

12 Zusammenfassung

Aus den Kokristallisationen von Bisiminanaloga und bifunktionellen, symmetrischen

H-Donormolekülen konnten interessante supramolekulare Strukturen mit zum Teil emergenten Eigenschaften erhalten werden. Als Bisimin wurden substituierte 1,4-Diaza-1,3-butadiene und als Bisiminanaloga im erweiterten Sinn wurde Phenazin eingesetzt. Die bifunktionellen H-Donormoleküle beschränkten sich nicht nur auf die bereits in früheren Untersuchungen^[16-20] eingesetzten *meso*-Diolen, sondern es wurden auch Diole mit sp^2 -hybridisierten α -Kohlenstoffatomen, Dicarbonsäuren und ein Diamin in die Auswahl einbezogen.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Kokristall aus Phenazin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol wurde Photochromie festgestellt. Die nach dem lichtinduzierten Elektronentransfer vorliegenden Radikationen der Phenazinmoleküle können durch eine Protonierung des Radikalanions in diesem Zustand stabilisiert werden. Das *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol hat in dieser Struktur nur die Aufgabe eines Spacers und Protonendonors. Um wieder in den Ausgangszustand gelangen zu können, muß die Probe erhitzt werden.

Die aus Phenazin und 1,2-Ethandiol erhaltenen Fasern zeigen im belichteten Zustand ein aufgespaltenes ESR-Spektrum, das am besten mit einer 1:1-Überlagerung der Spektren des Phenazinradikalkations und des diprotonierten Phenazinradikalanions korreliert werden kann. Von weiteren

substituierten *meso*-1,2-Ethandiolen (4-pyridyl-, dimethylaminophenyl- und cyclohexylsubstituiert) konnten keine Kokristalle erhalten werden.

Die supramolekulare Struktur des Phenazins mit 2,2'-Dihydroxybiphenyl ist aus dreidimensionalen Untereinheiten, die aus drei Phenazinmolekülen und zwei Diolen bestehen, aufgebaut. Die Besonderheit dieser Struktur ist, daß zwei der drei Phenazinmoleküle nur über eine H-Brücke gebunden sind und wie die "Zähne eines Reißverschlusses" abwechselnd um 180° um die senkrecht auf der Molekülebene stehende C₂-Achse gedreht sind. Es werden zwei Stapel aus verschiedenen verbrückten Phenazinmolekülen aufgebaut. Die Analyse dieser Struktur barg die Möglichkeit eines selektiven Austausches dieser Phenazinmoleküle gegen Acridin. Der geplante Austausch konnte realisiert werden. Die Darstellung des aus den drei Komponenten Phenazin, Acridin und 2,2'-Dihydroxybiphenyl bestehenden isomorphen Kokristalls zeigt, daß auf der Grundlage der Analyse von Kristallstrukturen eine planbare supramolekulare Synthese möglich ist. Die Substitution von Acridin gegen strukturell ähnliche H-Brückenakzeptoren, wie Phenoxazin sowie Phenazin gegen Pyrazin sind denkbar.

Der systematische Austausch der Dirole, wie Hydrochinon und 1,5-Dihydroxynaphthalin in den Kokristallen mit Phenazin zeigt die Möglichkeit der Substitution einer Komponente unter Beibehaltung des Aufbauprinzips. In der Struktur des Kokristalls mit 4,4'-Dihydroxybiphenyl wird nur ein Teil des Strukturprinzips beibehalten. Die Dirole sind weiterhin untereinander

C_{sp^2} -H...O verbrückt, während die Phenazinmoleküle in dieser Struktur symmetrisch O-H...N bzw. C_{sp^2} -H...N-verbrückt sind.

In den Kokristallen mit Hydrochinon bzw. 1,5-Dihydroxynaphthalin sind die in Stapeln übereinanderliegenden Phenazinmolekülen unsymmetrisch über O-H...N- und C_{sp^2} -H...N-Brücken gebunden. Obwohl im Kokristall mit 1,5-Dihydroxynaphthalin noch C_{sp^2} -H...O-Brücken zwischen den Diolen ausgebildet werden und im Kokristall mit Hydrochinon nicht, wird in beiden Fällen eine fast identische Struktur verwirklicht.

Diese beiden Strukturen zeigen, daß es nicht in allen Fällen sinnvoll ist, cut-off-Kriterien für H-Brücken einzuführen, da diese implizieren, daß es sich bei größeren Abständen nur noch um van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den H-Akzeptoren und -Donatoren handelt. In der beschriebenen Struktur des Kokristalls aus Phenazin und Hydrochinon sollte dies nicht der Fall sein, da das gleiche Strukturmotiv ausgebildet wird.

Der sinnvolle Ausbau dieses in der Synthese supramolekularer Strukturen verwendeten "Baukastenprinzips" mit weiteren bifunktionellen Diolen und N-Heteroaromaten wurde in Kapitel 7.2.4 ausführlich beschrieben. Aufgrund der aus der Analyse dieser Strukturen gewonnenen Erkenntnisse wurden auch Molekülkombinationen vorgeschlagen, bei denen überwiegend C_{sp^2} -H...N verbrückte Strukturen entstehen sollten.

Die drei aus symmetrischen Dicarbonsäuren (Fumarsäure, 2,3-Dihydroxyfumarsäure und Oxalsäure) und Phenazin synthetisierten Kokristalle bilden O-H...N und C_{sp^2} -H...O verbrückte Ketten, die auch

untereinander $C_{sp^2}-H\cdots O$ verknüpft sind. Die Strukturen der Kokristalle mit den beiden Fumarsäuren, in denen die Phenazinmoleküle *offset face-to-face* zueinander liegen, sind bis auf die Hydroxygruppen in der 2,3-Dihydroxyfumarsäure fast identisch, so daß der in diesem Kokristall unter Schutzgas beobachtete thermisch induzierte Elektronentransfer auf das Vorliegen dieser reduzierend wirkenden Endioleinheit zurückgeführt wird.

