

**Einfluß von  
Konzentration, Temperatur und Druck  
auf das  
Aggregationsverhalten ionoider organischer  
Farbstoffe in Lösung**

Vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik  
der Universität-Gesamthochschule Paderborn  
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
— Dr. rer. nat. —

genehmigte Dissertation

von  
Diplom-Chemiker  
**Bernd Neumann**  
aus Minden

Paderborn 1999

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1994 bis April 1999 an der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Fachgebiet Physikalische Chemie des Fachbereichs Chemie und Chemietechnik.

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Pollmann
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Huber

Danksagung:

Herrn Prof. Dr. P. Pollmann danke ich für die Freizügigkeit in der Themenstellung sowie für die vielfältige Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Huber danke ich für seine stete Ansprechbarkeit in Sachen Lichtstreuung, den zahlreichen Diskussionen sowie der Übernahme des Korreferates.

Herrn Dipl.-Chem. R. Schweins („Ralla“) danke ich besonders für seine hilfsbereite und humorvolle Art, die wesentlich zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen hat.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Marsmann bedanke ich mich für die Durchführung der  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen.

Frau Dr. C. Schmidt und Dr. A. Hasenhindl von der Universität Freiburg danke ich für die ersten  $^{19}\text{F}$ -NMR-Testmessungen.

Herrn Dipl.-Ing. J. Stelten von der Universität Bremen danke ich für die Durchführung der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Messungen sowie die Beantwortung vieler experimenteller Fragen.

Für die kostenlose Bestimmung des Streukontrasts möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem.-Ing. D. Jacobi von der Universität Essen bedanken.

Der mechanischen Werkstatt unter der Leitung von Herrn Risse danke ich für die Anfertigung zahlreicher Bauteile, ohne die ein großer Teil dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Dipl.-Ing. R. Oesterhaus danke ich für die Entwicklung und den Bau einer Temperiersteuereinheit sowie für viele Reparaturdienste und Tips zur „Restauration“ des alten Cary 17.

Ferner danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in der Physikalischen Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zum Schluß möchte ich mich bei meinen Eltern für ihre Unterstützung bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1    Allgemeines	1
1.1.1    Cyaninfarbstoffe	1
1.1.2    Azofarbstoffe	3
1.1.3    Chromonics	4
1.15    Theoretische Grundlagen	9
1.1.5.1    Strukturtypen von Farbstoffaggregaten	9
1.1.5.2    Exzitonische Wechselwirkungen in dimeren Farbstoffaggregaten	11
1.1.5.3    Exzitonische Wechselwirkungen in polymeren Farbstoffaggregaten	15
1.2    Aufgabenstellung	15
<b>2. Experimentelles</b>	<b>17</b>
2.1    Messungen unter Hochdruck	17
2.1.1    Noble-Schlott-Zelle	17
2.1.2    Adsorptionsverluste	18
2.1.3    Schrumpfschlauchküvette	20
2.1.4    PTFE-Stempelküvette	21
2.1.5    Schraubküvette	23
2.1.6    Hochdruckzelle	24
2.1.7    Lichtleiter	24
2.1.8    Meßanordnung 1	26
2.1.9    Meßanordnung 2	27
2.2    Messungen unter Normaldruck	27
2.2.1    Temperierzelle	27
2.2.2    Heiztisch	28
2.2.3    Schraubküvette	29
2.2.4    Lichtleiter	29
2.3    Substanzen	29
2.3.1    Cyaninfarbstoffe	29
2.3.2    Azofarbstoffe	30
2.3.3    Reinheit der Substanzen	31
<b>3. Ergebnisse und deren Diskussion</b>	<b>33</b>
<b>3.1 Methodenvergleich am Beispiel des Azofarbstoffs Acid Red 266</b>	<b>33</b>



<b>3.1.1 <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie</b>	<b>33</b>
3.1.1.1 Experimentelles	33
3.1.1.2 Theoretische Einführung	34
3.1.1.3 Ergebnisse	35
3.1.1.4 Abschließende Bemerkungen	40
<b>3.1.2 UV/VIS-Spektroskopie</b>	<b>41</b>
3.1.2.1 Untersuchungen in Methanol	41
3.1.2.2 Azo-Hydrason-Tautomerie	43
3.1.3 Untersuchungen in Wasser	44
3.1.3.1 Ergebnisse in Abwesenheit von Elektrolyt	44
3.1.3.2 Ergebnisse in Gegenwart von Elektrolyt	51
<b>3.1.4 Statische Lichtstreuung</b>	<b>59</b>
3.1.4.1 Experimentelles	59
3.1.4.2 Probenpräparation	59
3.1.4.3 Bestimmung des Streukontrasts	59
3.1.4.4 Theoretische Einführung	60
3.1.5 Ergebnisse	61
3.1.5.1 Ergebnisse in Abwesenheit von Elektrolyt	61
3.1.5.2 Ergebnisse in Gegenwart von Elektrolyt	65
3.1.6 Abschließende Bemerkungen zum Acid Red 266	72
<b>3.2 Spektroskopische Untersuchungen der Cyaninfarbstoffe PIC und DYE A</b>	<b>75</b>
3.2.1 Vorbetrachtungen zum PIC	75
3.2.2 Strukturvorschläge	75
3.2.3 Verdünnte Lösungen	77
3.2.4 Konzentriertere Lösungen	86
3.2.5 Aggregatgrößen	89
3.2.6 Flüssigkristalline Eigenschaften	97
3.2.7 Abschließende Betrachtungen	102
3.3 Aggregationsverhalten von DYE A	104
3.3.1 Verdünnte Lösungen	104
3.3.2 Konzentriertere Lösungen	110
<b>3.4 Spektralverschiebungen der Cyaninfarbstoffe unter Druck</b>	<b>112</b>

3.4.1 Problemstellung	112
3.4.2 Theoretische Ansätze zur Wellenlängenverschiebung	113
3.4.3 Druckabhängigkeit der Brechungsindizes	114
3.4.4 Ergebnisse	115
3.4.5 Vergleich mit den Ergebnissen von Dähne und Spitz	119
3.4.6 Vergleich mit den Daten von Chan und Lindrum	120
3.4.7 Zusammenfassende Bemerkungen	122
<b>3.5 Spektralverschiebungen der Azofarbstoffe unter Druck</b>	<b>123</b>
3.5.1 Untersuchungen in Ethylenglykol	123
3.5.2 Untersuchungen in Wasser	127
<b>3.6 Spektralverschiebungen der Azofarbstoffe durch Elektrolytzusatz</b>	<b>134</b>
3.6.1 Untersuchungen an BP4B und Kongo Rot	134
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>138</b>
<b>5. Literaturverzeichnis</b>	<b>140</b>

# 1. Einleitung

## 1.1 Allgemeines

Die Untersuchung von Prozessen der Selbstorganisation relativ einfacher molekularer Bausteine zu geordneten supramolekularen Strukturen ist momentan Gegenstand intensiver Forschung [1-5]. Im Gegensatz zur molekularen Chemie, die sich überwiegend mit kovalenten Bindungen zwischen Atomen befaßt, beruht die supramolekulare Chemie auf intermolekularen Wechselwirkungen, also einer Aggregation oder Assoziation von zwei oder mehreren Bausteinen gleicher oder unterschiedlicher Art, die durch physikalische Bindungen zusammengehalten werden [6]. Dabei ist nicht nur die Art der Moleküle, sondern vielmehr deren Anordnung zueinander mit den daraus resultierenden Wechselwirkungen für eine spezifische Funktionsweise entscheidend. Das vielleicht bedeutendste Beispiel für ein derartiges System stellt die Natur mit der Photosynthese. Erst eine entsprechende räumliche Orientierung von Chlorophyllmolekülen, die durch die Bindung an Proteine festgelegt wird, erlangt die gesamte Einheit im Vergleich zu den Einzelmolekülen völlig neue optische Eigenschaften und damit ihre hochspezifische biologische Funktion zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie [7-10].

Ähnliche Prinzipien werden in der molekularen Photonik zum Aufbau optischer Schaltelemente genutzt [1,5].

Die Kenntnis des Aufbaus organisierter Nanosysteme ist für ein Verständnis und besonders für eine technische Anwendung eine wichtige Voraussetzung. Allerdings ist eine detaillierte Strukturaufklärung dieser Systeme im allgemeinen schwierig, so daß oftmals weniger komplizierte Systeme aufgrund der Vorteile einer einfacheren Analytik und besseren Übersichtlichkeit hinsichtlich Struktur/Eigenschaftsbeziehungen untersucht werden. Beispielsweise können ionische Farbstoffe als Modellsubstanzen für biologisch relevante Moleküle dienen, da sie in Wasser löslich sind, in diesem Lösungsmittel aggregieren können und aufgrund ihrer Farbigekeit spektroskopisch gut detektierbar sind.

Durch das Auftreten neuer Absorptionsbanden oder relativ großer Spektralverschiebungen, die bereits mit dem bloßem Auge wahrgenommen werden können, läßt sich direkt eine Aggregation feststellen.

### 1.1.1 Cyaninfarbstoffe

Cyaninfarbstoffe, die auch unter dem Namen Polymethinfarbstoffe [11] bekannt sind, besitzen ein ausgedehntes und maximal delokalisiertes Elektronensystem. Dieses führt zu einer hohen Polarisierbarkeit der Moleküle, die vergleichsweise starke Dispersionswechselwirkungen ermöglicht. Hierin liegt ein wesentlicher Grund für ihre ausgeprägte Aggregationsneigung. Einen typischen Vertreter dieser Farbstoffklasse zeigt Abb. 1 am Beispiel des Pseudoisocyaninchlorids (PIC):

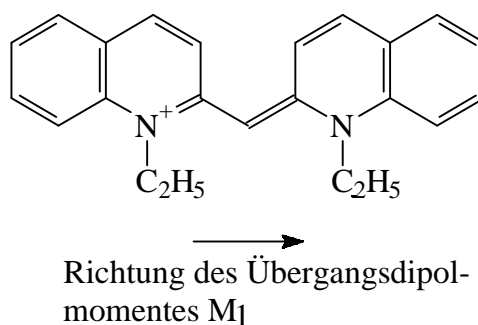


Abb. 1: PIC mit eingezeichneter Richtung des Übergangsdipolmomentes M<sub>1</sub>

Dieser Farbstoff zeichnet sich in aggregierter Form durch teilweise drastische Veränderungen seines Absorptionsspektrums gegenüber dem der Einzelmoleküle aus [11-14]. Einige Cyaninfarbstoffe, darunter auch das PIC, zeigen das Auftreten von J-Aggregaten, die sich durch eine charakteristische schmalbandige Absorption im langwelligen Spektralbereich, eine J-Bande, bemerkbar machen [15] (vgl. Abb. 13 auf S. 10). Dabei wird die Anregungsenergie über mehrere, durch Coulomb-Wechselwirkungen gekoppelte Moleküle delokalisiert, wodurch sich die geringe Halbwertsbreite dieser Absorptionsbande im Vergleich zu der der Monomeren erklärt [16]. Dieser Effekt der Linienbreitverengung aufgrund ausgedehnter Delokalisation wird als „exchange narrowing“ bezeichnet [17]. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß bereits 1938 dieser Bandentyp von dem Physiker Franck am Beispiel des Pseudoisocyaninchlorids als Exzitonband interpretiert wurde [18].

Der Begriff des Exzitons stammt aus der Festkörperphysik und beschreibt das Vorliegen eines Elektron-Loch-Paares, das beispielsweise durch Anregung mit Licht entstanden ist [19]. Da sich ein Exziton meist über eine größere Anzahl von Molekülen bzw. Gitterbausteinen erstreckt, ist für seine Erscheinung das Vorhandensein einer gewissen Ordnung (Translations-symmetrie) und die Existenz von Coulombkräften notwendig [19]. Man unterscheidet zwei Typen von Exzitonen:

#### 1.) Mott-Wannier-Exzitonen:

Dort ist die Kopplung zwischen Elektron und Loch schwächer als die Kopplung der Moleküle untereinander. Demzufolge bezeichnet man das Exziton als schwach gebunden. Beispiele für diesen Typ sind Halbleiter wie Cu<sub>2</sub>O mit deutlich kovalentem Bindungsanteil [19].

#### 2.) Frenkel-Exzitonen:

Bei ihnen ist die Kopplung zwischen Elektron und Loch stärker als die Kopplung der Moleküle untereinander. Entsprechend ist das Exziton stark gebunden und bleibt somit im wesentlichen am gleichen Gitterbaustein lokalisiert. Dennoch kann es sich als Quasiteilchen durch ein Kollektiv von Molekülen bewegen, jedoch dabei nur Energie aber keine Ladung transportieren [19]. Beispiele sind viele organische Molekülkristalle, die nur durch relativ schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden und einige Farbstoffaggregate.

Diese kooperativen Wechselwirkungen in den Farbstoffaggregaten, die zum Teil stark von der Aggregatgröße abhängig sind, führen mitunter zu hohen nichtlinearen optischen Koeffizienten [20,21], die diese Materialien als optische Bauelemente, beispielsweise zur Frequenzverdopplung von Laserlicht oder für die Entwicklung optischer Computer, auszeichnen [5].

Molekulare Farbstoffaggregate stellen als Nanopartikel ein überaus interessantes Forschungsobjekt dar, da sie aufgrund ihrer konzentrationsabhängigen Größe einen wichtigen und gleichzeitig leicht zu beeinflussenden Parameter (Größe) hinsichtlich der Untersuchung von Eigenschaftsveränderungen beim Übergang isolierter Einzelmoleküle in Richtung eines geordneten Festkörpers besitzen.

Praktische Bedeutung haben vor allem Cyaninfarbstoffe als Sensibilisatoren im photographischen Prozeß erlangt [22,23]. Die spektrale Sensibilisierung wird dabei von Farbstoffaggregaten verursacht, die an den Oberflächen von Silberhalogeniden adsorbiert vorliegen. In diesem Zusammenhang ist auch die Umwandlung von Licht- in elektrische Energie zu nennen, die in Kombination von aggregierten Farbstoffschichten mit Halbleiter-Elektroden in Form einfacher Photozellen ermöglicht wird [24-28]. Beiden Anwendungen liegt die kollektive Eigenschaft der Photoleitung aggregierter Farbstoffmoleküle zugrunde.

### **1.1.2 Azofarbstoffe**

Anionische Azofarbstoffe werden in drei Klassen unterteilt: Säure-, Direkt- und Reaktivfarbstoffe. Die Namensgebung basiert hierbei auf den Bedingungen, unter denen sie im Färbeprozess aufgebracht werden, womit ihre praktische Bedeutung vor allem in der Textil- und Papierfärbung liegt. Die in dieser Arbeit untersuchten Azofarbstoffe sind Säure- (Acid Red 266) und Direktfarbstoffe (BP4B und Kongo Rot).

