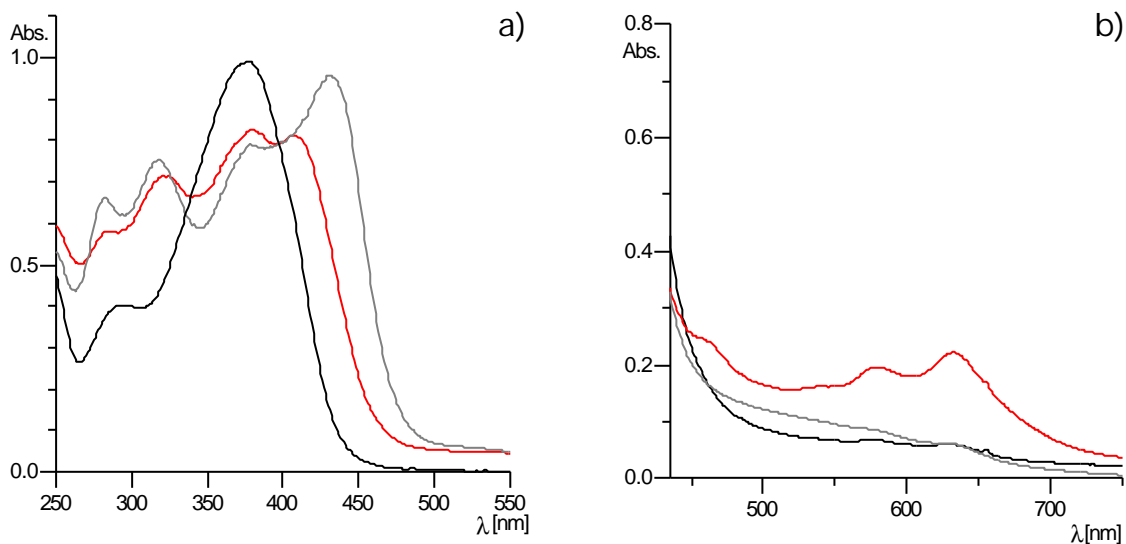


Abb. 11.1.4: UV/Vis-Spektren: a.) — 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien in KBr ($x = 5 \cdot 10^{-3}$) und — in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5} M$), — Kokristall aus 1,4-

Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol; b.) Kokristall (kristallin): — unbestrahlt, — 4 s bestrahlt (WG320-Filter), — 22 h bei 60 °C.

Bei längeren Bestrahlungszeiten (z.B. 127 s) wird bei 421 nm eine weitere Absorptionsbande sichtbar. Ab diesem Zeitpunkt kann durch Erhitzen der Probe, auch bei höheren Temperaturen (90 °C) das Ausgangsspektrum nicht mehr zurück erhalten werden. Durch Einstrahlen in die neuen Absorptionsbanden kann der Kokristall nicht in den Ausgangszustand zurückgeschaltet werden.

Wird der gelbe Kokristall durch ein WG360-Kantenfilter bestrahlt, so wird der im unbestrahlten Zustand diamagnetische Kokristall paramagnetisch, wobei das ESR-Signal wie für Festkörperproben typisch, keine Feinaufspaltung zeigt und etwa 90 G breit ist. Der *g*-Wert ist 2.0038. Bis zu einer Bestrahlungsdauer von 4 s werden die Kristalle durch Erhitzen auf 60 °C wieder diamagnetisch.

11.2 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol

Der Kokristall wurde aus einer äquimolaren Mischung der beiden Verbindungen aus Essigsäureethylester erhalten. Zur Kristallisation wurde die Lösung unter Lichtausschluß langsam bei Raumtemperatur verdampft und

sehr dünne gelbe Plättchen mit einer Zusammensetzung von 1 : 1 erhalten. An Tageslicht verfärben sich diese sofort hellgrün. Der Schmelzpunkt liegt mit 176 °C über denen der Einzelkomponenten.

Die Raumgruppe des Kokristalls ist $P2_1/n$. Auch in diesem Kokristall wird die Struktur von den starken H-Brücken dominiert und das treppenartige Aufbauprinzip verwirklicht (Abb. 11.2.1/2). Die H-Brücken zwischen den Iminstickstoffatomen und den Hydroxygruppen des Diols geben die Vorzugsrichtung in den einzelnen Stapeln vor. Der O··N-Abstand der fast linearen H-Brücke ist 284.6 pm ($q = 172.9^\circ$). Um die H-Brücke sind die beiden Moleküle nur 8.1° gegeneinander gedreht (Definition Abb. 11.1.2). Zwischen den in einem Winkel von 60.7° aufeinander stehenden aromatischen Systemen wird eine *edge-to-face*-Stapelung ausgebildet.

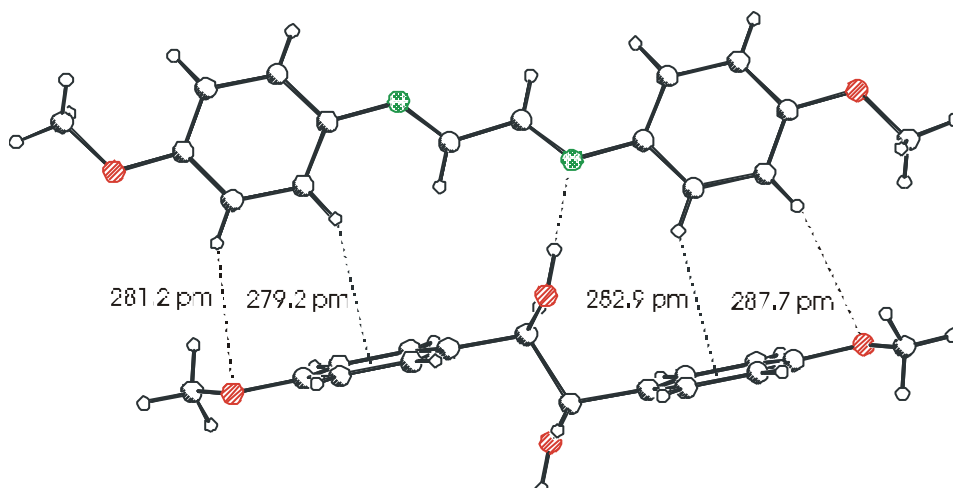


Abb. 11.2.1: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien mit C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Kontakten innerhalb der Ketten.