Der Kokristall aus Phenazin und Oxalsäure unterscheidet sich durch die relative Orientierung der Phenazinmoleküle zueinander, sie liegen in einer *face-to-face*-Anordnung vor. Diese Strukturänderung induziert Photoaktivität, bei der es zur Bildung von π -Meren zwischen den Phenazinmolekülen kommt.

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, daß eine Moleküleigenschaft, das Phenazin stellt ein Weitz-System dar, von der vorherrschenden Struktur unterstützt bzw. unterdrückt werden kann sowie eine an eine bestimmte Kristallstruktur gebundene supramolekulare Eigenschaft, die lichtinduzierte Bildung des π -Mers, auftreten kann.

Eine außergewöhnliche Struktur konnte durch Kristallisation von Phenazin und

5,10-Dihydrophenazin im Verhältnis von 3 : 1 erhalten werden. In dieser Struktur ist das 5,10-Dihydrophenazin für eine organische Verbindung mit einer ungewöhnlich hohen Anzahl von Molekülen koordiniert. Es hat Kontakt zu vierzehn weiteren Molekülen. Davon sind allein sechs H-Brücken, zwei N-H \cdots N- und vier $C_{sp^2}-H\cdots N$ -Brücken, zu sechs Phenazinmolekülen ausgebildet, jede Molekülhälfte wirkt hier als tridentaler H-Donor von zwei

unterschiedlichen H-Brücken. Desweiteren wurde zwischen den 5,10-Dihydrophenazinmolekülen eine *edge-to-edge*-Anordnung an den kurzen Molekülseiten ausgebildet, die unseres Wissens bisher nicht beschrieben wurde.

Die dargestellten substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene zeigen zum Teil an den Festkörper gebundene Photochromie (methoxy-, hydroxy-, brom- und chlorsubstituiert), die die dimethylamino-, amino-, methyl- und acetylaminosubstituierten Verbindungen nicht zeigen. Durch Einstrahlen in die Bande ab 340 nm bilden sich neue langwellige Absorptionsbanden, deren Maxima im Bereich von 483 bis 510 nm liegen. Diese Farbänderung ist thermisch und photochemisch reversibel. In den bekannten Strukturen der beiden photochromen Verbindungen (methoxy- und bromsubstituiert) werden $C_{sp^2}\cdots H\cdots N$ verbrückte Molekülstapel gebildet, in denen die Phenylringe *offset face-to-face* angeordnet sind. In der Struktur der nicht photochromen methylsubstituierten Verbindung werden nur *edge-to-face*-Wechselwirkungen beobachtet. Ob nur die Struktur und/oder die Substitution das Auftreten der Photochromie bewirken, konnte nicht aufgeklärt werden. Es wird angenommen, daß eventuell eine lichtinduzierte Konformationsänderung der Moleküle vom Kristallgitter stabilisiert wird.

Gelänge es, die photochromen 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadiene in eine kristalline oder polymere Matrix einzubetten, in der die Photochromie über einen unbegrenzten Zeitraum stabil ist, dann könnten Datenträger entwickelt werden, die den zur Zeit verwendeten aus Azobenzolderivaten analog sind.

In den Kokristallen aus *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol mit verschiedenen substituierten 1,4-Bis-(aryl)-1,4-diaza-1,3-butadienen wird die Struktur kontinuierlich durch den Wechsel vom Methoxy- über Methyl- zum Dimethylaminosubstituenten, in 4-Position des Phenylrings, von den treppenartigen O-H...N verbrückten Ketten, zwischen denen *edge-to-face*-Wechselwirkungen auftreten, in Richtung der *offset face-to-face*-Anordnung mit C_{sp²}-H...O-Brücken abgeändert. Die Ursache liegt in dem größer werdenden Winkel, um den die beiden Komponenten um die O-H...N-Brücke verdreht sind. Er steigt von 9.0° über 40.9° auf 47.6° an. Im letztgenannten Fall wird auch eine *edge-to-edge*-Anordnung zwischen den Phenylringen der Diole beobachtet. Die Kokristalle des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens sowie der methylsubstituierten Verbindung mit den verschiedenen substituierten *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiolen sind photoaktiv. Es wird angenommen, daß ein lichtinduzierter Elektronentransfer zwischen dem Diol und dem Diazabutadien erfolgt. Über die Stabilisierung und/oder Weiterreaktion dieses Zustandes kann keine eindeutige Aussage gemacht werden.

Die vorliegenden Untersuchungen der Kristallstrukturen demonstrieren, daß bei systematischer Kombination auch an kleinen, symmetrischen Molekülen interessante und zum Teil neuartige Wechselwirkungen beobachtet werden können. Die gezielte Variation der Partnermoleküle in den supramolekularen Strukturen zeigt, daß ein Molekül in Abhängigkeit vom Partner unterschiedliche nichtkovalente Wechselwirkungen ausbilden kann.

Zusätzlich konnten Materialien mit emergenten Eigenschaften synthetisiert werden.

Die Synthese kristalliner supramolekularer Systeme stellt somit eine Methode dar, über die Materialien mit vielfältigen Eigenschaften zugänglich sind, ohne daß eine aufwendige Synthese komplexer Moleküle notwendig ist. Durch die kreative Suche nach geeignet erscheinenden Molekülkombinationen sind der supramolekularen Chemie bei der Synthese neuer Materialien fast keine Grenzen gesetzt.