Azofarbstoffe können ebenso wie Cyaninfarbstoffe in Wasser aggregieren. Sie unterscheiden sich von letzteren jedoch dadurch, daß in Absorptionsspektren ihrer aggregierten Form keine J-Bande auftritt. Dies wird darauf zurückgeführt, daß der Chromophor, die Azo-Gruppe, im Gegensatz zu Cyaninfarbstoffen, keine Ladung trägt [29]. Meist beobachtet man mehr oder weniger stark ausgeprägte hypsochrome (kurzwellige), bathochrome (langwellige) und hypochrome (intensitätsverringende) Verschiebungen im Fall einer Aggregation.

Azofarbstoffe sind spektroskopisch nicht so detailliert untersucht wie die Cyaninfarbstoffe, was damit zusammenhängen mag, daß sie oftmals sehr breite und wenig strukturierte Absorptionsbanden zeigen. Zudem kann die Interpretation der Absorptionsspektren im Fall einer Azo-Hydrazon-Tautomerie zusätzlich erschwert werden (s. 3.1.1.2).

In der Literatur existieren viele widersprüchliche Angaben über die Aggregatgrößen dieser Farbstoffklasse, ebenso wie bei den Cyaninfarbstoffen, was größtenteils auf die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden und Versuchsbedingungen z.B. unterschiedliche Elektrolytgehalte) zurückzuführen ist [30-58].

### 1.1.3 Chromonics

Die in dieser Arbeit untersuchten Farbstoffe sind überwiegend solche, die in Wasser bei entsprechenden Konzentrationen lyotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden können. Solche Systeme werden als Chromonics bezeichnet und stellen im Gegensatz zu den schon lange bekannten Amphiphilen eine neue Klasse lyotroper Flüssigkristalle dar (s. Tab. 1) [59-66]. Die Namensgebung bezieht sich hierbei nicht etwa auf die Farbigkeit der Verbindungen, sondern geht auf das Asthmamittel INTAL (Dinatrium*chromoglykat*, engl. Abkürzung: DSCG, s. Abb. 2) zurück, an dem erstmals flüssigkristalline Phasen dieses neuen Typs beobachtet wurden.

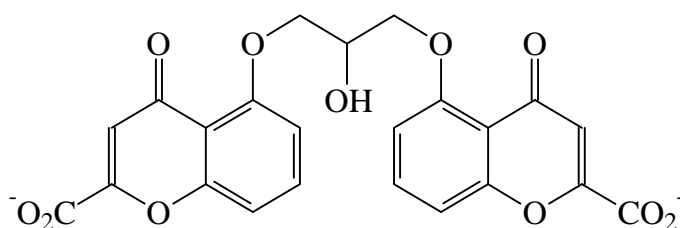


Abb. 2: DSCG

Tabelle 1: Vergleich zwischen Amphiphilen und Chromonics.

	Amphiphile	Chromonics
Molekülstruktur	polarer Kopf, hydrophober Schwanz	planare aromatische kleine Moleküle
Typ. Vertreter	Tenside	Antiasthmamittel, Farbstoffe, DNA
Aggregationsverhalten/ Triebkraft	überwiegend entropisch Minimierung der Oberflächenspannung CMC	entropisch und enthalpisch kontinuierliches Wachstum CMC?*
Mesophasentypen	kubisch, nematisch, lamellar, hexagonal, invers	nematisch, hexagonal, smektisch
Röntgenmuster	diffuse 0.45 nm (Alkylketten)	scharfe 0.34 nm (Stapelperiodizität)

Zwar ist bislang schon einiges über die flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Verbindungen bekannt, aber noch immer relativ wenig über den genaueren Aufbau der supramolekularen Strukturen [68-71]. Hier hat es allerdings nie an interessanten Strukturvorschlägen gemangelt. Anfangs wurden für einige Chromonics geldrollenförmige Molekülstapel vorgeschlagen, um das Zustandekommen der je nach Konzentration vorliegenden nematischen und auch hexagonalen Phasen zu erklären. Für das DSCG wurden säulenförmige Aggregate vorgeschlagen,

\* Für einige Azofarbstoffe mit entsprechend langen Alkylresten wurde eine CMC gefunden [72,73].

die nach Woodard und Hartshorne einen runden Querschnitt [70,71], nach Lydon aber einen quadratischen Querschnitt besitzen sollen, der über tetramere Einzelbausteine realisiert werden soll [68, 69].

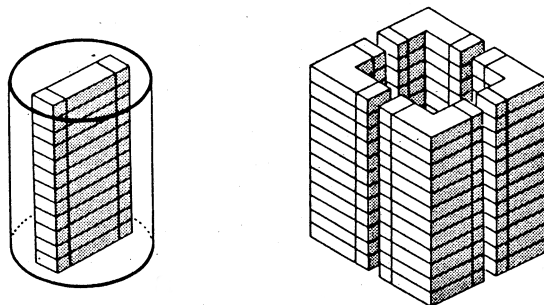


Abb. 3: Modellvorschläge für die Phasenbausteine des DSCG. Links: Säulen mit rundem Querschnitt nach Hartshorne und Woodard. Rechts: Quadratische Säulen, die über Salzbrücken der Carboxylgruppen zusammengehalten werden, nach Lydon.

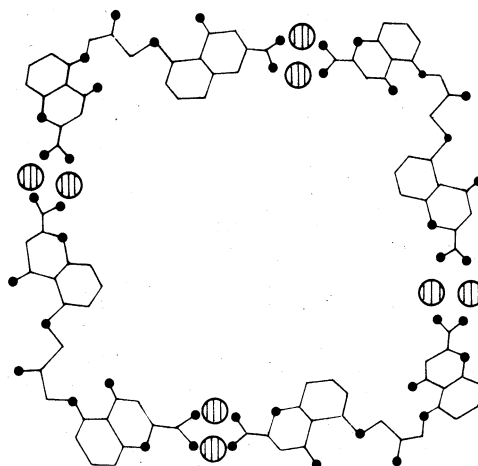


Abb. 4: Modellvorschlag quadratischer Hohlzylinder für DSCG nach Lydon [68]. Die Carboxylgruppen (schwarz) sollen über Natriumionen (schraffiert) untereinander Salzbrücken ausbilden.

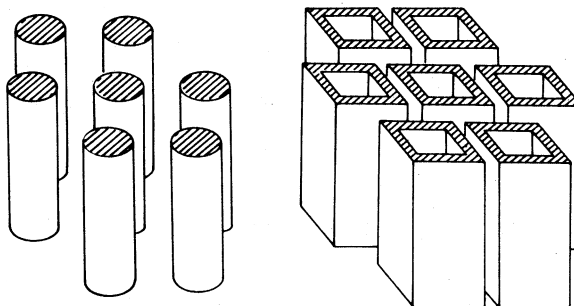


Abb. 5: Vorschläge für die M-Phase (hexagonal) des DSCG nach Hartshorne und Woodard (links) und nach Lydon [68] (rechts).

Wie bereits in Tab. 1 erwähnt, läßt sich auch die DNA als ein chromonisches System auffassen, da sie zum einen aus gestapelten aromatischen Molekülen besteht und sogar bei entsprechender Konzentration lyotrope flüssigkristalline Phasen bilden kann [74]. Darüber hinaus können in die DNA flache aromatische Moleküle, z.B. auch Farbstoffmoleküle, eingebaut werden [75-77], wie in Abb. 6 dargestellt.

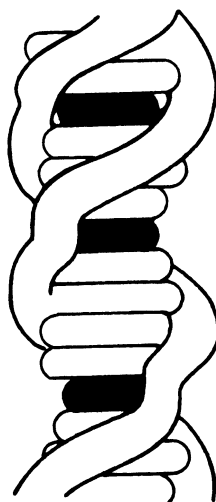


Abb. 6: Interkalation planarer aromatischer Moleküle (dunkel eingezeichnet) in die Doppelhelix der DNA.

All diesen Systemen ist gemeinsam, daß sie sich im Lösungsmittel Wasser durch das Zusammenwirken relativ schwacher Kräfte, wie  $\pi$ ,  $\pi$ - und van-der-Waals Wechselwirkungen (ungerichtet), sowie elektrostatischer Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen (gerichtet) und entropischer Beiträge reversibel organisieren [2,4,29,79-82].

Auch die B-Form der DNA weist eine Stapelperiodizität von 0.34 nm auf, wie durch Röntgenbeugung gezeigt wurde [78].

Die relativ hohe Ordnung chromonischer Systeme verdeutlicht sich in charakteristischen Röntgenbeugungsmustern, wie Abb. 7 zeigt.



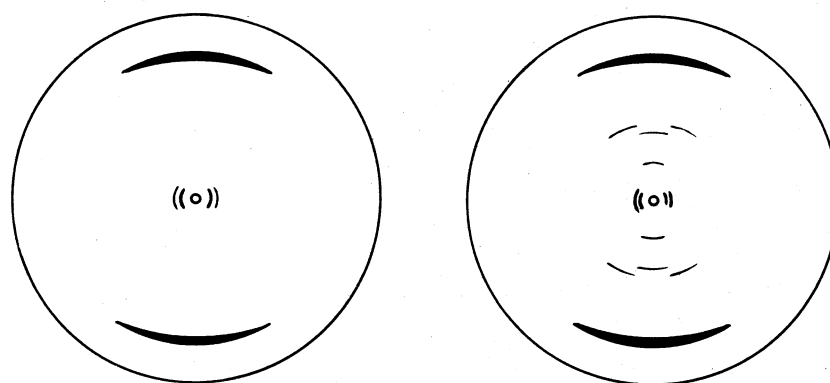


Abb. 7: Röntgenbeugungsmuster der hexagonalen M-Phasen des Azofarbstoffs Sirius Brown RLL bei 18 Massen-% (links) und von DSCG (rechts) bei 30 Massen-% nach [59]. Die axialen Bögen (Weitwinkelbereich) entsprechen einer Stapelperiodizität von 0.34 nm. Die inneren äquatorialen Bögen resultieren aus der hexagonalen Symmetrie.

Im folgenden werden einige Aggregattypen vorgestellt, die zur Erklärung potentieller bzw. nachgewiesener flüssigkristalliner Ordnung herangezogen werden (s. Abb. 8 bis 12).

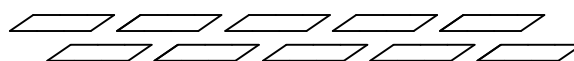


Abb. 8: Lineares fadenförmiges Aggregat

Für die J-Aggregate des PIC wird eine lineare fadenförmige Geometrie, wie in Abb. 8 dargestellt, diskutiert [83,84]. Eine Parallelorientierung mehrerer solcher linearer Aggregate, wie sie Abb. 8 zeigt, könnte die Ausbildung einer nematischen Phase erwarten lassen [14,83-85]. Der experimentelle Beweis hierfür konnte bislang noch nicht erbracht werden. Neben den erwähnten fadenförmigen Aggregaten wurden besonders in der älteren Literatur helikale, bzw. säulenförmige Aggregate vorgeschlagen [16,86-88]. Diese Sichtweise gewinnt in der neueren Literatur offensichtlich wieder an Bedeutung [89-91].

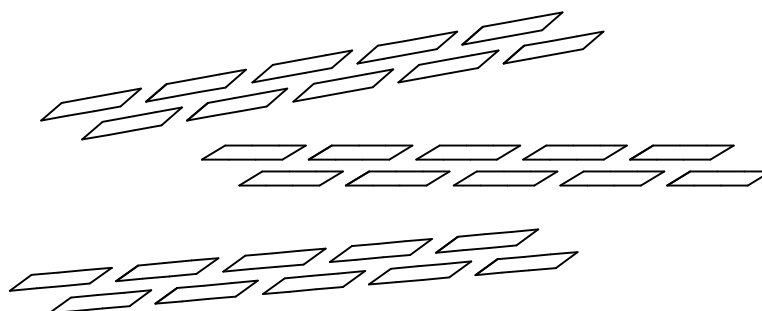


Abb. 9: Parallelorientierung linearer Aggregate in nematischer Ordnung

Eine weitere Möglichkeit einer flüssigkristallinen Ordnung bieten „brickwall“- oder Mauerwerkaggregate (s. Abb. 10).

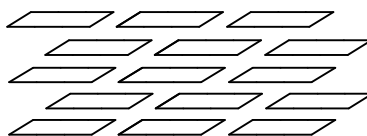


Abb. 10: Mauerwerkaggregat

Diese zweidimensionalen Mauerwerkaggregate können sich zu smektischen Schichten ordnen. Die Röntgendaten solcher konzentrierten Lösungen sprechen für einen ungewöhnlich hohen intermolekularen Ordnungsgrad [90]. Von Tiddy wurde angenommen, daß die smektische Ordnung Resultat der intermolekularen elektrostatischen Abstoßung zwischen den gleichsinnig geladenen Aggregatschichten ist, die auf die Ladungen der Einzelmoleküle zurückgeht (vgl. S. 29).

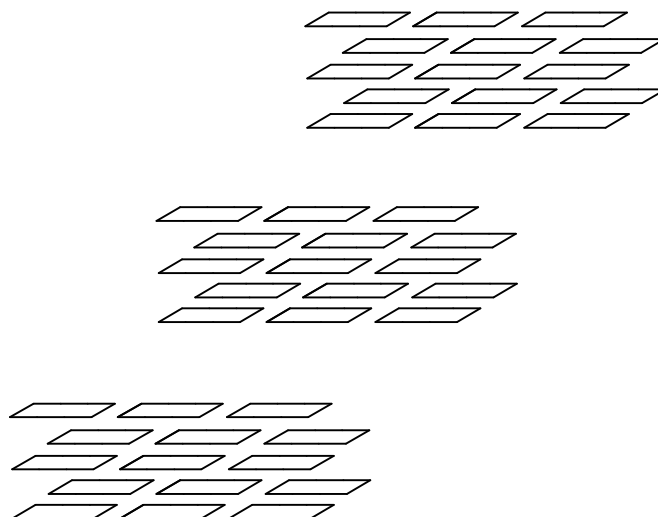


Abb. 11: Smektische Ordnung von Mauerwerkaggregaten

Darüber hinaus wurden auch zylindrische, bzw. helikale Aggregate vorgeschlagen, wie in Abb. 12 dargestellt.

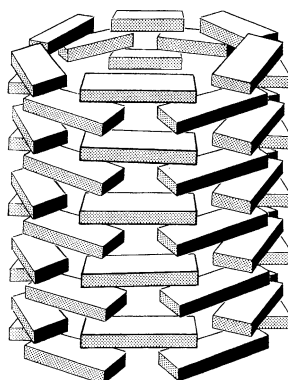


Abb. 12: Hohlzylindermodell für den Azofarbstoff Acid Red 266 nach Tiddy [67]

Gerade in jüngerer Zeit haben letztere Aufsehen erregt, da sie interessante Beispiele für das Auftreten von spontaner Chiralität darstellen, obwohl sie aus achiralen Einzelmolekülen bestehen [92]. In diesen Fällen ist die beobachtete Chiralität die Folge einer supramolekularen Selbstorganisation achiraler Bausteine.