Zu den Zentren der Phenylringe der Diole in den Ketten sind kurze C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen mit Abständen von nur 282.9 und 279.2 pm ($\varrho = 127.7^\circ/135.9^\circ$) ausgebildet (Abb. 11.2.1). Zwischen den Wasserstoffatomen der Phenylringe der Diazabutadienmoleküle und den Sauerstoffatomen der Methoxygruppen der Diole gibt es 281.2 und 287.7 pm lange C_{sp^2} -H \cdots O-Brücken ($\varrho = 135.7^\circ/146.2^\circ$). Und zwischen den übereinandergestapelten Ketten werden wieder C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ausgebildet. Die 282.1 und 283.5 pm ($\varrho = 132.9^\circ/128.3^\circ$) langen C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Kontakte bestehen an den Zentren der Phenylringe der Diazabutadienmoleküle (Abb. 11.2.2). In diesen Kokristallen fungiert also jeder Phenylring je zweimal als C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Donor und -Akzeptor. Zusätzlich ist hier die Geometrie des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens im Kokristall etwas verändert. In der Kristallstruktur des Diazabutadiens sind die Methoxygruppen um $\pm 4.5^\circ$ aus der Molekülebene der Phenylringe gekippt und die 1,4-Diaza-1,3-butadieneinheit um $\pm 28.1^\circ$. Im Kokristall ist das Molekül planar, die Diazabutadieneinheit ist nur $\pm 2.6^\circ$ aus der Molekülebene gedreht. Zwischen den Methylgruppen und den

Sauerstoffatomen der Methoxygruppen gibt es weder in den Ketten noch zwischen ihnen Kontakte, die unterhalb der Summe der van-der-Waals-Abstände liegen.

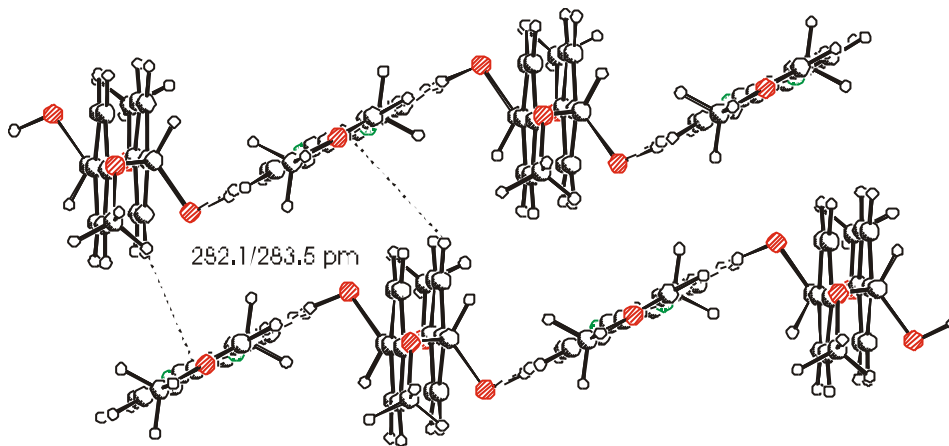


Abb. 11.2.2: Seitliche Ansicht auf zwei übereinandergestapelte Ketten mit C_{sp^2} -H $\cdots\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den C_{sp^2} -H-Gruppen der *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiole und den Zentren der Phenylringe von 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadienmolekülen in angrenzenden Ketten.

Die OH-Valenzschwingungsbanden des Diols ist von 3344 und 3278 cm^{-1} zu einer kleineren Wellenzahl im Kokristall nach 3224 cm^{-1} verschoben, d.h. die O-H-Bindung im Kokristall ist im Vergleich zum reinen Diol geschwächt. Die Valenzschwingungsbande ist nicht symmetrisch, sondern weist bei 3341 cm^{-1} eine Schulter auf. Auch im Fingerprint-Bereich sind einige Veränderungen zu beobachten.

Bei Bestrahlung mit einer Hg/Xe-Hochdrucklampe (1 kW, UG5-Filter) durch ein WG360-Kantenfilter erscheint im IR-Spektrum bei 1677 cm^{-1} eine neue

Bande, die im Bereich der C=NH⁺- und der C=O-Valenzschwingungsbanden des Benzaldehyds liegt. Im ¹H-NMR-Spektrum einer 2 Minuten ohne Filter bestrahlten Probe wurde eine 10proz. Retropinakolisierung des Diols über die Integration der Signale des 4-Methoxybenzaldehyds nachgewiesen.

Eine Veränderung im Bereich der OH-Valenzschwingungsbande kann bis zu einer Bestrahlungszeit von 96 s (WG360-Filter) nicht festgestellt werden. Das Erhitzen dieser Probe bei 70 °C führte zu braunen Kristallen und das IR-Spektrum zeigt, im Vergleich zum Spektrum des bestrahlten Kokristalls, kaum Veränderungen.

Das UV/Vis^A-Spektrum (**A**; s. exp. Teil) ist keine Überlagerung der Einzelspektren. Die intensivste und langwelligste Absorptionsbande im Vis-Spektrum des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens bei 427 nm ist im Vis-Spektrum des Kokristalls nicht zu sehen. Hier endet das Spektrum mit einer intensiven Bande bei 400 nm (Abb. 11.2.3.a).

