

2 Einführung in die Thematik und Problemstellung

2.1 Einführung in die Thematik

Aufbauend auf dem von Reyes-Arellano^[16,17] untersuchten Kokristall aus *N,N'*-Dibenzylidenethylendiamin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (Abb. 2.1.a) wurden von Felderhoff^[17,18], Steller^[18-20] und Smolka^[18,20] die Auswirkungen einer gezielten Substitution in 4-Position der Aromaten auf die Eigenschaften der Kokristalle untersucht. Die Struktur der Kokristalle ändert sich dabei kaum, da die treppenartige Anordnung weiterhin von H-Brücken vorgegeben wird (Abb. 2.1.b).

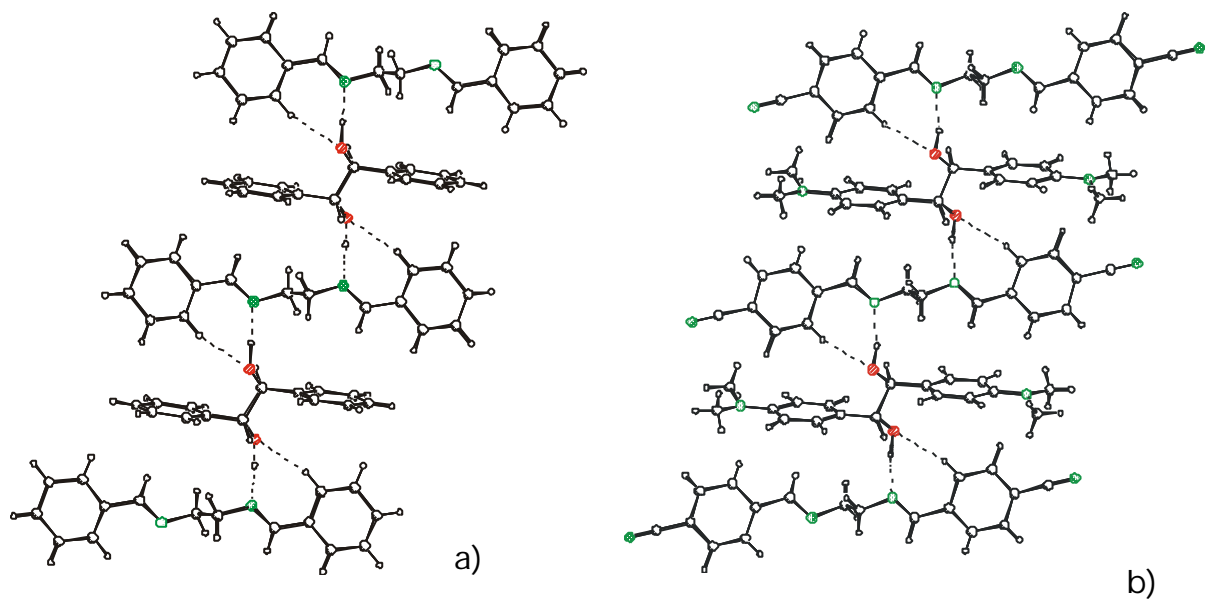


Abb. 2.1: Ausschnitte aus den Strukturen der Kokristalle: a) *N,N'*-Dibenzylidenethylendiamin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol, b) *N,N'*-Bis-(4-cyanobenzyliden)-ethylendiamin und *meso*-1,2-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-1,2-ethandiol.

Durch die Substitution der Bisimine mit Akzeptoren und der Dirole mit Donatoren konnten CT-Wechselwirkungen induziert werden. Bei diesen Untersuchungen konnte erstmalig intermolekulare Photochromie in supramolekularen Strukturen nachgewiesen werden. Das Einstrahlen in die

CT-Bande der Kokristalle führt zu einem Elektronentransfer von einem donorsubstituierten Diol auf ein akzeptorsubstituiertes Bisimin. Das dabei gebildete Radikalanion des Bisimins wird durch einen anschließenden Protonentransfer, ausgehend von einer Hydroxygruppe des Diols, stabilisiert. Thermisch kann durch Erhitzen der bestrahlten Kristalle wieder die Ausgangssituation hergestellt werden. Ausgehend von diesen Untersuchungen habe ich mich schon in der Diplomarbeit damit beschäftigt, Moleküle mit analogen Bisiminstrukturelementen bei der Kokristallisation einzusetzen. Es gelang mir dabei, weitere photochrome Kokristalle aus Phenazin bzw. 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien mit *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol darzustellen.