## **1.1.5 Theoretische Grundlagen**

### **1.1.5.1 Strukturtypen von Farbstoffaggregaten**

Farbstoffaggregate werden in H- und J-Aggregate unterteilt. Liegt die Absorptionswellenlänge der Aggregate relativ zu der der Monomeren kurzwellig (hypsochrom), dann spricht man von einer H-Bande bzw. von H-Aggregaten [15]. Liegt das Absorptionsmaximum der Aggregate langwellig (bathochrom) im Vergleich zu dem der Monomeren, so bezeichnet man die Bande als J-Bande bzw. die Aggregate als J-Aggregate [15]. Dies läßt sich sehr anschaulich an verschiedenen konzentrierten wäßrigen Lösungen des PIC demonstrieren, wie in Abb. 13 gezeigt. Die Spektren sind jeweils auf die maximale Intensität normiert, um die metachromatischen Effekte (Wellenlängenverschiebungen und Intensitätsänderungen) zu betonen.

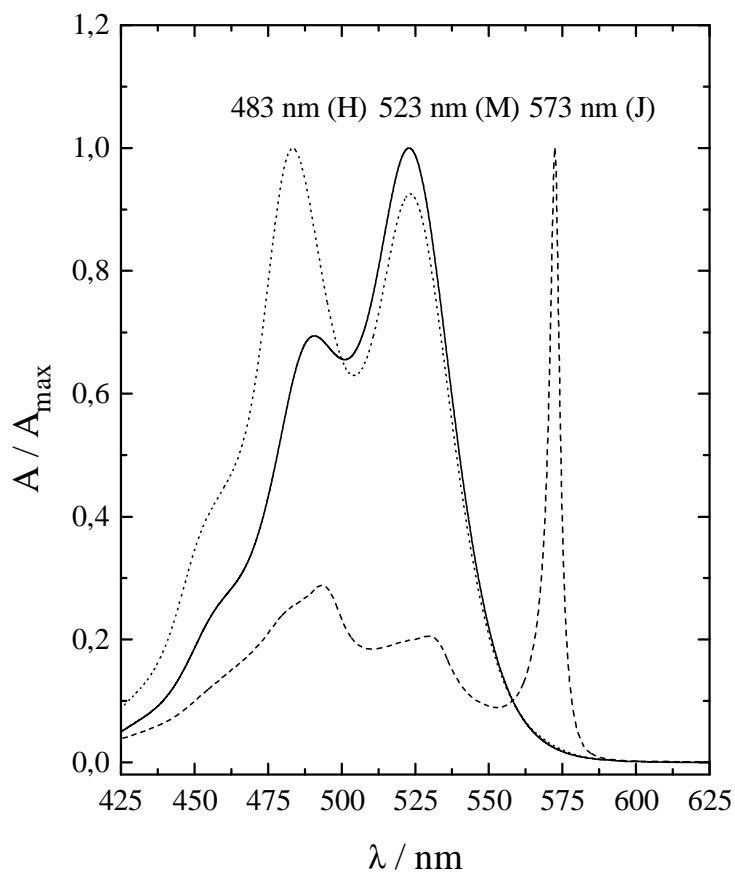
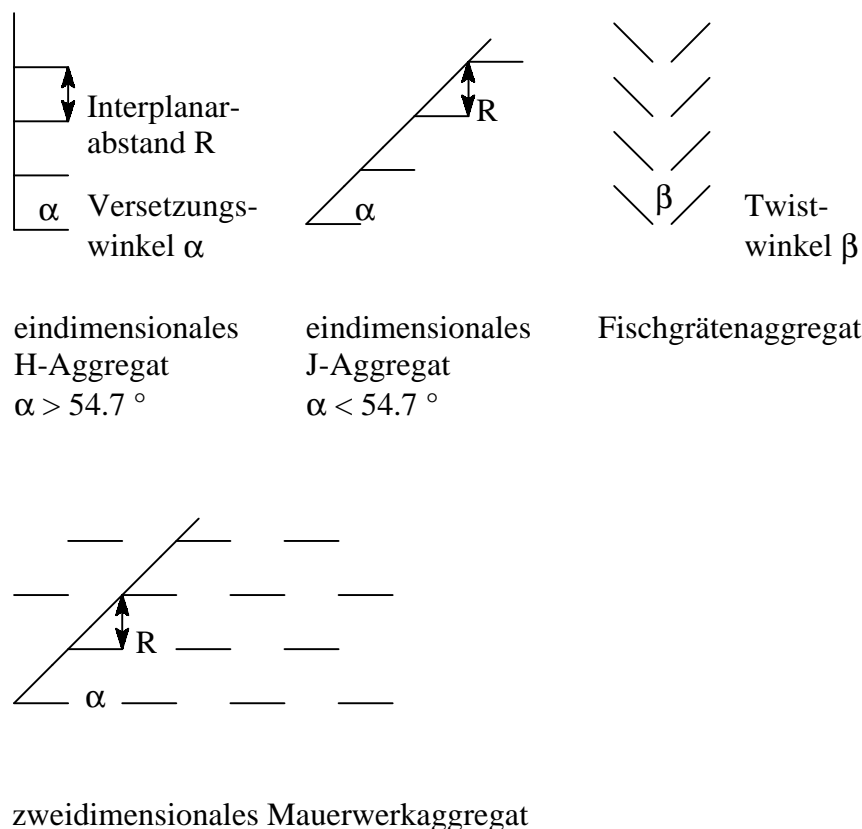


Abb. 13: Normierte Absorptionsspektren von PIC in Wasser. (----) J-Aggregate:  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $12^\circ \text{C}$ . (—) Monomere:  $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $20^\circ \text{C}$ . (.....) H-Aggregate:  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $12^\circ \text{C}$ .

Die Aggregate lassen sich über ihre Dimensionalität, den Interplanarabstand  $R$  zwischen benachbarten Molekülen und den Versetzungswinkel  $\alpha$  zwischen der Moleküllängsachse und der Aggregatachse beschreiben. Eine Darstellung verschiedener Aggregattypen zeigt Abb. 14.



**Abb. 14:** Modelle für Farbstoffaggregate.  $R$  ist der Interplanarabstand zwischen den Molekülen,  $\alpha$  ist der Winkel zwischen der Moleküllängsachse und der Richtung der Aggregatachse ( $\text{---}$ ),  $\beta$  ist der Winkel zwischen den Molekülachsen bei nicht paralleler Anordnung der Moleküle.

Bei der Aggregation von Farbstoffen können, wie bereits erwähnt, je nach vorliegendem Aggregattyp entsprechende Wellenlängenverschiebungen beobachtet werden. Im Fall von Stapelaggregaten mit einem Versetzungswinkel größer als  $54.7^\circ$  beobachtet man eine hypochrome Verschiebung relativ zur Monomerenabsorption und bezeichnet diesen Typ als H-Aggregat und die entsprechende Bande als H-Bande [15]. Bei Aggregaten mit einem Versetzungswinkel kleiner als  $54.7^\circ$  beobachtet man eine Rotverschiebung und bezeichnet die entsprechende Bande nach ihren Entdeckern Jelley und Scheibe als J- oder Scheibe-Bande [11,13].

### 1.1.5.2 Exzitonische Wechselwirkungen in dimeren Farbstoffaggregaten

Im folgenden bleiben die theoretischen Betrachtungen, die für ein Verständnis des Zustandekommens der beobachteten Spektralverschiebungen erforderlich sind, nur auf dimere Farbstoffeinheiten beschränkt, da sie für eine Beschreibung der wesentlichen Effekte ausreichend sind. Die Grundlagen exzitonischer Wechselwirkungen in kristallinen Festkörpern wurden von Davydov erarbeitet [93]. Später wurden von McRae et al. sowie von Kasha et al. diese Überlegungen auf Farbstoffaggregate angewandt, wobei die Wechselwirkungen der

Moleküle durch die von Punktdipolen angenähert wurden [94-98]. Auf diese Weise ist eine Wellenlängenverschiebung aggregierter Farbstoffmoleküle erklärbar.

Sowohl bei paralleler als auch bei nicht paralleler Anordnung der Übergangsdipolmomente  $M_1$  und  $M_2$ , die mit der Moleküllängsachse zusammenfallen, sind diese durch den Interplanarabstand  $R$  voneinander separiert. Der Versetzungswinkel  $\alpha$  ist der Winkel zwischen der Richtung der Aggregatachse (----) und den Übergangsdipolmomenten  $M_1$  bzw.  $M_2$ , wie Abb. 15 verdeutlicht:

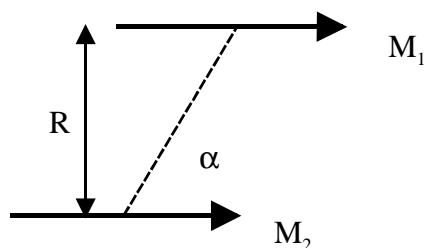


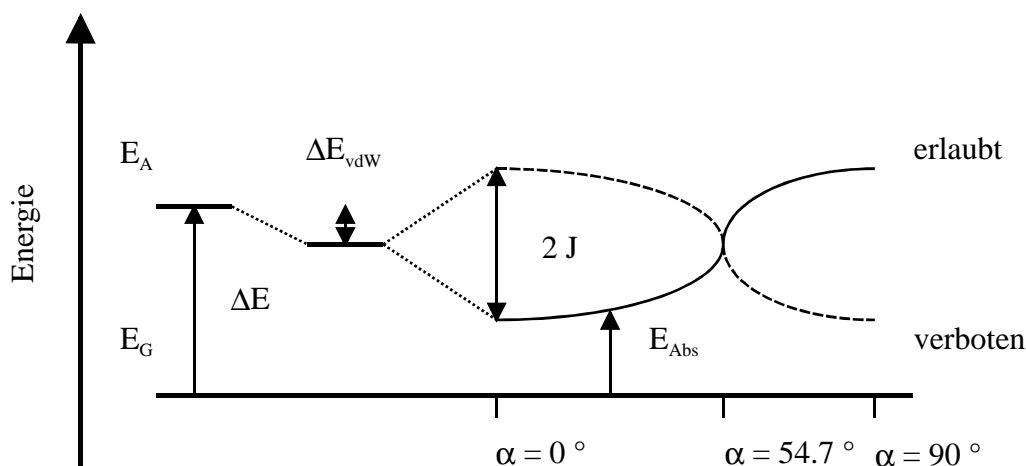
Abb. 15: Interplanarabstand  $R$  und Versetzungswinkel  $\alpha$  zwischen den Übergangsdipolmomenten  $M_1$  und  $M_2$  und der Aggregatachse (----).

Für H-Aggregate ist  $\alpha$  größer als  $54.7^\circ$ , für J-Aggregate kleiner als  $54.7^\circ$ . Der funktionale Zusammenhang ist gegeben durch Gl. 1 [95]:

$$J = (M^2 / R^3) \cdot [1 - 3 \cdot \cos^2(\alpha)] \quad (1),$$

$J$  ist die exzitonische Wechselwirkungsenergie,  $M$  das Übergangsdipolmoment des Monomeren,  $R$  der Interplanarabstand und  $\alpha$  der Versetzungswinkel.

Die Abhängigkeit der Absorptionsenergie vom Versetzungswinkel  $\alpha$  zwischen Molekül- und Aggregatachse veranschaulicht Abb. 16:



**Abb. 16:** Abhängigkeit der Absorptionsenergie vom Versetzungswinkel  $\alpha$  zwischen Molekül- und Aggregatachse bei zwei parallel zueinander angeordneten Farbstoffmolekülen.  $\Delta E_{\text{vdW}}$  ist die Differenz der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergien von Grund- und angeregtem Zustand, die vereinfacht nur beim angeregten Zustand eingezeichnet ist.  $\Delta E$  ist die Differenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand,  $E_{\text{Abs}}$  ist die Absorptionsenergie und  $J$  die exzitonische Wechselwirkungsenergie.

Nach Abb. 17 resultieren zwei Davydovkomponenten für die Absorptionsenergien, die senkrecht zueinander polarisiert sind und sich durch die doppelte exzitonische Wechselwirkungsenergie  $2J$  voneinander unterscheiden:

$$E_{\text{Abs.}}(\text{erlaubt}) = \Delta E + \Delta E_{\text{vdW}} + J \quad (2),$$

bzw.:

$$E_{\text{Abs.}}(\text{verboten}) = \Delta E + \Delta E_{\text{vdW}} - J \quad (3).$$

Eine Berücksichtigung des Twistwinkels  $\beta$  führt nach Davydov [93] zu einer Aufspaltung der Energie des angeregten Zustands im Dimeren:

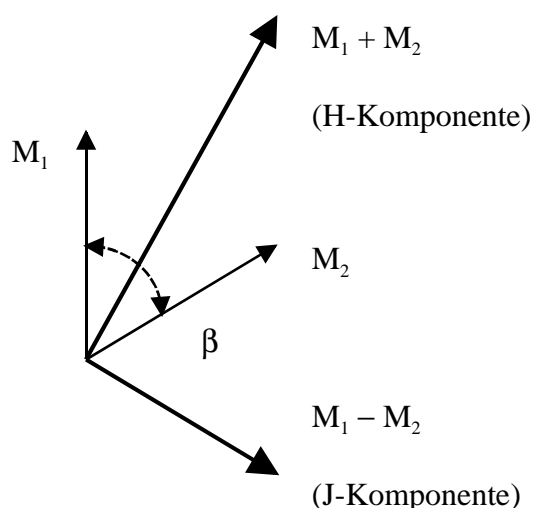


Abb. 17: Vektorielle Addition der Übergangsdipolmomente  $M_1$  und  $M_2$  in einem Dimeren, die einen Twistwinkel  $\beta$  einschließen zu den resultierenden Davydov-Komponenten.

In diesem Fall beobachtet man zwei Übergänge, wie sich aus der jeweiligen vektoriellen Addition beider Übergangsdipolmomente ergibt. Ist  $\beta = 0$ , so verschwindet die J-Komponente, sie ist verboten und kann nicht angeregt werden. Mit größer werdendem  $\beta$  nimmt die Intensität der langwelligen J-Komponente zu. Eine Veranschaulichung der diskutierten Verhältnisse in Form eines qualitativen Energiediagramms zeigt Abb. 18.