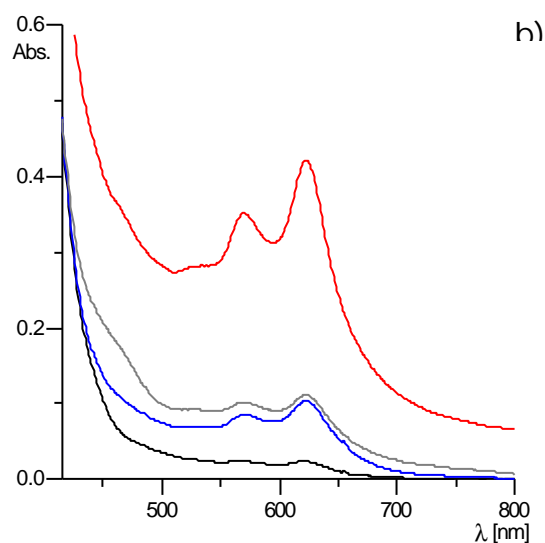
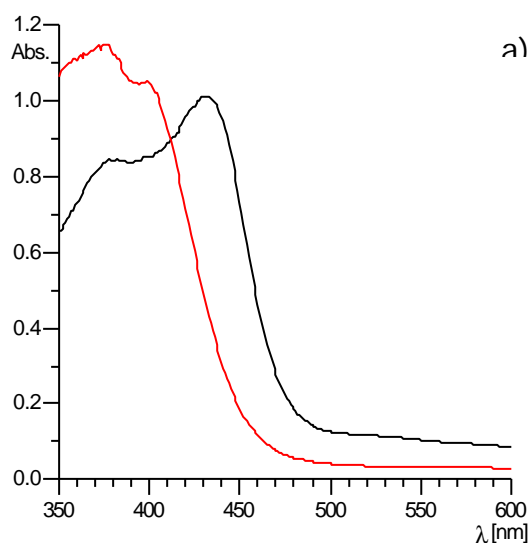


Abb. 11.2.3: UV/Vis-Spektren: a.) In KBr^{A} : — 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien; — Kokristall aus 1,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol; b.) Kokristall auf KBr (WG360): — unbestrahlt; — 1 s; — 6 s bestrahlt; — 20 h bei 50°C.

Das UV/Vis-Spektrum der bestrahlten Kokristalle hat fast die gleichen Veränderungen erfahren, wie das des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol. So entstehen bei 467 und 525 nm neue, kleine Absorptionsbanden und bei 570 und 623 nm intensivere (Abb. 11.2.3.b). Die Kristalle glänzen metallisch grün. Werden die 6 s bestrahlten Kristalle für einige Stunden auf 50°C erhitzt, so werden sie wieder gelb. Durch selektives Einstrahlen in die neuen Absorptionsbanden kann der Kokristall nicht zurückgeschaltet werden.

In der belichteten Form wird Paramagnetismus festgestellt. Das ESR-Signal ist nicht aufgespalten und etwa 90 G breit. Der *g*-Wert beträgt 2.0036. Auch bei diesem Kokristall ist die Färbänderung nur bis zu einer bestimmten Bestrahlungsdauer (6 s, WG360) thermisch reversibel.

11.3 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol

Unter Lichtausschluß können aus einer äquimolaren Mischung der beiden Komponenten in Essigsäureethylester gelbe Fasern der Zusammensetzung 1 : 1 isoliert werden. An Tageslicht werden die Fasern sofort grün. Der Schmelzpunkt liegt mit 170 °C zwischen denen der Einzelkomponenten.

Obwohl für eine Strukturanalyse keine geeigneten Kristalle isoliert werden konnten, kann angenommen werden, daß auch hier die bereits für Kokristalle aus substituierten 1,4-Diaza-1,3-butadienen und *meso*-1,2-Ethandiolen beschriebenen, treppenartigen über H-Brücken verknüpften Ketten aufgebaut werden.

Die Bande der OH-Valenzschwingung des reinen *meso*-Diols ist von 3339 cm^{-1} auf 3297 cm^{-1} im Kokristall verschoben, d.h. bei diesem Kokristall ist die OH-Valenzschwingung nicht, wie z.T. bei den anderen Kokristallen, um 100-200 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verlagert. Eine Erklärung für diese geringe Veränderung der Lage der OH-Valenzschwingungsbande könnte der in Abbildung 11.3.1 dargestellte Ausschnitt aus der Struktur des reinen *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiols liefern, denn es ist nicht wie das *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol O-H...O-, sondern O-H...N-verbrückt ($d_{\text{O}\cdots\text{N}} = 294.0 \text{ pm}$, $\varphi_{\text{O-H}\cdots\text{N}} = 170.5^\circ$), so daß die Hydroxygruppen sowohl im Diol als auch im Kokristall an O-H...N-Brücken beteiligt sind. Im Kokristall ist das Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe in der H-Brücke gegen ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom der Diazabutadieneinheit ausgetauscht worden.

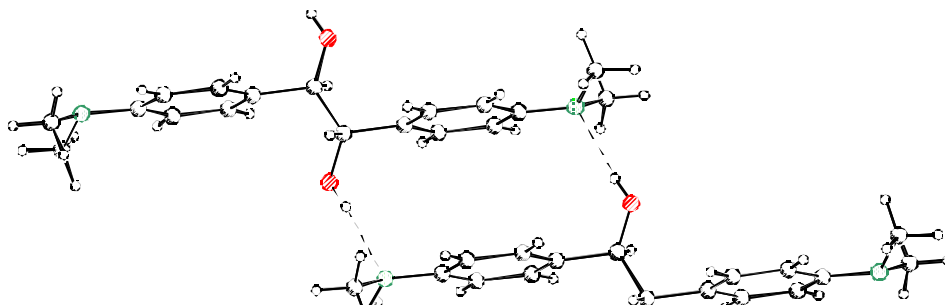


Abb. 11.3.1: Ausschnitt aus der Struktur des *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiols.