2.2 Problemstellung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, den in der Diplomarbeit^[20] vorgeschlagenen Mechanismus für die Photochromie im Kokristall aus Phenazin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (Abb. 2.2.1) durch weiterführende Untersuchungen und Variation des *meso*-Diols mit weiteren Beispielen zu belegen. Die Photochromie dieses Kokristalls wird auf einen lichtinduzierten Elektronentransfer zwischen den gestapelt vorliegenden Phenazinmolekülen zurückgeführt. Das photochemisch gebildete Radikalpaar (Phenazinradikalkation und -anion) wird durch die Protonierung des Radikalanions stabilisiert. Um eine mögliche Beteiligung der aromatischen Systeme des *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiols am Elektronentransfer auszuschließen, werden substituierte *meso*-1,2-Ethandiole ohne aromatische Systeme in die Kokristallisationsversuche aufgenommen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist dabei, ob die strukturbildene *meso*-1,2-Ethandioleinheit ausreicht, um Kokristalle dieser Struktur mit Phenazinmolekülen zu erhalten oder ob dieses Aufbauprinzip

noch von anderen Faktoren bestimmt wird.

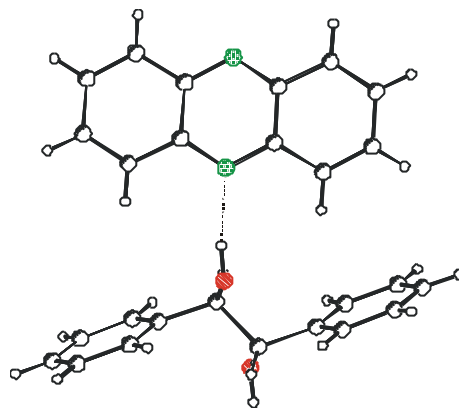


Abb. 2.2.1: Anordnung von Phenazin und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol im Kokristall.

Über die sich aus der Diplomarbeit ergebenden Aufgabenstellungen hinaus interessierten generell die Möglichkeiten der Kokristallisation von Phenazin mit unterschiedlichen bifunktionellen Partnern, die zur Bildung von H-Brücken befähigt sind. Für diese Untersuchungen bieten sich zusätzlich zu den bereits verwendeten substituierten *meso*-1,2-Ethandiolen^[16-20] weitere symmetrische Dirole, Dicarbonsäuren und Diamine an.

Aus der bisher nicht zu erklärenden Photochromie des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens (Abb. 2.2.2) sowie der des Kokristalls dieses Diazabutadiens mit *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (Abb. 2.2.3) ergeben sich die beiden folgenden Zielsetzungen.^[20] Die Photochromie des 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadiens ist an die Kristallstruktur gebunden. In Lösung kann sie nicht beobachtet

werden. Um festzustellen, ob die Phenylringe oder substituierte Phenylreste an den Diazabutadieneinheiten die bestimmenden Faktoren für die Photochromie im Festkörper darstellen, sollen diese Molekülfragmente systematisch variiert werden.

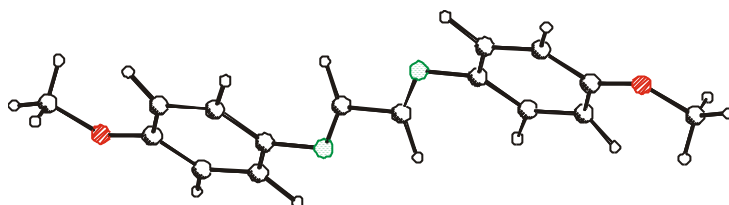


Abb. 2.2.2: Struktur von 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien.

Die Photochromie des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien mit *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol (Abb. 2.2.3) wurde nach den Studien an den ebenfalls photochromen Kokristallen aus akzeptorsubstituierten Bis-(benzyliden)ethylendiaminen und donorsubstituierten *meso*-1,2-Bis-(aryl)-1,2-ethandiolen nicht erwartet.^[17-19]

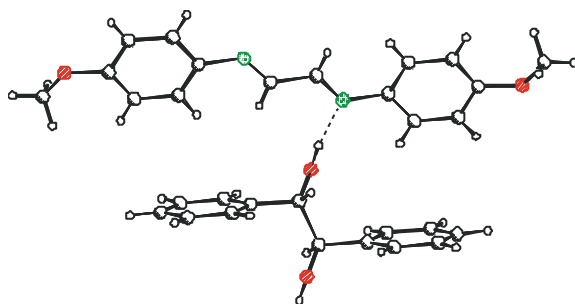


Abb. 2.2.3: Struktur des Kokristalls aus 1,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,4-diaza-1,3-butadien und *meso*-1,2-Diphenyl-1,2-ethandiol.

Es ist zu klären, wie sich die Eigenschaften der Kokristalle durch einen Austausch der Substituenten am Diol bzw. am Diazabutadien bei gleichbleibendem Partner verändern. Dabei ist es allerdings kaum möglich, nur die Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Substituenten zu variieren,

ohne auch gleichzeitig die geometrischen Verhältnisse zu verändern.