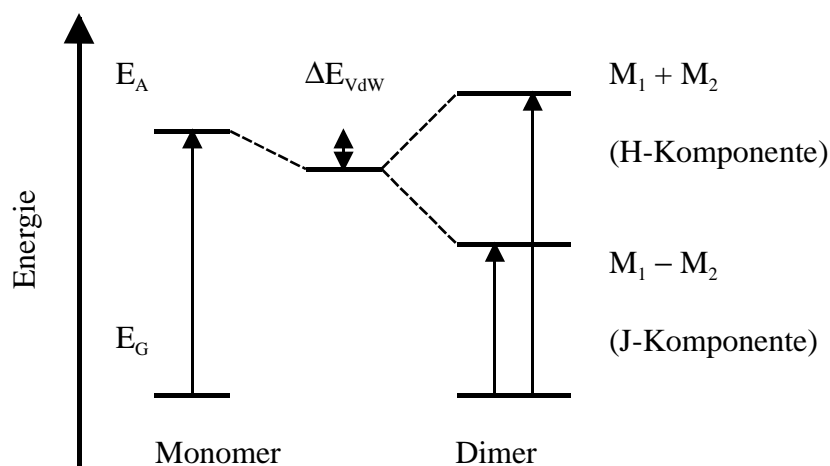


Abb. 18: Qualitatives Energiediagramm für den Fall, daß die Übergangsdipolmomente im Dimer einen Twistwinkel  $\beta$  einschließen.

Eine allgemeinere Beziehung, die sowohl den Versetzungswinkel als auch den Twistwinkel berücksichtigt, liefert Gl. 4 [95]:

$$J = (M^2 / R^3) \cdot [\cos(\beta) - 3 \cdot \cos^2(\alpha)] \quad (4).$$

Für  $\beta = 0$  geht Gl. 4 in Gl. 1 über.



Abschließend sei erwähnt, daß in den Darstellungen der Energiediagramme eine Aufspaltung der Elektronenniveaus in Schwingungsniveaus aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt wurde.

### 1.1.5.3 Exzitonische Wechselwirkungen in polymeren Farbstoffaggregaten

Erweitert man die für Dimere entwickelten Überlegungen auf polymere Farbstoffaggregate, dann müssen die exzitonischen Wechselwirkungen aller Moleküle berücksichtigt werden. Diese erfolgt durch Summation über die Anzahl der Monomeren eines Aggregats:

$$J = \sum_{i=1}^N J_{i,j}, \text{ mit } i = j + 1 \quad (5),$$

wobei  $J_{i,j}$  die exzitonische Wechselwirkung zwischen den Molekülen  $i$  und  $j$  ist, die im einfachsten Fall durch eine Punktdipolnäherung, oder besser auf der Basis ausgedehnter Dipole, angenähert werden kann [99,100]. Eine unmittelbare Überprüfung dieser Modelle mit experimentellen Daten setzt allerdings eine genaue Kenntnis der tatsächlich in Lösung vorliegenden Aggregatstruktur und Größe voraus.

## 1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Aggregationsverhalten von Cyanin- und Azofarbstoffen unter dem Einfluß von Konzentration, Temperatur und Druck zu untersuchen, um somit genauere Einblicke in die Prozesse der Selbstorganisation dieser Systeme zu gewinnen. Da es sich bei den zu untersuchenden Substanzen um Farbstoffe handelt, die im sichtbaren Spektralbereich des Lichtes absorbieren, bietet sich als Hauptuntersuchungsmethode die UV/VIS-Spektroskopie an. Mit ihrer Hilfe können thermodynamische Größen bestimmt werden, die Aussagen über die Größe der treibenden Kräfte derartiger Aggregationsprozesse zulassen. Auf diese Weise kann entschieden werden, inwieweit das Lösungsmittel, insbesondere durch H-Brücken, beteiligt ist. Ebenso lassen sich Informationen über die Anordnung der Moleküle in den Aggregaten (mittels UV/VIS-Spektroskopie) unter Anwendung der Exzitonentheorie nach [95] gewinnen.

Ein ganz entscheidender Aspekt ist eine Untersuchung der Fragestellung inwieweit unterschiedliche Untersuchungsmethoden hinsichtlich einer Aggregatgrößenbestimmung vergleichbar sind. In der Literatur existieren hierzu viele widersprüchliche Angaben, wobei einige davon auf einer unterschiedlichen Mittelwertbildung basieren. So liefern beispielsweise Diffusionsmethoden immer Zahlenmittel während Streumethoden immer Massenmittel liefern [101]. Beide unterscheiden sich um so stärker voneinander, je polydispenser die Systeme sind. In den meisten Fällen ist jedoch die Vergleichbarkeit schon bei einer Methode zweifelhaft, da

unterschiedliche Konzentrationsbereiche meist bei verschiedenen Elektrolytgehalten untersucht wurden.

Aus diesen Gründen soll exemplarisch für ein Farbstoff/Wasser-System eine systematische Untersuchung mittels dreier verschiedener analytischer Methoden ( $^{19}\text{F}$ -NMR-, UV/VIS-Spektroskopie, statische Lichtstreuung) sowohl mit als auch ohne Elektrolytzusatz für gleiche Konzentrationsbereiche durchgeführt werden, um erstens ein Maximum an Vergleichbarkeit zu gewährleisten, zweitens einen Methodenvergleich zu ermöglichen und drittens einen Erklärungsansatz für eventuelle Widersprüche aufzuzeigen.

Über das spektroskopische Verhalten von Farbstoffen unter dem Einfluß hohen Druckes ist relativ wenig bekannt. Arbeiten neueren Datums beziehen sich überdies auf sehr hohe Drucke, die aus experimentellen Gründen nicht sehr genau angegeben werden können. Das Verhalten von Azofarbstoffen unter Druck ist praktisch unerforscht.

Zur Erfassung spektraler Veränderungen unter Druck sowie die Bestimmung der mit einer Aggregation verbundenen Enthalpie- und Volumenänderungen sind geeignete Küvetten-ein-sätze erforderlich, deren Konstruktion und Erprobung ebenfalls Ziel dieser Arbeit ist.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Messungen unter Hochdruck

Um wäßrige Farbstofflösungen unter Druck spektroskopisch untersuchen zu können, mußten zunächst geeignete Küvetten entwickelt werden. Diese müssen eine zuverlässige Übertragung des Druckes des Druckmediums (Silikonöl) auf das Küvetteninnere (Meßlösung) gewährleisten. Eine Minimierung des Bruchrisikos der zur Spektroskopie unter Druck verwendeten, meist teuren Glasteile (zum Teil Sonderanfertigungen) wurde in den Konstruktionen mit berücksichtigt. Im folgenden werden die in dieser Arbeit entwickelten und erprobten Küvetten vorgestellt und beschrieben.

#### 2.1.1 Noble-Schlott-Zelle

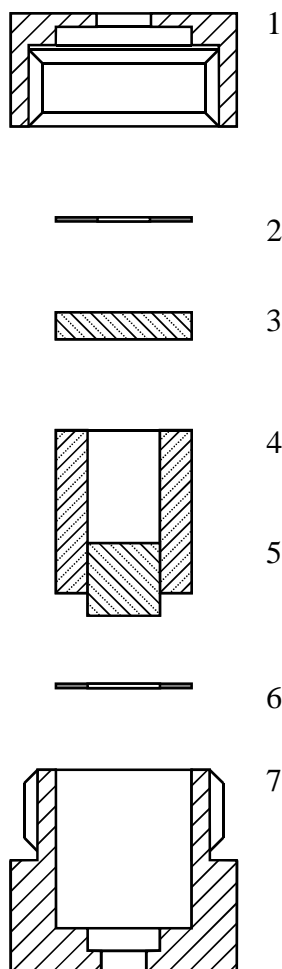


Abb. 19: Noble-Schlott-Zelle. 1 Schraubdeckel, 2 und 6 durchbohrte Teflonscheiben, 3 Glasplatte, 4 und 5 Glaszylinder und Glasstempel, 7 Probenhalter.

Da aufgrund früherer Erkenntnisse Küvetten mit mehreren geklebten Teilen nicht sehr zuverlässig waren [102], sollte ein neuer Weg eingeschlagen werden. Dazu wurde eine modifizierte Noble-Schlott-Zelle [103] konstruiert, deren Bau zum Teil von der Firma Hellma (Glasteile) und der hiesigen mechanischen Werkstatt (Gehäuse) realisiert wurde (s. Abb. 19). Die Zelle besteht im Prinzip aus einem der Länge nach durchbohrten Quarzglaszylinder (4), in dessen Bohrung ein Quarzglasstempel (5) nahezu reibungsfrei läuft. Bei eingesetztem Stempel wird die Zelle mit der zu untersuchenden Lösung soweit gefüllt, daß sich ein gewisser Flüssigkeitsüberstand ergibt. Anschließend wird vorsichtig eine 3 mm dicke Quarzglasscheibe (3) aufgesetzt, so daß die überschüssige Flüssigkeit seitlich austreten kann. In den meisten Fällen gelingt auf Antrieb eine luftblasenfreie Befüllung der Küvette. Nach Auflegen einer durchbohrten Teflonscheibe (2) kann die Zelle mit dem Gehäusedeckel (1) verschraubt werden. Die Küvette ist dann für Untersuchungen unter Druck einsatzfähig und muß anschließend in die optische Sichtzelle (s. S. 24) eingebaut werden. Die Druckübertragung auf den Küvetteninhalt wird über den Stempel gewährleistet. Dieser wird je nach Höhe des äußeren Druckes aufgrund der Kompressibilität der zu untersuchenden Farbstofflösung in die Küvette hineingedrückt. Damit verringert sich die optische Weglänge des Lichtes, d.h. die Schichtdicke wird kleiner. Da sich aber im gleichen Maß auch die Konzentration der Probenlösung infolge der Lösungsmittelkompression erhöht, kompensieren sich beide Effekte. In diesem Fall bleibt bei idealem Verhalten einer Lösung (keine Wechselwirkung der Absorbermoleküle untereinander) die Extinktion vom Druck unabhängig. Nachteilig bei diesem Küvettentyp ist allerdings der hohe Zeitaufwand beim Einbau in die Hochdruckzelle, da diese für jede Messung auf- und zugeschraubt sowie erneut auf Dichtigkeit überprüft werden muß. Ferner zeigten die Spektren, daß die Zelle nur mit steigendem Druck zuverlässige Meßwerte lieferte. Bei fallendem Druck trat in den meisten Fällen Farbstofflösung aus der Küvette aus, so daß die Extinktionen verfälscht wurden. Als ein verlässliches Kriterium für die Brauchbarkeit einer Küvette dienen daher Vergleichsmessungen zwischen steigendem und fallendem Druck.

### **2.1.2 Adsorptionsverluste**

Ein weiteres Problem, das insbesondere bei Cyaninfarbstoffen auftreten kann, sind Zersetzungerscheinungen im Lösungsmittel Wasser oder auch Adsorptionseffekte an Metall- oder Glasoberflächen. Diese machen sich durch eine Abnahme der Absorption bemerkbar und können zu Fehlinterpretationen der Meßergebnisse führen. Deshalb muß vor jeder Messung zunächst eine Prüfung auf Signalkonstanz erfolgen. Abb. 20 verdeutlicht die im Fall des Pinacyanolchlorids beobachtete Zeitabhängigkeit des Meßsignals durch Adsorption des Farbstoffs an der Innenwandung der Küvette.

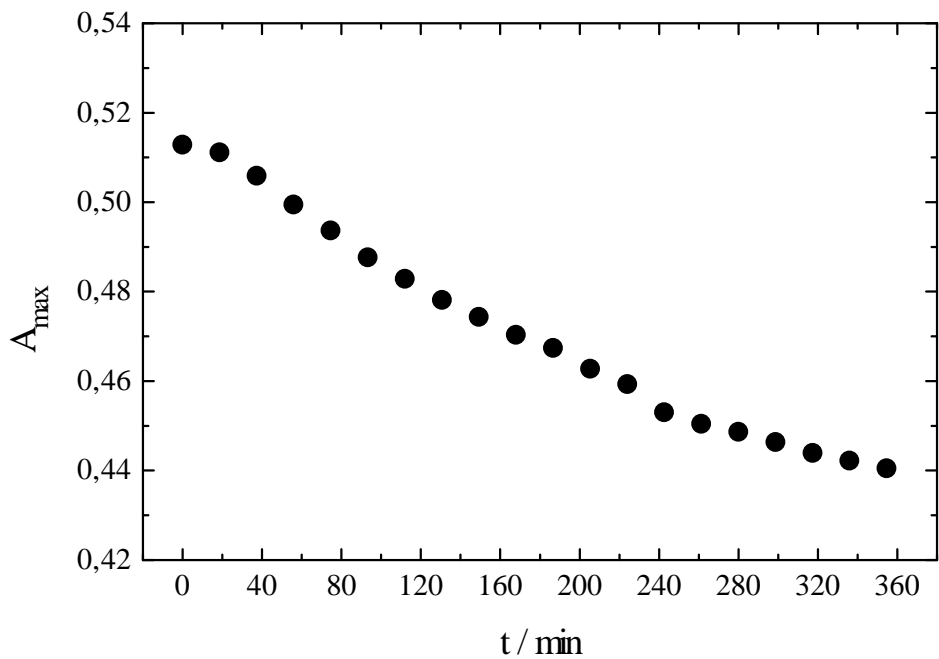


Abb. 20: Maximale Absorption  $A_{\max}$  von Pinacyanolchlorid in Wasser ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit (20 °C).

Nach dem Entleeren der Küvette war eine deutliche Blaufärbung der Glaswandung zu erkennen. Ähnliche Adsorptionseffekte traten bei den mit DYE C und DYE D bezeichneten Cyaninfarbstoffen auf.

### 2.1.3 Schrumpfschlauchküvette

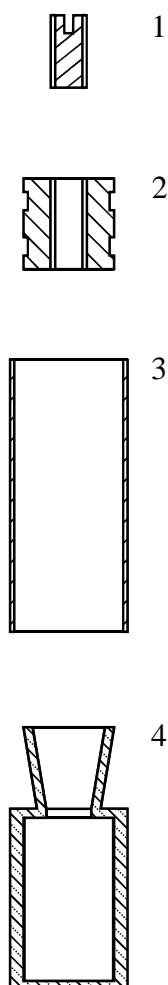


Abb. 21: Schrumpfschlauchküvette. 1 Verschlusschraube, 2 durchbohrte Verschlusshülse, 3 Schrumpfschlauch, 4 Zylinderküvette OS 120 (Hellma).

Als Alternative zu der zuvor beschriebenen Noble-Schlott-Zelle wurde ein Küvettentyp entwickelt, der in erster Linie eine Zeitersparnis in der Probenvorbereitung bringen sollte. Die langwierige Befüllung der optischen Sichtzelle konnte zwar verkürzt werden, aber eine luftblasenfreie Befüllung der Küvette ist nicht immer einfach. Erschwerend kommt hinzu, daß sowohl am Schrumpfschlauch als auch an der Verschlusshülse aus Aluminium (2) Farbstoff adsorbiert wurde, wie durch Extinktionseinbußen festgestellt wurde.