Die einzige sehr geringe Veränderung der an Fasern des Kokristalls aufgenommenen IR-Spektren zwischen der bestrahlten und unbestrahlten Form liegt bei 1659 cm^{-1} , hier entsteht eine neue, wenig intensive Bande. Eine Retropinakolisierung des *meso*-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiols kann bis zu einer Bestrahlungszeit von 2 Minuten nicht im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden, so daß diese Bande vermutlich von einer $\text{C}=\text{NH}^+$ -Valenzschwingung verursacht wird.

Das UV/Vis-Spektrum des völlig unbestrahlten Kokristalls konnte nicht aufgenommen werden, da die UV/Vis-Spektrometerlampe bereits eine Farbänderung des Kokristalls bewirkt (Abb. 11.3.2). Im Vergleich zu den bisher beschriebenen Kokristallen aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol bzw. *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol kann aber geschlossen werden, daß sich das UV/Vis-Spektrum durch die Bestrahlung entsprechend den in Kapitel 11.1/2 beschriebenen verändert.

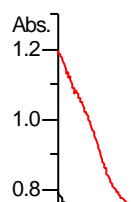


Abb. 11.3.2: Fasern des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol auf KBr: — unbestrahlt (vor der Messung gelb), — 12 s bestrahlt (GG395); — 3 h bei 60°C.

Das Spektrum der von der UV/Vis-Meßlampe bestrahlten Substanz zeigt schon die zusätzlichen Absorptionsbanden bei 439, 584 und 639 nm. Werden die Fasern 12 s durch ein GG395-Kantenfilter bestrahlt, so werden bei 356 und 538 nm zusätzliche Schultern sichtbar. Das Erhitzen dieser Probe auf 60°C führt wieder zu gelben Fasern, deren UV/Vis-Spektrum bei 318, 437, 581 und 639 nm schwache Schulter zeigt und über den Vis-Bereich bis ca. 690 nm ausläuft. Durch selektives Einstrahlen in die neuen Absorptionsbanden konnte das Ausgangsspektrum nicht zurück erhalten werden.

Das durch die Bestrahlung gebildete 90 G breite ESR-Signal zeigt zwar keine Feinaufspaltung, doch es läßt auf eine Überlagerung von zwei verschiedenen

Radikalen schließen. Der g -Wert ist 2.0038. Die Probe wird wieder diamagnetisch und gelb, wenn sie auf 60°C erhitzt wird.

11.4 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Der in großen gelben Rauten kristallisierende Kokristall besitzt eine Zusammensetzung von 1 : 1. Der Schmelzpunkt liegt mit 150-153°C zwischen denen der beiden Ausgangssubstanzen. Die Abbildung 11.4.1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung. Die Raumgruppe des Kristalls ist $P\bar{1}$. In diesem Fall geben zwar auch die H-Brücken wieder die Vorzugsrichtung innerhalb der Ketten vor, doch die Moleküle sind, vermutlich durch Packungseffekte um 40.9° gegeneinander um die lineare H-Brücke verdreht (Definition Abb. 11.1.2). Der N...O-Abstand ist 291.3 pm ($\theta = 177.6^\circ$). Die Centroidabstände zwischen den Phenylringen der Diole und der Diazabutadienmoleküle in den Ketten sind unterschiedlich lang (521.0 bzw. 576.3 pm).

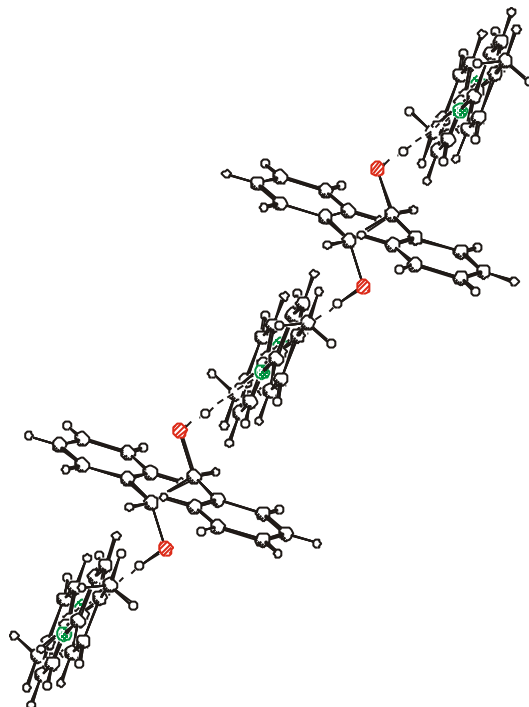


Abb. 11.4.1: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol. Treppenartiger Aufbau der über H-Brücken verknüpften Ketten.

Auch ist das Bisimin nicht, wie bei den bereits beschriebenen Kokristallen, planarisiert worden, sondern die zentrale Diazabutadieneinheit und die Phenylringe bilden einen Diederwinkel von $\pm 25.6^\circ$ (Abb. 11.4.1). Dieser Wert ist den Diederwinkeln von 24.9° bzw. 26.6° in der Kristallstruktur des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens ähnlich.

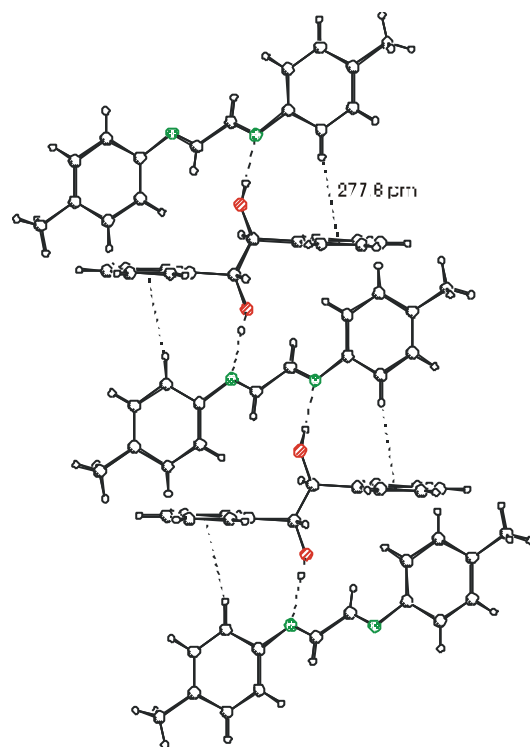


Abb. 11.4.2: Aufbau der O-H \cdots N und C_{sp2}-H \cdots π verbrückten Ketten im Kokristall aus 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol.