Zur Druckübertragung kommt hierbei ein auf die Küvette aufgeschumpfter Schrumpfschlauch (3) zum Einsatz, der durch elastische Verformung den äußeren Druck einfach auf das Probeninnere weiterreichen kann. Da hierbei der Meßstrahl mit steigendem Druck ein optisch immer dichter werdendes Medium bei konstanter Schichtdicke erfaßt, steigt die Extinktion für eine ideale Lösung mit dem Druck. Dieser Küvettentyp stellt zwar eine Verbesserung gegenüber dem ersten dar, ist aber noch nicht optimal, was Befüllung und Reproduzierbarkeit der Meßwerte (Adsorption) betrifft.

### 2.1.4 PTFE-Stempel-Küvette

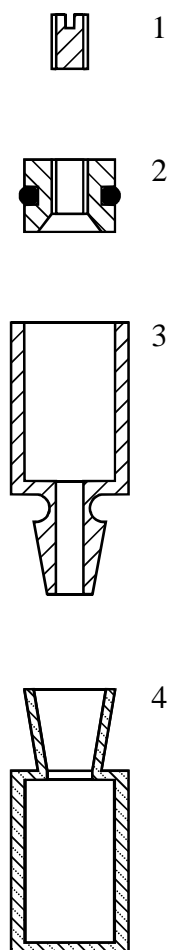


Abb. 22: PTFE-Küvette. 1 Verschlußschraube, 2 Stempel mit Nut und O-Ring, 3 PTFE-Küvettenaufsatz, 4 Zylinderküvette OS 120 (Hellma).

Um die Küvetten hinsichtlich des luftblasenfreien Befüllens sowie der Minimierung von Adsorptionseffekten zu optimieren, wurde ein Küvettenaufsatz aus Teflon (PTFE) entworfen, der in den Hals kommerzieller Zylinderküvetten der Firma Hellma (Typen: 120 OS, Schichtdicken: 1, 2, 5 und 10 mm) eingesteckt werden kann (s. Abb. 22).

Der Übergang zwischen Hals und Aufsatz wurde mit einem kleinen Stück Schrumpfschlauch überzogen. Über den Teflonaufsatz (3) kann die Meßlösung bequem eingefüllt werden. Anschließend wird der Teflonstempel (2), der eine Nut mit O-Ring besitzt, soweit in den Aufsatz (3) eingedrückt, daß die überschüssige Flüssigkeit aus der zentralen Bohrung austreten kann. Nachfolgend wird der Stempel mit einer Schraube (1) verschlossen und die Küvette zur Überprüfung auf Luftblasenfreiheit umgedreht. Dieser Küvettentyp erwies sich als optimal. Abb. 23 zeigt zwei Spektren einer Meßreihe, in der die Küvette bis 2400 bar belastet wurde, wobei exemplarisch die bei 200 bar mit steigendem und fallendem Druck gemessenen verglichen werden. Das eingezeichnete Differenzspektrum demonstriert die hohe Zuverlässigkeit dieses Küvettentyps.

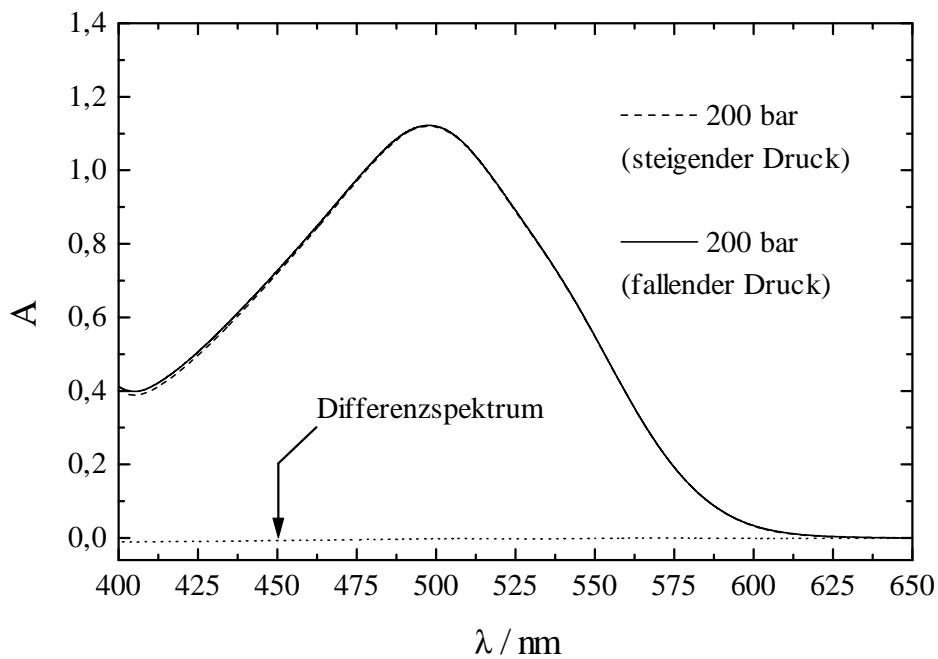


Abb. 23: Absorptionsspektren von BP4B in Wasser. (----) Mit steigendem Druck gemessen. (—) Mit fallendem Druck gemessen. Nach Erreichen von 2400 bar wurde der Druck schrittweise reduziert und bei 200 bar ein weiteres Spektrum aufgenommen. (.....) Differenz zwischen beiden Spektren.



## 2.1.5 Schraubküvette

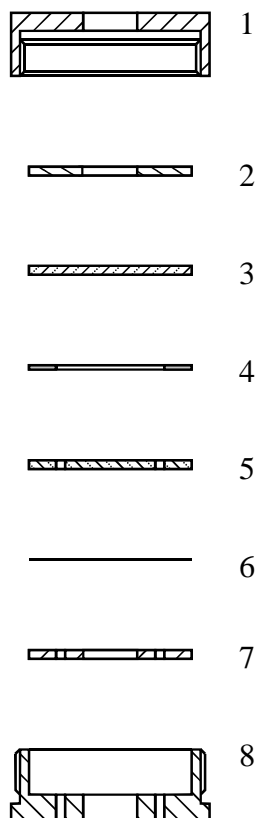


Abb. 24: Schraubküvette. 1 Deckel, 2 und 7 durchbohrte Teflonscheiben, 3 Suprasilscheibe, 4 Abstandshalter aus Polyester, 5 durchbohrte Suprasilscheibe, 6 durchbohrte Teflonmembran, 8 durchbohrter Probenhalter.

Um auch konzentriertere Lösungen bei kleineren Schichtdicken ( $d < 1$  mm) vermessen zu können, wurde eine Schraubküvette in Anlehnung an Kuß [104] und Pollmann [105] entwickelt, mit der durch Wahl geeigneter Abstandshalter Proben mit Schichtdicken von 12 bis 350  $\mu\text{m}$  spektroskopiert werden können. Die Abstandshalter (4) wurden aus Mylarfolie mit einem Locheisen ausgestanzt. Die Küvette besteht im wesentlichen aus einem Metallgehäuse (1, 8), in dessen Inneres zwei 1 mm dicke Suprasil-Quarzglasscheiben (3, 5) gelegt werden, zwischen denen sich der Abstandshalter (4) und die Probenlösung befinden. Die untere dieser Glasscheiben (5) ist am Rand mit fünf Bohrungen versehen, über die der Druck mittels einer 25  $\mu\text{m}$  dicken Teflonfolie (6) auf die Probe übertragen wird. Beide Glasscheiben liegen im Metallgehäuse auf 1 bis 1.5 mm dicken Teflonscheiben auf, die eine Zerstörung der teuren Glasscheiben unter Druck infolge von Unebenheiten der Metalloberflächen unter Druckeinwirkung verhindern sollen. Der obere Gehäusedeckel (1) gewährleistet eine gleichmäßige Kräfteübertragung auf die Glasscheiben beim Verschrauben.

## 2.1.6 Hochdruckzelle

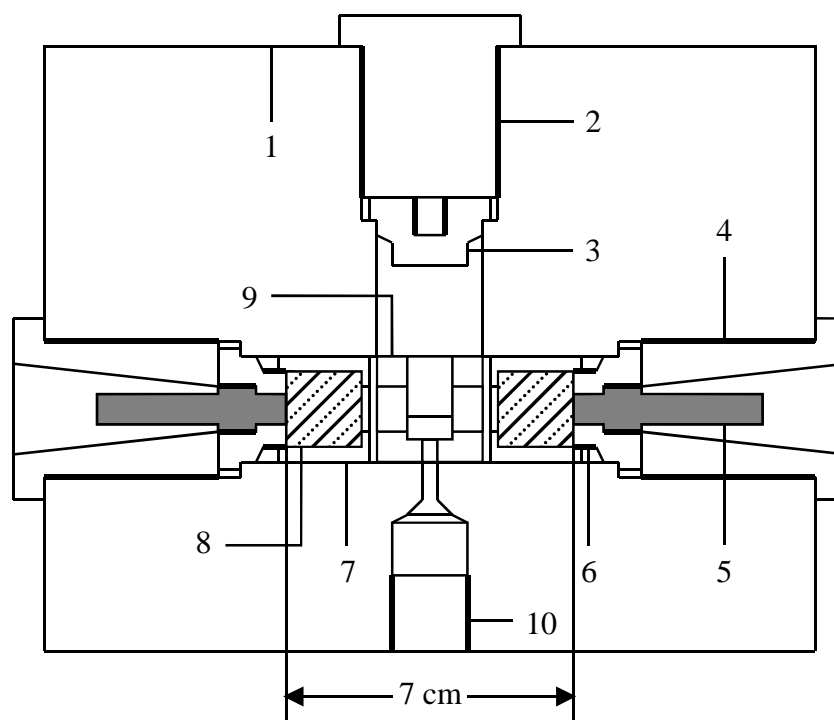


Abb. 25: 1 Druckblock, 2 Verschlußschraube, 3 Verschlußpilz, 4 Verschlußschraube (durchbohrt), 5 Führungshülse, 6 Verschlußpilz (durchbohrt), 7 Fensterkappe, 8 Fenster, 9 Küvettenhalter, 10 Druckzuleitung.

Die optische Sichtzelle zur Aufnahme der Küvette besteht im wesentlichen aus einem massiven Metallzylinder, der einmal der Länge nach sowie einmal senkrecht dazu durchbohrt ist (s. Abb. 25). In Längsrichtung befindet sich die optische Achse. Die Sichtfenster (8) der Zelle bestehen aus Schwerflintglas SF57 der Firma Schott. Ihre Dichtung erfolgt nach dem Poulter-Prinzip, einer Modifizierung des Bridgeman-Prinzips [106]. Die Druckverschlußpilze (3, 6), auf die die Fenster aufgesetzt sind, besitzen ein Innengewinde, in welches 6 cm lange Führungshülsen aus Aluminium (Eigenbau) eingeschraubt werden können. Diese dienen der Führung von entsprechenden Lichtleitern, die spektroskopische Untersuchungen außerhalb des Probenraums des Spektrometers unter Druck erlauben. Die Dichtungen der Hochdruckzelle bestehen aus einer Kombination von drei Dichtringen, (O-Ring, Kunststoffring, Cu/Be-Ring), die auf die Druckverschlußpilze (3, 6) gezogen werden.

## 2.1.7 Lichtleiter

Da für einige spektroskopische Fragestellungen die Meßdaten in digitalisierter Form vorliegen mußten, war es erforderlich, einige bauliche Veränderungen an einer bereits vorhandenen Apparatur vorzunehmen. Da hierbei ein PC-gesteuertes Spektralphotometer integriert werden mußte, das aber einen zur Unterbringung der vorhandenen Hochdruckzelle zu kleinen Proben-

raum besitzt, mußte eine alternative Lösung gefunden werden. Diese besteht in der Verwendung geeigneter Lichtleiter. Wie bereits zuvor erwähnt, wurden für diese Führungshülsen konstruiert, die in die Verschlußpilze eingeschraubt werden können. Allerdings verbleibt in der Zelle eine optische Weglänge von 7 cm, die unter den gegebenen baulichen Bedingungen nicht weiter unterschritten werden kann. Um die Divergenz des Lichtes über diese Strecke zu minimieren, wurden die Lichtleiter so gewählt, daß jeweils ein Ende mit einer Linse versehen wurde, deren Brennpunkt im Zentrum der optischen Sichtzelle liegt. Um den Lichtdurchsatz bei dieser Anordnung zu verbessern, wurden Lichtleiter der Länge 1 m mit einem Faserdurchmesser von 1000  $\mu\text{m}$  von der Firma Hellma angefertigt (Standard: 2 m Länge, 600  $\mu\text{m}$  Durchmesser).

Zur Überprüfung der spektroskopischen Genauigkeit wurde ein Holmiumoxidglas einmal direkt im Probenraum des Spektrometers gemessen und einmal im Probenraum der Hochdruckzelle mittels Lichtleiteranordnung unter sonst gleichen Geräteeinstellungen. Da aufgrund der starken Lichtverluste der Probenstrahl viel weniger Energie als der Referenzstrahl aufweist, wurde in der Lichtleiteranordnung der Referenzstrahl mit einem 10 %-Transmissionsfilter abgeschwächt.

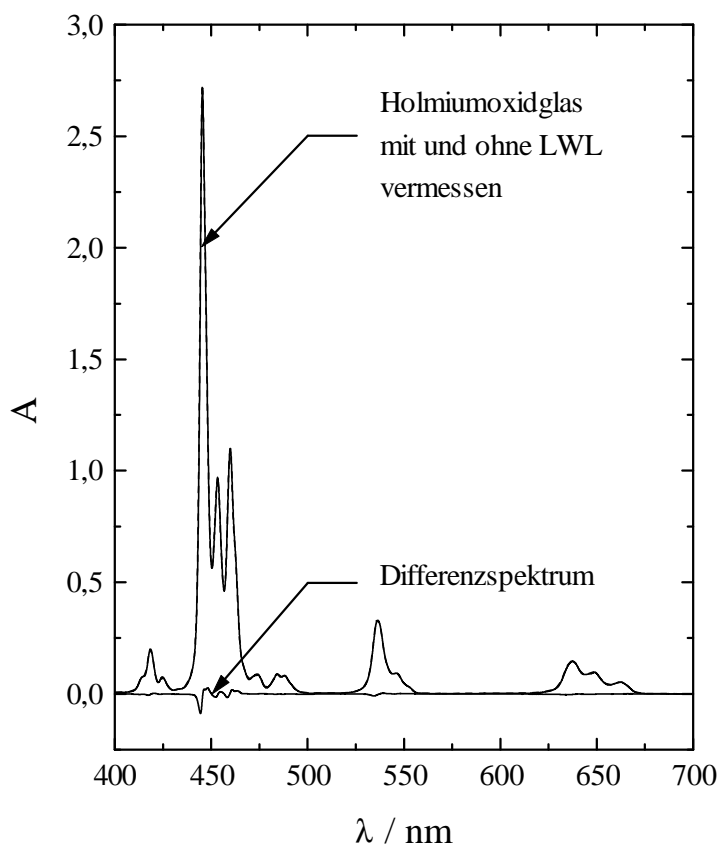


Abb. 26: Absorptionsspektren und deren Differenzspektrum von Holmiumoxid zur Überprüfung der photometrischen Genauigkeit der Lichtleiteranordnung.

Das eingezeichnete Differenzspektrum verdeutlicht die sehr gute Übereinstimmung beider Spektren. Bei Extinktionen um 1 betragen die Abweichungen gegenüber der direkten Messung etwa 1 %, bei Extinktionen über 2.5 etwa 3 %. Somit ist die Meßanordnung geeignet, auch stark absorbierende Proben mit schmalen Absorptionsbanden, wie sie bei konzentrierteren Cyaninfarbstofflösungen auftreten können, mit akzeptabler Genauigkeit zu untersuchen. Nachteilig sind hierbei allerdings die durch niedrige Registriergeschwindigkeiten bedingten langen Meßzeiten.

### 2.1.8 Meßanordnung 1

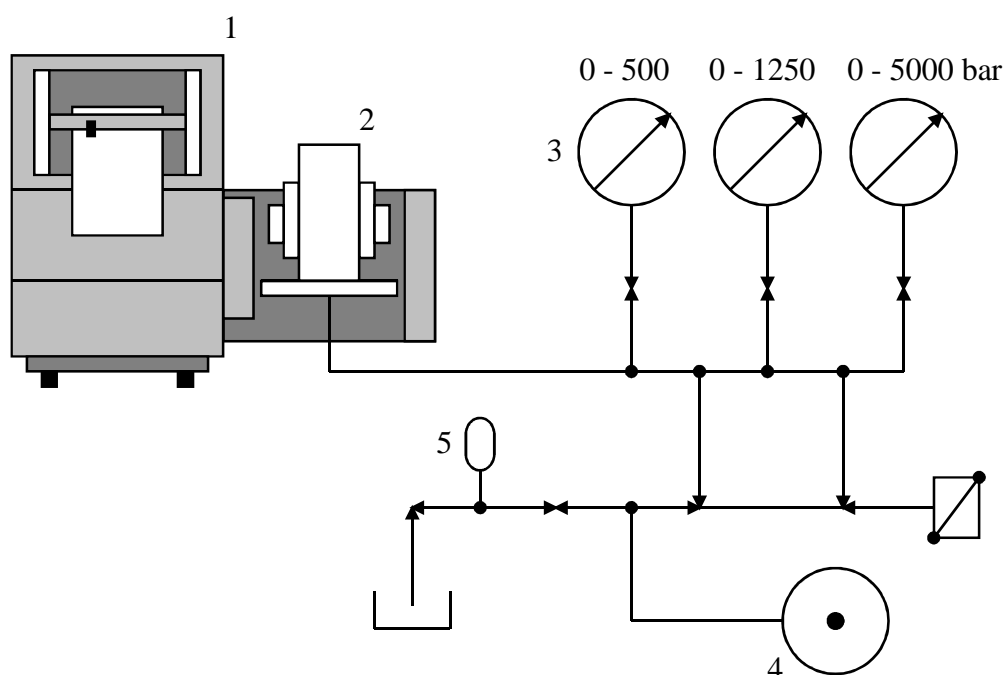


Abb. 27: 1 Spektralphotometer Cary 17 DHI (Varian), 2 Hochdruckblock, 3 Manometer (Heise), 4 Hochdruckpumpe (Nova), 5 Vorratsgefäß für Silikonöl AK100 (Wacker).

Ein großer Teil der Messungen wurden an der in Abb. 27 dargestellten Apparatur durchgeführt. Ein Vorteil des Cary 17 liegt in seinem offenen Probenraum. In diesen lassen sich umfangreiche Hochdruckzellen installieren, so daß unter weitgehendem Erhalt der hohen Lichtstärke des Gerätes stark absorbierende Proben vermessen werden können. Von Nachteil ist, daß die Spektren auf Papierrolle registriert werden, was eine Auswertung erschwert. Zudem muß vor jeder Messung eine zeitaufwendige Basislinienkorrektur über Drehpotentiometer für verschiedene Wellenlängen von Hand vorgenommen werden.

## 2.1.9 Meßanordnung 2

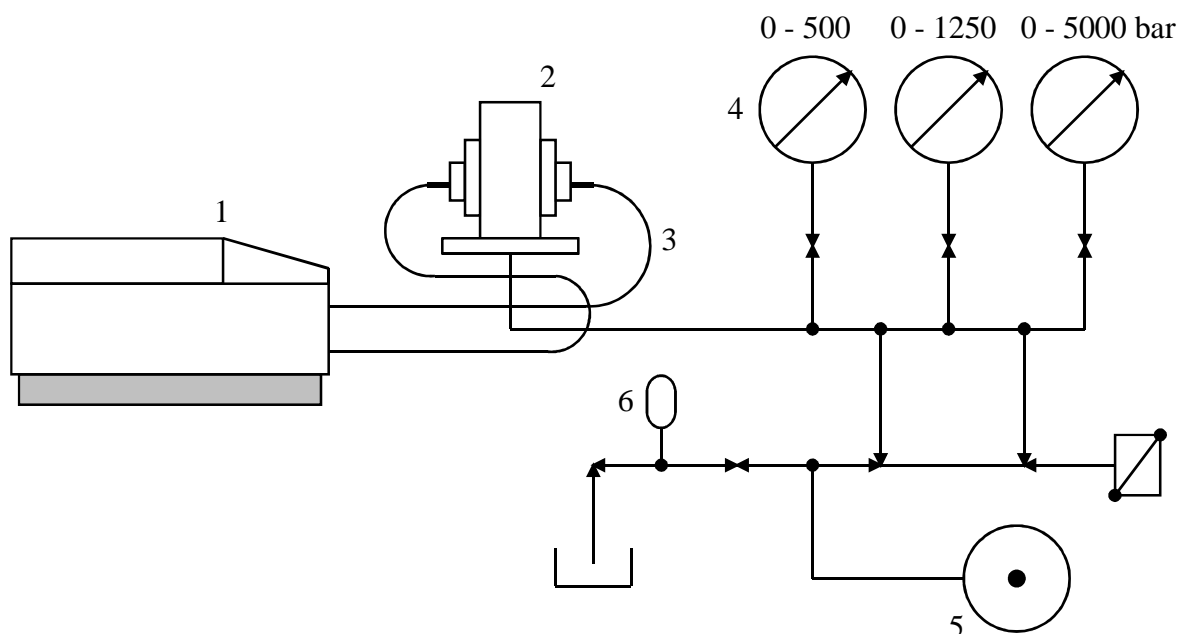


Abb. 28: 1 Spektralphotometer Lambda 19 (Perkin Elmer), 2 Hochdruckblock, 3 Lichtleiter, 4 Manometer (Heise), 5 Hochdruckpumpe (Nova), 6 Vorratsgefäß für Silikonöl AK 100 (Wacker).

Genauere und zeitlich wesentlich weniger aufwendige Basislinienkorrekturen wurden durch den Einsatz eines PC-gesteuerten Spektrometers ermöglicht. Wie bereits in 2.1.7 erwähnt, mußte aufgrund der Größe der Hochdruckzelle das Licht aus dem Spektrometer über Lichtleiter ausgekoppelt werden. Hierzu wurde ein kommerzieller Koppler von Perkin Elmer verwendet. Dieser hat allerdings den Nachteil, daß die aus dem Monochromator austretende Strahlgeometrie nicht mit der Querschnittsgeometrie der Faser übereinstimmt. Durch den Monochromatorspalt erhält der austretende Lichtstrahl einen rechteckigen Querschnitt und kann somit nicht vollständig in die Faser eingekoppelt werden. Sphärische Spiegel sowie Linsen innerhalb des Kopplers können diesen Verlust nur teilweise kompensieren, so daß bereits im Koppler viel Energie ungenutzt bleibt [107]. Bedingt durch die hohen Lichtverluste bei der Ein- und Auskopplung sowie innerhalb der Lichtleiter mußten zur Erreichung eines akzeptablen Signal/Rausch-Verhältnisses niedrige Registriergeschwindigkeiten in Kauf genommen werden.

## 2.2 Messungen unter Normaldruck

### 2.2.1 Temperierzelle

Um Meßlösungen bei verschiedenen Temperaturen spektroskopieren zu können, wurde, passend für den Probenraum des Spektrometers, ein temperierbarer Küvettenhalter aus

Aluminium konstruiert, der die Unterbringung verschiedener Küvettentypen erlaubt. Der Küvettenhalter ist mit einem optisch transparenten Silikonöl (AK 100) gefüllt und wird mit einem Thermostaten der Firma Haake temperiert. Aufgrund des zwischen Thermostat und Küvettenhalter eintretenden Wärmeverlustes, mußte letzterer kalibriert werden. Den Zusammenhang zwischen Zelltemperatur  $T_Z$  und der eingestellten Solltemperatur des Thermostaten  $T_T$  vermittelt die Kalibrierfunktion Gl. 6:

$$T_Z = 9.0642 \text{ °C} + 0.6287 \cdot T_T \quad (6).$$

### 2.2.2 Heiztisch

Für polarisationsmikroskopische Untersuchungen (Polarisationsmikroskop: Leitz SM-LUX-POL) mußten die zu untersuchenden Proben temperiert werden. Zu diesem Zweck wurde ein Peltierheiztisch konstruiert, der die Unterbringung der Schraubküvetten (s. Abb. 29) in einer zylindrischen Vertiefung gestattet. Die Temperiergenauigkeit liegt bei 0.01 K. Für die Proben erwies sich eine Temperierzeit von 15 Minuten als ausreichend. Dieser Heiztisch kann ebenfalls für spektroskopische Untersuchungen verwendet werden. Hierzu wird der Heiztisch in eine auf einer optischen Bank fixierten Halterung (Eigenbau) eingespannt und mittels Lichtleitern, die in 2.2.4 eingehend beschrieben werden, durchstrahlt.

### 2.2.3 Schraubküvette

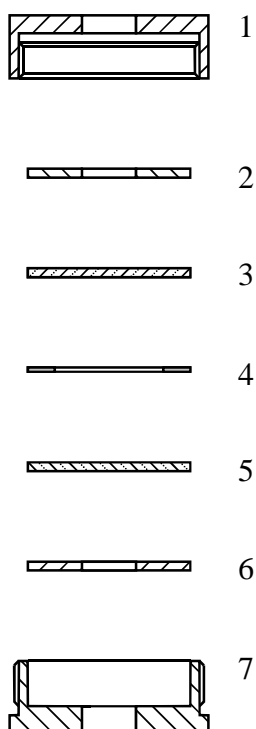


Abb. 29: Schraubküvette. 1 Schraubdeckel, 2 und 6 durchbohrte Teflonscheiben, 3 und 5 Suprasilscheiben, 4 Abstandshalter, 7 Probenhalter.

## 2.2.4 Lichtleiter

Für die Normaldruckuntersuchungen wurden Lichtleiter von Perkin Elmer verwendet. Ihr Faserdurchmesser beträgt 600  $\mu\text{m}$  und die numerische Apertur 0.22. Ihre Länge beträgt jeweils 2 m. Sie sind beidseitig mit SMA 905 Anschlüssen versehen. Auf jeweils ein Ende lassen sich passende SMA 905 Linsen aufschrauben, die eine Bündelung des austretenden Lichtes ermöglichen. In Kombination mit dem in 2.2.2 beschriebenen Heiztisch beträgt die optische Weglänge etwa 3 cm.

## 2.3 Substanzen

In dieser Arbeit wurden Substanzen zweier Farbstoffklassen untersucht: Cyanin- und Azofarbstoffe. Diese werden mit ihren Strukturformeln und den jeweiligen literaturbekannten Akronymen vorgestellt.

### 2.3.1 Cyaninfarbstoffe

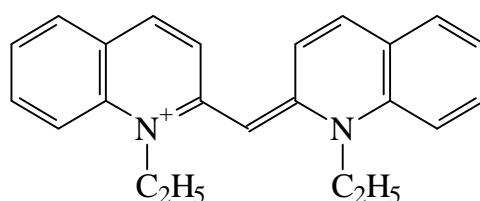


Abb. 30: PIC

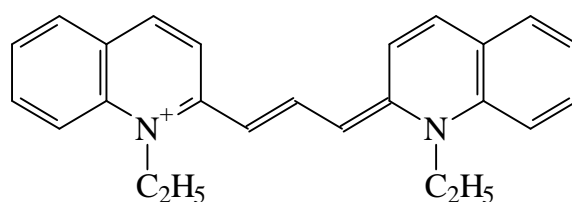


Abb. 31: Pinacyanolchlorid

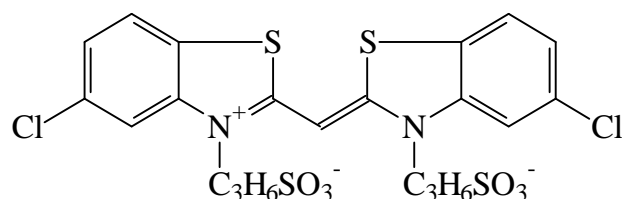


Abb. 32: DYE A

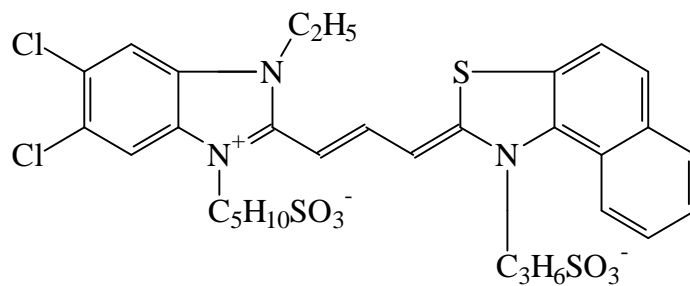


Abb. 33: DYE C

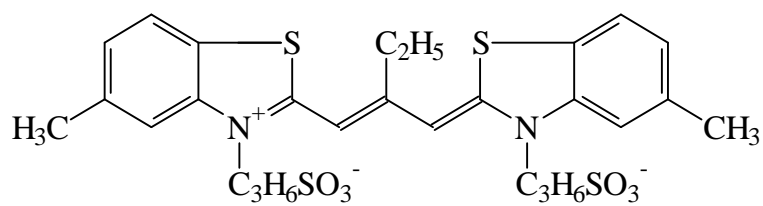


Abb. 34: DYE D

### 2.3.2 Azofarbstoffe

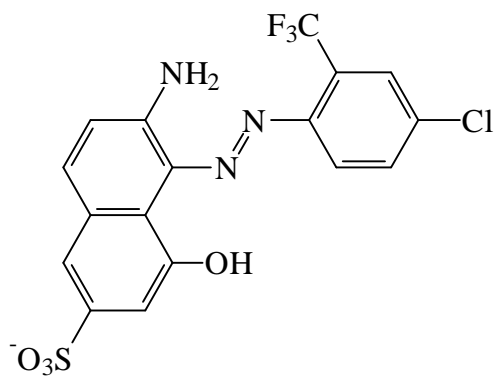


Abb. 35: Acid Red 266



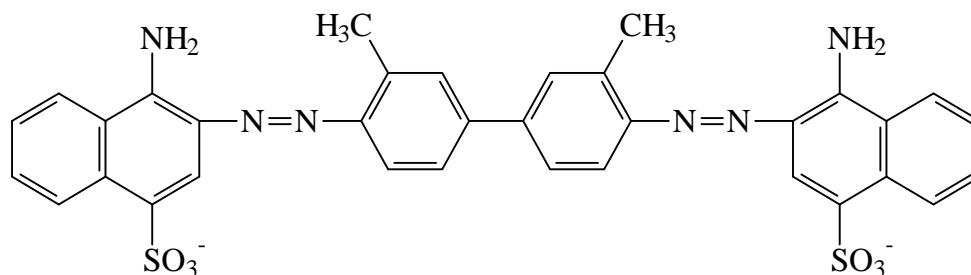


Abb. 36: Benzopurpurin 4B (BP4B)