Der Winkel zwischen den Phenylringen der beiden Komponenten ist auf 86.8° angestiegen, so daß eine sogenannte T-Stapelung verwirklicht wird (Abb. 11.4.1/2). Der entsprechende H \cdots Centroidabstand der in Abbildung 11.4.2 eingezeichneten C_{sp2}-H \cdots π -Wechselwirkung ist 277.8 pm ($q = 167.5^\circ$). In diesem Kokristall ist jeder Phenylring der Diazabutadienmoleküle innerhalb der Ketten nur noch ein einfacher H-Donor. Zwischen den Ketten gibt es zwei weitere H-Brücken, eine kurze C_{sp2}-H \cdots O-Brücke und einen C_{sp2}-H \cdots π -Kontakt von zwei Wasserstoffatomen der Phenylringe des Diazabutadiens zur Hydroxygruppe und zum Zentrum eines Phenylrings der Dirole. Der H \cdots O-Abstand ist 255.7 pm ($q = 122.1^\circ$) und der H \cdots π -Abstand 291.1 pm ($q = 173.2^\circ$). Die Phenylringe des Diols haben in diesem Kristallgitter keine C_{sp2}-H \cdots π -Donorfunktion mehr und zwischen den 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadienmolekülen benachbarter Ketten hat ein Wechsel zur *offset face-to-face*-Anordnung stattgefunden. Zwischen gegenüberliegenden C_{sp2}-H-Gruppen der Dirole zweier diagonal benachbarter Ketten besteht ein, der Summe der van-der-Waals-Radien entsprechender, 241.5 pm kurzer *edge-to-edge*-Kontakt (Abb. 11.4.3).

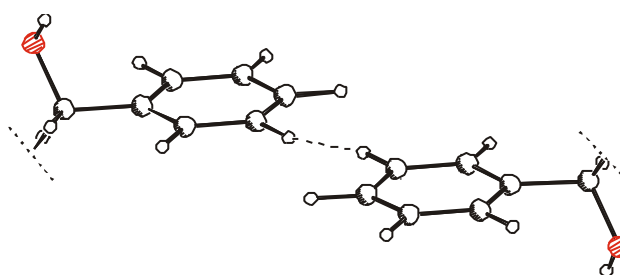


Abb. 11.4.3: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol. Dargestellt sind nur die wesentlichen Molekülfragmente der Dirole. *Edge-to-edge*-Kontakt zwischen Phenylringen der *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiole.

Die OH-Valenzschwingungen des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols sind von 3370 und 3316 cm^{-1} zu einer Bande bei niedrigerer Wellenzahl bei 3267 cm^{-1} im IR-Spektrum verschmolzen. Allerdings ist hier bei 3389 cm^{-1} eine wenig intensive Schulter zu erkennen. Das IR-Spektrum der länger bestrahlten Probe (Hg/Xe-Hochdrucklampe (1 kW, UG5-Filter)) zeigt eine irreversible Bildung einer Bande bei 1703 cm^{-1} . Allerdings werden im ^1H -NMR-Spektrum einer 2 Minuten bestrahlten Probe keine Zersetzungsprodukte des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols gefunden, so daß diese Bande mit der Bildung von protoniertem Diazabutadien erklärt werden könnte. Das Erhitzen führt zwar wieder zu einer gelben Probe, aber die Bande bleibt bestehen.

Der Vergleich eines in Ethanol und in Kaliumbromid aufgenommenen UV/Vis-Spektrums zeigt, daß das 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien im Festkörper, wie es auch für die anderen Diazabutadiene festgestellt wurde, langwelliger absorbiert (Abb. 11.4.4.a). Dieses Diazabutadien unterscheidet sich vom 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien, das ebenfalls photochrome Kokristalle bildet, dahingehend, daß es als kristalline Einzelverbindung (Kap. 10) nicht

photochrom ist. Im UV/Vis-Spektrum des Kokristalls liegt die langwelligste Bande im gleichen Bereich wie beim 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien. Das UV/Vis-Spektrum des Kokristalls unterscheidet sich im unbestrahlten Zustand nicht von dem des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens in Kaliumbromid.