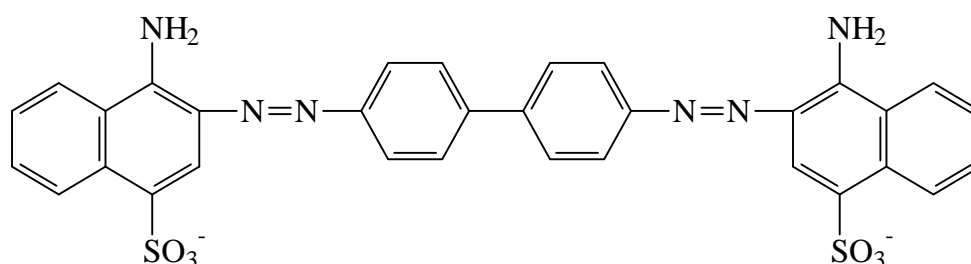


Abb. 37: Kongo Rot

### 2.3.3 Reinheit der Substanzen

Die untersuchten Cyaninfarbstoffe (bis auf PIC) wurden ebenso wie der Azofarbstoff Acid Red 266 von Prof. G. J. T. Tiddy freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Diese Substanzen wurden mit einer Reinheit von > 97 % angegeben und ohne weitere Reinigung verwendet. PIC wurde von Sigma/Aldrich als Iodid bezogen und über einen Ionenaustausch in das entsprechende Chlorid überführt. Dazu wurde eine Säule mit etwa 150-200 ml, in Ethanol aufgeschlammten Ionenaustauscharz (stark basischer Anionenaustauscher, LAB III, Merck), gefüllt. Das Harz wurde mit 500 ml Ethanol, anschließend mit 1000 ml dest. Wasser gewaschen. Um das Harz vollständig mit Chloridionen zu beladen, wurde die Säule solange mit gesättigter NaCl-Lösung beschickt, bis der pH-Wert des Eluats dem des reinen Wassers entsprach. Zur Beseitigung überschüssiger NaCl-Lösung wurde nachfolgend mit 1500 ml dest. Wasser gewaschen. Das PIC-Iodid wurde in 400 ml dest. Wasser in der Hitze unter Rühren gelöst und nach Abkühlung mittels eines Tropftrichters auf die Säule gegeben. Mit 1200 ml Wasser wurde eluiert. Der größte Teil des Eluats, etwa 1000 ml, wurden am Rotationsverdampfer eingengt und später mit kleinen Mengen Ethanol versetzt. Anschließend wurde der Farbstoff in Form dunkelroter Kristalle mit Ethylacetat ausgefällt. Diese wurden für zwei Tage im Ölpumpenhochvakuum getrocknet. Die Elementaranalyse ergab:

berechnet für  $C_{23}H_{23}N_2Cl \cdot H_2O$ :

72.54 % C, 7.36 % N, 6.57 % H,

gefunden: 75.97 % C, 7.59 % N, 6.60 % H,

entsprechend einer Reinheit von 95.3 % bezogen auf den Kohlenstoffgehalt.

Zur Synthese des PIC-Tartrats wurde von PIC-Chlorid ausgegangen, das ähnlich wie zuvor beschrieben säulenchromatographisch in PIC-OH überführt wurde, welches mit einer äquivalenten Menge an Weinsäure das entsprechende Tartrat ergab.

Kongo Rot und BP4B wurden ebenfalls von Sigma/Aldrich bezogen. Im Fall von Kongo Rot wurde die Reinheit mit 97 % zertifiziert. Die Reinheit von BP4B beträgt nach Herstellerangaben ungefähr 60-65 % bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, wobei anorganische Salze den überwiegenden Teil der Verunreinigungen ausmachen. Deshalb erfolgte eine Vorreinigung des Rohprodukts für zwei Stunden im Soxhlet-Extraktor mit Wasser. Die anschließende Feinreinigung wurde weitgehend nach einer Vorschrift von Hall und Perkins [108] durchgeführt, d.h. nach Trocknung wurden etwa 4 g Farbstoff zunächst mit 50 ml DMF versetzt und bei 100 °C für 30 min gerührt. Anschließend wurde heiß filtriert und der Rückstand zwei weitere Male mit je 50 ml DMF versetzt und nachfolgend heiß filtriert. Auf dem Filter blieb ein relativ großer bräunlicher Rückstand zurück, während die DMF-Lösung dunkelrot gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde die gleiche Menge an Aceton hinzugegeben und die Lösung über Nacht ins Eisfach gestellt, um den Farbstoff wieder auszufällen. Der Niederschlag wurde dann noch einige Male mit Aceton gewaschen, um restliches DMF zu entfernen. Das so gereinigte Farbstoffpulver wurde zum Schluß noch für einige Stunden mit Ethanol im Soxhlet extrahiert, um organische Verunreinigungen zu entfernen. Etwa 1 g gereinigte Substanz verblieb. Diese wurde im Ölpumpenhochvakuum für 4 Tage bei 100 °C getrocknet. Die Elementaranalyse ergab:

berechnet für BP4B · 2 H<sub>2</sub>O (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O):

53.68 % C, 3.95 % H, 11.05 % N,

gefunden: 56.03 % C, 4.29 % H, 10.76 % N, entsprechend einer Reinheit von 95 % bezogen auf den Kohlenstoffgehalt. In der von [108] angegebenen Reinigungsvorschrift wurden ebenfalls für BP4B · 2 H<sub>2</sub>O gefunden:

55 % C, 4.3 % H, 10.7 % N.

Zur Kontrolle wurde auch für Acid Red eine Elementaranalyse durchgeführt.

Berechnet für Acid Red 266 (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>ClF<sub>3</sub>SNa):

43.64 % C, 2.14 % H, 8.98 % N,

gefunden: 44.77 % C, 2.24 % H, 8.95 % N, entsprechend einer Reinheit von 97 %, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt.

Natriumchlorid und Natriumtartrat wurden von Merck mit einer Reinheit von 99.5 % bezogen.

## 3. Ergebnisse und deren Diskussion

### 3.1 Methodenvergleich am Beispiel des Azofarbstoffs Acid Red 266

In den folgenden Abschnitten wird das Aggregationsverhalten des oben aufgeführten Farbstoffs mit Hilfe dreier verschiedener analytischer Methoden ( $^{19}\text{F}$ -NMR- UV/VIS-Spektroskopie und Statischer Lichtreuung) untersucht. Um eine maximale Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden gleiche Konzentrationsbereiche mit und ohne Elektrolytzusatz gewählt. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie blieb aus Zeit- und Kostengründen auf elektrolytfreie Lösungen beschränkt.

#### 3.1.1 $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie

##### 3.1.1.1 Experimentelles

Die NMR-Messungen wurden mit einem Spektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Die Meßfrequenz betrug 188.3 MHz und die Proben temperatur 20 °C. Um eine Wechselwirkung der Probenlösung mit der Standardlösung (Elektrolyt!) zu vermeiden, wurde mit einem externen Standard gearbeitet. Dazu wurde die Standardlösung aus  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CF}_3\text{COOD}$  in einem 10 %-igen  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  Gemisch angesetzt, in Markröhrchen (1 mm Durchmesser, 1 mm Wandstärke) gefüllt und abgeschmolzen. Die Konzentration der Standardlösung wurde so bemessen, daß das Meßsignal des Standards in etwa demjenigen der konzentriertesten Probenlösung entsprach, gemäß

$$c_{\text{St}} = d_{\text{Pr}} \cdot c_{\text{Pr}} / d_{\text{St}} \quad (7).$$

Dabei sind  $c_{\text{St}}$  und  $c_{\text{Pr}}$  die Konzentrationen des Standards bzw. der Probe,  $d_{\text{St}}$  und  $d_{\text{Pr}}$  sind die Durchmesser der Standardkapillare bzw. des Probenröhrchens. Die Probenlösungen wurden, ausgehend von einer Stammlösung des Farbstoffs in dest. Wasser, entsprechend verdünnt, anschließend mit  $\text{D}_2\text{O}$  im Verhältnis 1:1 auf die gewünschte Endkonzentration gebracht und mit einer Standardkapillare versetzt. Somit wurde gewährleistet, daß jedes Probensignal auf ein immer gleiches Standardsignal bezogen wurde. Das  $\text{D}_2\text{O}$  der Probenlösung diente zur Stabilisierung der Feldstärke während der Messung (interner Lock). Auf diese Weise wird eine genauere Messung der chemischen Verschiebung garantiert, was insbesondere für Langzeitmessungen von Bedeutung ist. Die Anzahl der Akkumulationen betrug für die konzentrierteste Lösung ~140, für die verdünnteste ~46000. Derart hohe Scanraten waren für die verdünntesten Lösungen erforderlich, um ein vernünftiges Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die Genauigkeit der chemischen Verschiebung wird auf  $\pm 0.0009 \text{ ppm}$  geschätzt.

### 3.1.1.2 Theoretische Einführung

Aufgrund der magnetischen Anisotropie des Ringstromeffektes läßt sich im Fall aromatischer Verbindungen etwas über die Konfiguration molekularer Aggregate erfahren [54-56,109-113]. Untersuchungen zum Aggregationsverhalten von Nukleinsäurebausteinen beschäftigten sich unter anderem mit der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie von Purinbasen. Die beobachteten konzentrationsabhängigen chemischen Verschiebungen wurden im Sinne einer Aggregation gedeutet. Dabei wurde festgestellt, daß nicht alle Protonen innerhalb eines Moleküls die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, daß die Basen nur teilweise überlappen, da die von einem aromatischen Ring überdeckten Protonen eine stärkere Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung erfahren als nicht überdeckte. Für fluorhaltige Verbindungen ist die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie angewandt worden, die prinzipiell zu ähnlichen Resultaten führt [54-56].

Wird nur ein Resonanzsignal beobachtet, erfolgt der Austausch zwischen aggregierten und freien Molekülen schnell in Bezug zur NMR-Zeitskala [109]. Unter diesen Bedingungen entspricht das jeweils gemessene Signal dem Mittelwert der chemischen Verschiebungen aggregierter und freier Moleküle. Dieser Fall ist in den folgenden Beispielen realisiert. Von Hamada et al. wurde die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie an zwei Azofarbstoffen ähnlich dem in dieser Arbeit untersuchten Acid Red 266 angewendet. Dort wurde eine Hochfeldverschiebung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe mit steigender Konzentration gefunden, die eine Stapelform der Aggregate impliziert [54-56]. Die Auswertung wurde nach einem von Helene et al. [109] vorgeschlagenen Modell ausgeführt, das auf folgenden Annahmen basiert:

- 1.) Sämtliche Aggregationskonstanten sind identisch (isodesmisches Modell).
- 2.) Die magnetischen Effekte benachbarter Moleküle sind additiv.
- 3.) Die beobachteten magnetischen Effekte sind Resultat nur der nächsten Nachbarn.
- 4.) Das Azo-Hydrazone-Tautomerie-Gleichgewicht\* ist von der Farbstoffkonzentration unabhängig.

Nach [109] läßt sich folgende Beziehung im Fall einer Dimerisierung herleiten:

$$(\Delta\delta / c_0)^{1/2} = (2 K_D \cdot \Delta\delta_D)^{1/2} - (2 \cdot K_D / \Delta\delta_D)^{1/2} \cdot \Delta\delta \quad (8).$$

$\Delta\delta = \delta - \delta_M$ ,  $\Delta\delta_D = \delta_D - \delta_M$ , wobei  $\delta$  die konzentrationsabhängige chemische Verschiebung ist,  $\delta_M$  und  $\delta_D$  sind die chemischen Verschiebungen der Monomeren bzw. der Dimeren,  $K_D$  ist die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung und  $c_0$  die Konzentration.

Aus einer Auftragung von  $(\Delta\delta/c_0)^{1/2}$  über  $\Delta\delta$ , gemäß Gl. 8 erhält man aus Achsenabschnitt und Steigung die Größen  $K_D$  und  $\delta_D$ . Für ein N-mer-Gleichgewicht gilt:

$$(\Delta\delta / c_0)^{1/2} = (2 \cdot K_{D^*} \cdot \Delta\delta_{D^*})^{1/2} - [K_{D^*} / (2 \cdot \Delta\delta_{D^*})]^{1/2} \cdot \Delta\delta \quad (9),$$

\* Eine Behandlung dieses Tautomeriegleichgewichts erfolgt in 3.2.2.

wobei die mit dem Index  $D^*$  bezeichneten Größen ähnlich wie die zuvor mit Index  $D$  beschriebenen definiert sind. Sie beziehen sich auf die Wechselwirkungen direkt benachbarter Moleküle, also praktisch auf ein „Dimer“, das in einem  $N$ -mer untergebracht ist. Die auf diese Weise ermittelte Gleichgewichtskonstante  $K_{D^*}$  ist doppelt so groß wie  $K_D$ .

### 3.1.1.3 Ergebnisse

Analog wie in den Arbeiten von Hamada et al. zeigt auch Acid Red 266 in den eigenen Untersuchungen eine Hochfeldverschiebung der  $CF_3$ -Gruppe mit steigender Konzentration, wie in Abb. 38 dargestellt.