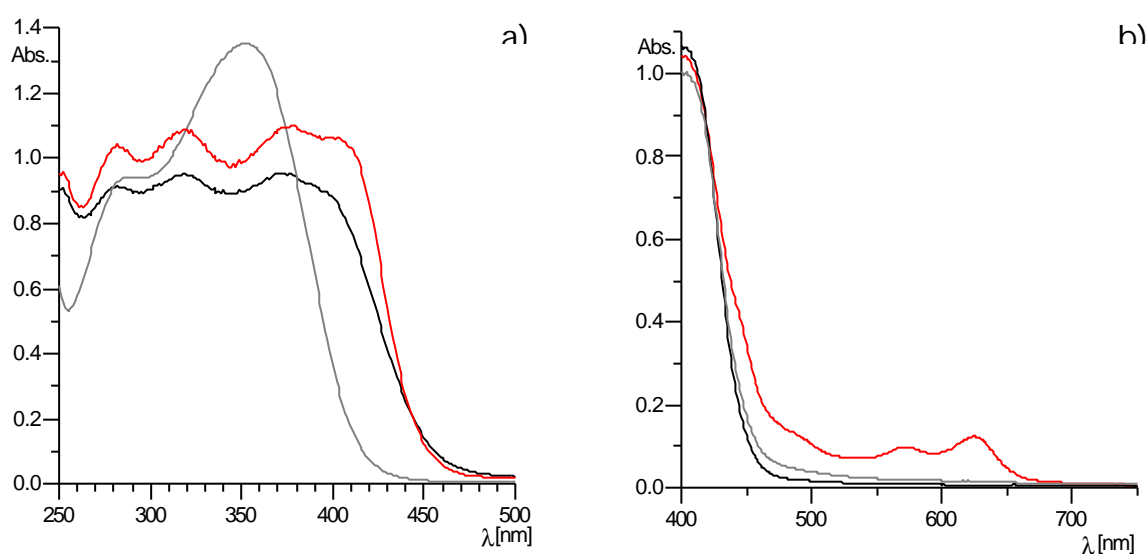


Abb. 11.4.4: UV/Vis-Spektren: a.) — 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien in Ethanol ($c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l); — 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien in KBr^{A} und — Kokristall aus 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol in KBr^{A} ; b.) Kokristall in KBr^{A} : — unbestrahlt, — 30 s bestrahlt (WG320-Filter); — 7 min bei 60°C.

Eine Farbänderung des Kokristalls tritt erst dann ein, wenn er durch ein WG320-Kantenfilter oder direkt durch ein 33%-Gitter (Abb. 11.4.4.b) bestrahlt wird. Die Maxima der gebildeten Banden liegen bei 488, 567 und 625 nm. Durch Erhitzen der Probe auf 60 °C kann das ursprüngliche Spektrum zurückerhalten werden.

Der hellgrüne, bestrahlte Kokristall ist paramagnetisch. Das etwa 60 G breite ESR-Signal ist sehr schwach und der g-Wert beträgt 2.0033.

11.5 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol

Die Raumgruppe des aus Methylenchlorid erhaltenen, äquimolar zusammengesetzten Kokristalls ist $P\bar{1}$. Die Kristallstruktur dieses Systems weicht in wesentlichen Teilen von denen der bisherigen Kokristalle ab. Die Verknüpfung des Diazabutadiens und des Diols erfolgt zwar weiterhin über starke H-Brücken (Abb. 11.6.1), doch der Winkel, um den die beiden Moleküle um die H-Brücke gegeneinander gedreht sind, ist auf 47.6°

angestiegen (Abb. 11.6.2). Der O··N-Abstand der H-Brücke ist 283.5 pm ($\alpha = 161.5^\circ$). Durch die erhebliche Verdrehung der beiden Moleküle um die starke O-H··N-Brücke wurde die Ausbildung einer schwächeren C_{sp^2} -H··O-Brücke zwischen dem Phenylring des Diazabutadiens und der Hydroxygruppe möglich (Abb. 11.6.1/2/3). Der H··O-Abstand der C_{sp^2} -H··O-C-Brücke ist 240.0 pm ($\alpha = 136.5^\circ$).

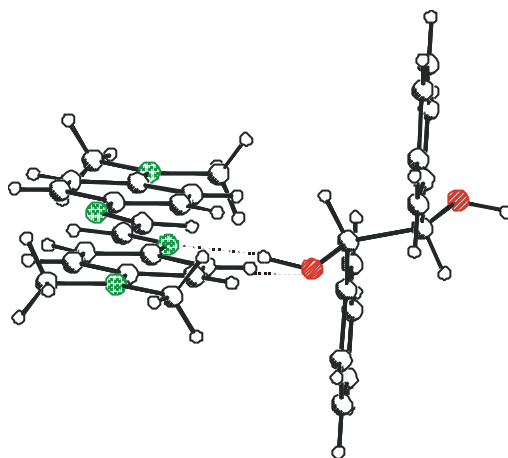


Abb. 11.6.1: Ausschnitt aus den über starke O-H··N- und schwache C_{sp^2} -H··O-C-Brücken verknüpften Ketten des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol.

Obwohl die Phenylringe der beiden Moleküle in einem idealen Winkel von 88.4° für *edge-to-face*-Wechselwirkungen zueinander stehen, werden, wie in Abbildungen 11.6.1 und 11.6.2 gezeigt, keine C_{sp^2} -H·· π -Wechselwirkungen zwischen ihnen ausgebildet.

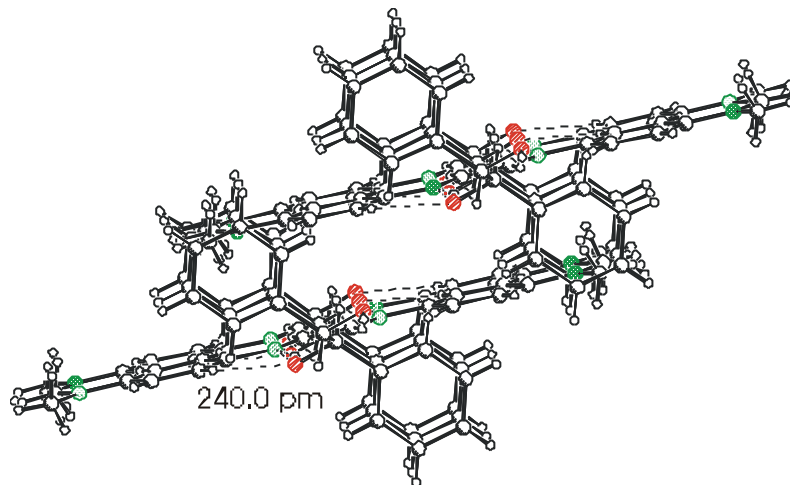


Abb. 11.6.2: Ansicht in Blickrichtung der linearen Ketten. Zwischen den Phenylringen der 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiene und Diolen treten keine *edge-to-face*-Wechselwirkungen auf, aber die Diazabutadienmoleküle zweier übereinanderliegender Ketten bilden eine *offset face-to-face*-Anordnung und zwischen den Phenylringen der *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiole wird eine *edge-to-edge*-Orientierung ausgebildet (s. Abb. 11.6.3).

Die planaren 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadienmoleküle übereinanderliegender Ketten befinden sich in einer *offset face-to-face*-Orientierung. Sie sind entlang der Längsachse etwa um ein halbes Molekül gegeneinander verschoben, so daß der Abstand von einem Stickstoffatom der Diazabutadieneinheit zu einem Stickstoffatom der Dimethylaminogruppe zweier benachbarter Moleküle 346.4 pm beträgt (Abb. 11.6.2). Der Interplanarabstand zwischen den Diazabutadienmolekülen

entspricht mit 340.2 pm der Summe der van-der-Waals-Abstände^[56] von aromatischen Kohlenstoffatomen.

Ein sehr interessanter Aspekt dieser Struktur ist die seitliche Versetzung der Phenylringe der *meso*-Diole, die in den Abbildungen 11.6.2 und 11.6.3 dargestellt ist. Auch in dieser Struktur wird die bereits in Kapitel 7.4.3 (Abb. 7.4.3.2) erwähnte *edge-to-edge*-Anordnung realisiert, die unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurde.^[83]

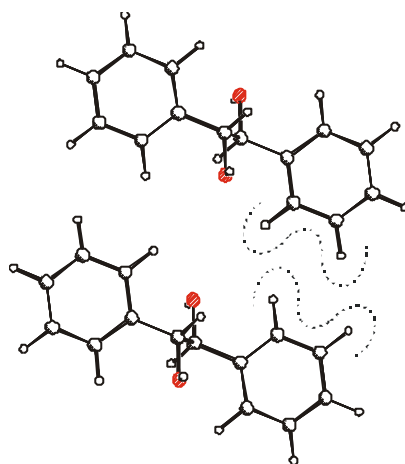


Abb. 11.6.3: Ausschnitt aus der Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol. Dargestellt sind nur die *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiole sowie deren *edge-to-edge*-Anordnung zwischen Phenylringen der Diole benachbarter Ketten.

Der Abstand eines Wasserstoffatoms an den Methylgruppen zu den Zentren der Phenylgruppen der Diol- ist mit 327.4 pm sehr groß für eine effektive attraktive Wechselwirkung (Abb. 11.6.2/4) und auch zwischen den Dimethylaminogruppen der Kopf-an-Kopf liegenden Diazabutadienmoleküle gibt es keine $C_{sp^3}\text{-H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen.

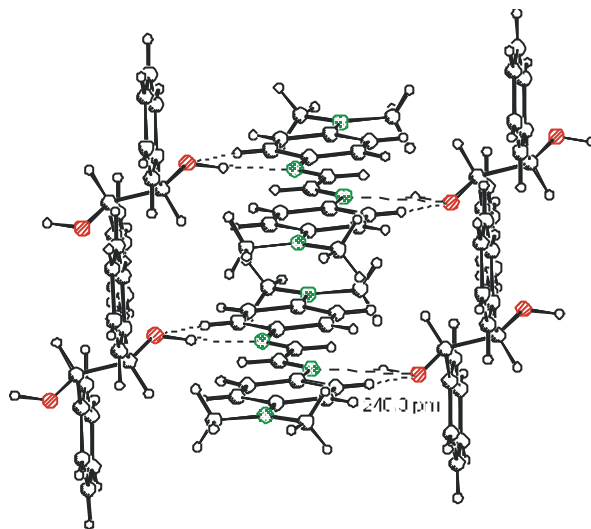


Abb. 11.6.4: Ansicht auf zwei nebeneinander liegende Kettenabschnitte und die C-H \cdots O-Brücke im Kokristall aus 1,4-Bis(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol.

11.6 Vergleichende Betrachtungen

11.6.1 Strukturen

Zwischen den beiden Kokristallen aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol bzw. dem

methoxysubstituierten Diol, in denen nur das Substitutionsmuster des Diols verändert wurde, bestehen strukturell große Ähnlichkeiten. Sie bilden beide treppenartige über H-Brücken verknüpfte Ketten, die jeweils um ein Molekül versetzt übereinandergestapelt im Kristallgitter vorliegen, so daß z.B. das Diol von vier Diazabutadienenmolekülen umgeben ist. Innerhalb der Ketten stehen die π -Systeme beider Kokristalle etwa im Winkel von 60° zueinander und auch die Winkel, um die die beiden Komponenten um die O-H...N-Brücke gegeneinander verdreht sind, sind mit $8.1-9.0^\circ$ vergleichbar. Eine weitere Gemeinsamkeit der Kokristalle ist, daß zusätzlich zu der starken O-H...N-Brücke alle Phenylringe jeweils zweimal als $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Donor und -Akzeptor fungieren, d.h. jeder Phenylring ist an vier $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Kontakten beteiligt. Der Einsatz des *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiols in der Kristallisation führt zu faserigen Kokristallen, von denen keine Strukturanalyse möglich war.

Anhand der Kokristalle, in denen das *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol als fester Partner dient und das Substitutionsmuster der Diazabutadiene variiert wurde, kann eine von den Substituenten (Methoxy-, Methyl-, Dimethylaminogruppe) verursachte Veränderung der Struktur beobachtet werden. In der oben beschriebenen Reihenfolge der Substituenten steigt der Winkel, um den die beiden Verbindungen um die O-H...N-Brücke gegeneinander verdreht sind, von 9.0° über 40.9° auf 47.6° an, so daß zunehmend der treppenartige Aufbau in den Ketten und damit auch die Möglichkeit der $C_{sp^2}-H\cdots\pi$ -Wechselwirkung innerhalb der Ketten verloren geht. Während im Kokristall des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-

butadiens noch jeder Phenylring an vier dieser Kontakte beteiligt ist, sind die Phenylringe des 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens nur noch zweifacher $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Donor und die π -Systeme des Diols zweifacher Akzeptor. Im Kristallgitter des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens mit *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol setzt sich dieser Trend weiter fort, hier treten keine $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen mehr auf. Mit zunehmendem Verlust der $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\pi$ -Kontakte in den Strukturen werden aber zwischen den Ketten $C_{sp^2}\text{-H}\cdots\text{O-C}$ -Brücken, ausgehend von den Phenylringen der Diazabutadiene (methyl-, dimethylaminosubstituiert) zur Hydroxygruppe, möglich.

Tabelle 11.6.1.1: Vergleich der attraktiven Wechselwirkungen in den Kokristallen aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol mit 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien (**A**), 1,4-Bis-(4-methylphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien (**B**) und 1,4-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien (**C**); Abstände in [pm].

	C-H $\cdots\pi$		$C_{\text{Diaza}}\text{-H}\cdots\text{O-}$ C_{Diol}	Winkel ^[a]
	in den Ketten	zwischen den Ketten		
A	285.0/279. 6	281.3/299.8	—	9.0°
B	277.8	291.1	255.7 ^[b]	40.9°
C	—	—	240.0 ^[c]	47.6°

^[a]Winkel, um den die Moleküle an der O-H \cdots N-Brücke gegeneinander verdreht sind;

^[b]Zwischen den Ketten; ^[c]In den Ketten.

Gleichzeitig ändert sich auch die Lage der Ketten zueinander, sie sind nicht mehr um ein Molekül versetzt angeordnet, sondern liegen direkt übereinander, so daß jedes Diol beispielsweise von zwei Diolen und zwei Diazabutadienmolekülen umgeben ist und nicht mehr von vier Diazabutadienmolekülen. Insgesamt findet ein Übergang von der *edge-to-face*-Anordnung zwischen den Phenylringen der Diazabutadien zu denen der Diole, zur *offset face-to-face*-Anordnung der Phenylringe der Diazabutadiene untereinander und der *edge-to-edge*-Anordnung der Phenylringe der *meso*-Diole statt. Begleitet wird dieser Wechsel der Struktur durch die zusätzliche Ausbildung von $C_{sp^2}-H\cdots O-C$ -Brücken.

11.6.2 Spektroskopische Untersuchungen

Durch Variation der Substituenten an beiden Einzelkomponenten ändern sich nicht nur sterische Einflüsse, sondern auch die relative Lage der Molekülorbitale beider Verbindungen zueinander. Die eigentliche Akzeptorgruppe im Bisimin ist die zentrale Diazabutadieneinheit. Als Substituenten in 4-Position der Phenylringe der Diazabutadienmoleküle konnten bislang nur Donorgruppen eingeführt werden. Nach Erhalt

photochromer bzw. photoaktiver Kokristalle wurde das Ziel der Synthese akzeptorsubstituierter Diazabutadien nicht weiter verfolgt. Interessant ist, daß trotz des Donorcharakters der Substituenten alle Kokristalle, mit Ausnahme des dimethylaminosubstituierten Diazabutadiens, photoaktiv sind. Bisher waren nur Kokristalle mit donorsubstituierten Diolen und akzeptorsubstituierten *N,N'*-Bis-(benzyliden)-ethylendiaminen^[17-20] oder ein Kokristall aus Phenazin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol^[36], in dem das Diol nur als Spacer und Protonendonor fungiert, photochrom. Bei den hier beschriebenen Systemen wurden auch photoaktive Kokristalle aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol und methoxy- bzw. methylsubstituierten Diazabutadienen erhalten.

Den drei photochromen bzw. photoaktiven Kokristallen aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol bzw. den methoxy- und dimethylaminosubstituierten Diolen mit 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien ist gemeinsam, daß sie keine CT-Banden besitzen und im unbestrahlten Zustand kurzwelliger absorbieren als das 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien. Mit zunehmendem Donorcharakter der Substituenten an den Diolen muß weniger energiereich eingestrahlt werden.

Alle Kokristalle, die bestrahlt eine Farbänderung erfahren, sind paramagnetisch. Die Intensität des ESR-Signals hängt stark vom Substitutionsmuster ab, bei den Kokristallen des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols ist es deutlich schwächer als bei denen mit donorsubstituierten Diolen.

Die UV/Vis-Spektren der bestrahlten Kokristalle ähneln sich sehr stark, ihre Bandenmaxima liegen zwischen 439 und 634 nm. Ein Vergleich mit den UV/Vis-Spektren der bestrahlten Kokristalle aus donorsubstituierten *meso*-Diolen und akzeptorsubstituierten *N,N'*-Bis-(benzyliden)ethylendiaminen^[18] läßt den Schluß zu, daß die neuen langwelligen Absorptionen von radikalischen Verbindungen der substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene stammen können.

Die IR-Spektren der bestrahlten Proben zeigen ebenfalls alle ähnliche Veränderungen, bei 1659 bis 1703 cm^{-1} entstehen wenig intensive Banden im Bereich der $\text{C}=\text{NH}^+$ - und $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen. Im NH/OH -Valenzschwingungsbereich werden keine Veränderungen beobachtet. Nur beim Kokristall aus *meso*-1,2-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,2-ethandiol und 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien kann die Bande bei 1677 cm^{-1} unter anderem auf die Bildung von 4-Methoxybenzaldehyd, der durch oxidative Spaltung des Diols gebildet wird, zurückgeführt werden. Bei allen anderen photoaktiven Kokristallen wird die ^1H -NMR-Nachweisgrenze unterschritten oder es erfolgt keine Retropinakolisierung.^[96] Durch Erhitzen der kurz bestrahlten (<10 s) Proben können die UV/Vis-Ausgangsspektren zurückerhalten werden und die Kristalle werden wieder diamagnetisch. Die Veränderungen bei 1659-1703 cm^{-1} in den IR-Spektren sind jedoch nicht völlig reversibel.

Eine konsistente Interpretation auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse ist nicht möglich. Es wird angenommen, daß zwischen den Diazabutadienmolekülen und den Diolen ein lichtinduzierter

Elektronentransfer stattfindet. Über die Stabilisierung oder Weiterreaktion dieses Zustandes kann keine Aussage getroffen werden.