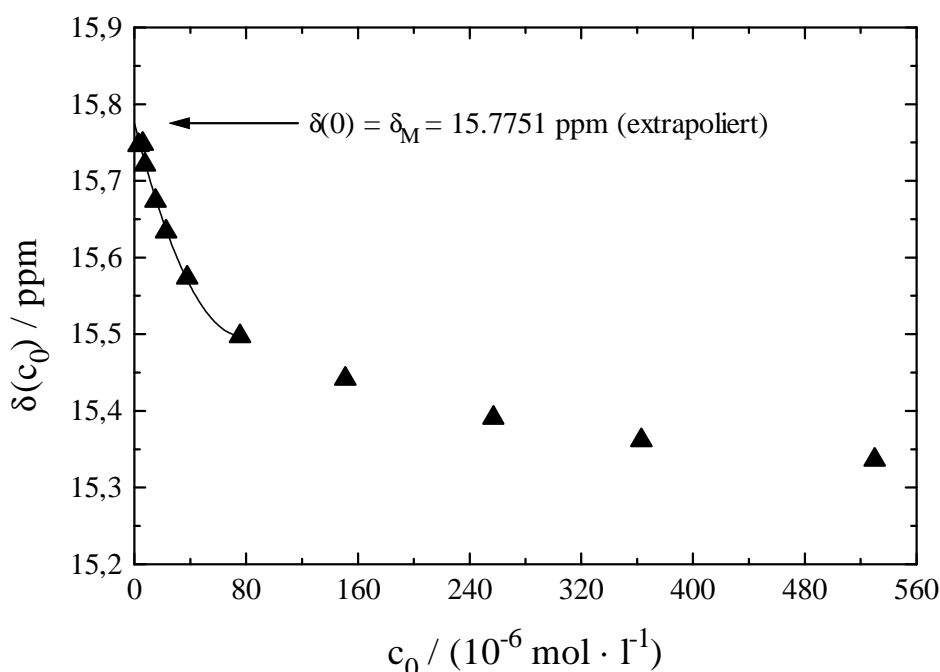


Abb. 38: Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  der  $CF_3$ -Gruppe von Acid Red 266 in Wasser/ $D_2O$  bei  $20^\circ \text{C}$ .

Bei stapelförmiger Anordnung der Moleküle erfolgt eine Hochfeldverschiebung mit steigender Konzentration nur, wenn die  $CF_3$ -Gruppen von einem aromatischen Ring überdeckt werden. Werden sie nicht überdeckt, erfolgt eine Tieffeldverschiebung, wie in [56] beobachtet.

Die chemische Verschiebung der Monomeren  $\delta_M$ , die für eine Auswertung der Daten nach Gl. 8 bzw. 9 erforderlich ist, erhält man durch Extrapolation der Meßwerte auf die Konzentration Null (s. Abb. 38).

$$\lim_{c \rightarrow 0} \delta(c_0) = \delta_M. \quad (10).$$

Damit kann eine Auftragung der Daten nach Gl. 8 bzw. 9 erfolgen, so daß thermodynamische Größen wie die Gleichgewichtskonstante bzw. die Änderung der freien Enthalpie ermittelt werden können (s. Abb. 39 bzw. Tab. 2).

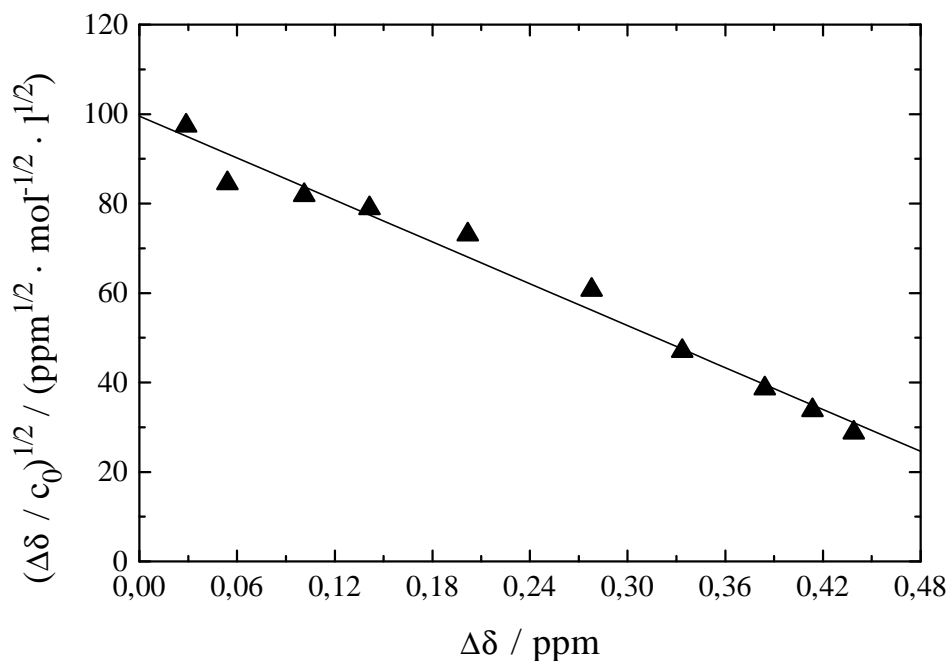


Abb. 39: Auftragung von  $(\Delta\delta/c_0)^{1/2}$  über der konzentrationsabhängigen Differenz der chemischen Verschiebung  $\Delta\delta$  für Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C.

Aus der Gleichgewichtskonstanten kann die Änderung der freien Enthalpie der Dimerisierung  $\Delta G_D$  bzw.  $\Delta G_{D^*}$  berechnet werden:

$$\Delta G_D = -R \cdot T \cdot \ln(K_D), \text{ bzw. } \Delta G_{D^*} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{D^*}) \quad (11).$$

Tabelle 2: Gleichgewichtskonstanten  $K_D$  ( $K_{D^*}$ ) und Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_D$  ( $\Delta G_{D^*}$ ) für Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C.

Aggregattyp	$K_D$ ( $K_{D^*}$ ) / ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G_D$ ( $\Delta G_{D^*}$ ) / ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
Dimer	$7800 \pm 600$	$-21.80 \pm 0.20$
N-mer	$15600 \pm 1200$	$-23.50 \pm 0.20$

Nach [55,109] läßt sich die jeweilige Monomerenkonzentration berechnen:

$$c_M = \Delta\delta / (2 \cdot K_{D^*} \cdot \Delta\delta_{D^*}) \quad (12).$$

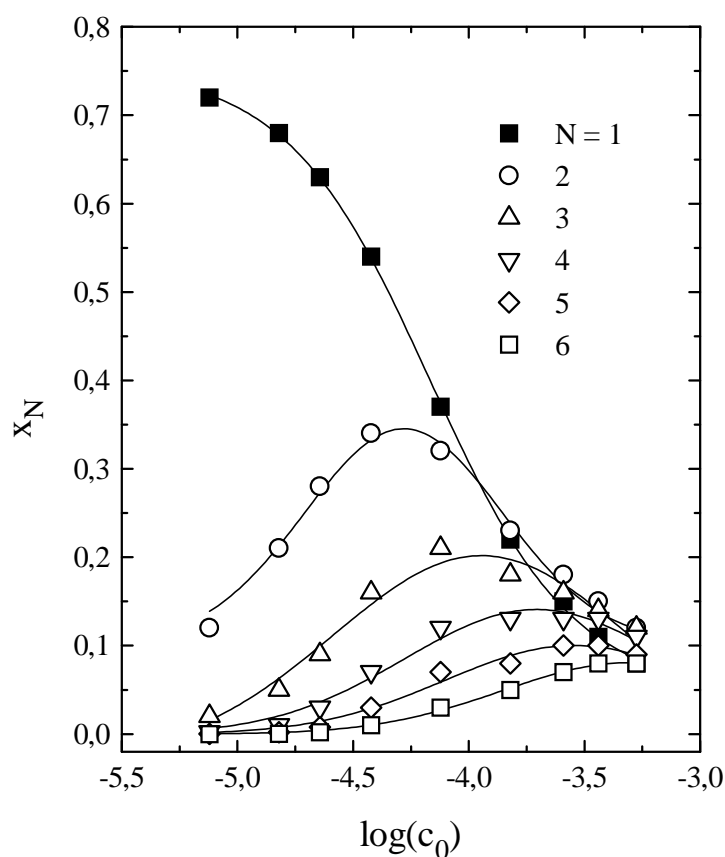
Der Nenner dieser Gleichung entspricht dem Quadrat des Achsenabschnitts der Gl. 9, die nach Anpassung an die eigenen Meßwerte lautet:

$$(\Delta\delta / c_0)^{1/2} = 99.54 \text{ ppm}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} - 156.13 \text{ ppm}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \Delta\delta \quad (13).$$

Da für jeden Aggregationsschritt die gleiche Gleichgewichtskonstante vorausgesetzt wurde (isodesmisches Modell), können die Stoffmengenanteile  $x_N$  jeder Spezies ermittelt werden über:

$$x_N = N \cdot K_{D^*}^{N-1} \cdot c_M^N / c_0, \text{ mit } N = 1, 2, 3... \quad (14),$$

wobei sich N auf das jeweilige N-mer bezieht. Auf diese Weise erhält man eine Verteilung der Aggregatfraktionen in Abhängigkeit von der Konzentration, wie in Abb. 40 dargestellt.



**Abb. 40:** Auftragung der verschiedenen N-mer Fraktionen  $x_N$  in Abhängigkeit vom Logarithmus der Konzentration  $\log(c_0)$  für Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C.

Mit steigender Konzentration nimmt die Monomerenfraktion deutlich ab, während die Maxima der Fraktionen höher aggregierter Spezies bei höheren Konzentrationen auftreten. Somit beträgt der Monomerenanteil im Rahmen dieses einfachen Modells bei  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  nur noch etwa 30 %, während Dimeren- und Trimerenanteil um 30 bzw. 20 % liegen.

Zum Vergleich ist die Strukturformel des von Hamada untersuchten Farbstoffs, abgekürzt mit MS, dargestellt:

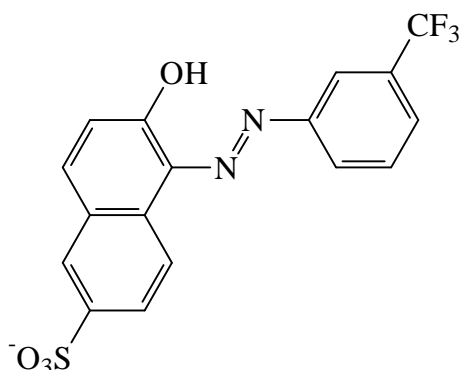


Abb. 41: MS

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstante  $K_D$  ( $K_{D^*}$ ) und Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_D$  ( $\Delta G_{D^*}$ ) der Dimerisierung für MS in Wasser bei 25 °C nach Hamada et al. [54,55].

Aggregattyp	$K_D$ ( $K_{D^*}$ ) / ( $l \cdot mol^{-1}$ )	$\Delta G_D$ ( $\Delta G_{D^*}$ ) / ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )
Dimer	$210 \pm 30$	$-13.20 \pm 0.40$
N-mer	$420 \pm 60$	$-15.00 \pm 0.40$

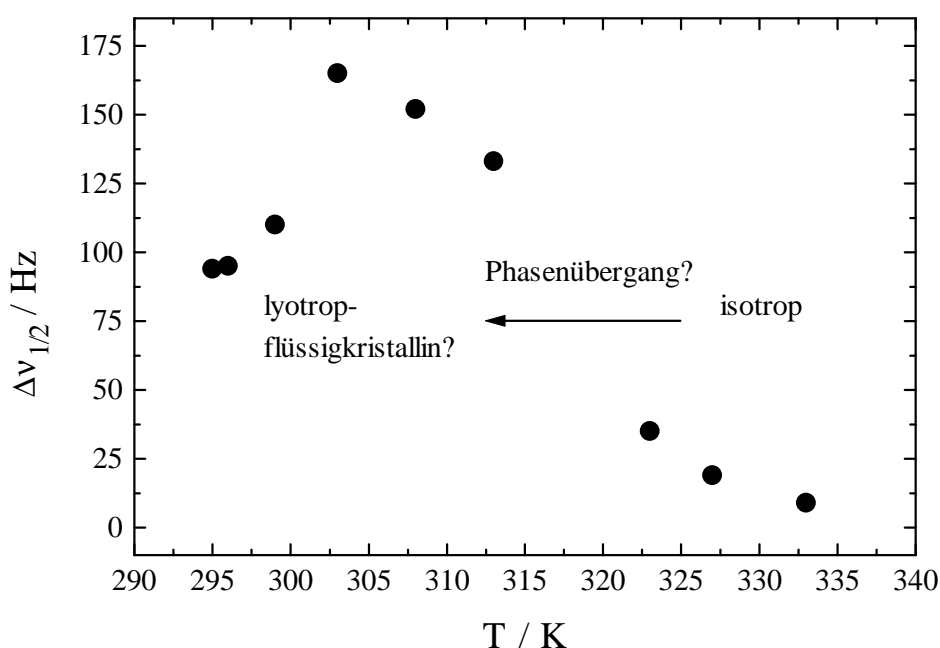
Die Gleichgewichtskonstanten sind etwa um einen Faktor 40 kleiner als die des Acid Red 266. Aus der optischen Spektroskopie wurde von Hamada et al. ein weiterer Wert für  $K_D$  zu  $(510 \pm 50) l \cdot mol^{-1}$  bestimmt und ist damit ungefähr doppelt so hoch wie der aus der NMR-Spektroskopie bestimmte Wert, während er mit  $K_{D^*}$  ( $420 l \cdot mol^{-1}$ ) gut übereinstimmt. Demnach liegt nach [54,55] kein einfaches Monomer/Dimer- sondern ein N-mer-Gleichgewicht vor.

Darüber hinaus schlossen sie aus dem Befund, daß die chemischen Verschiebungen temperaturabhängig sind, auf einen Aggregationsvorgang, der ohne Enthalpieänderung erfolgt. Demnach sollte die gesamte Triebkraft der Aggregation in einer vergleichsweise großen positiven Entropieänderung der Dimerisierung ( $+59 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ) liegen. Hierzu ist folgendes anzumerken:

- 1.)  $\Delta\delta(T) = \text{const.}$  bedeutet nach Gl. 8 bzw. 9 nur, daß  $\Delta H_D + T \cdot \Delta S_D = \text{const.}$  aber nicht  $\Delta H_D = 0$ .
- 2.) Die Bildung eines relativ geordneten Dimerkomplexes ist in den meisten Fällen mit einer Entropieabnahme oder allenfalls nur schwachen Entropiezunahme verbunden. Die von Hamada angegebene Zunahme erscheint zu groß.
- 3.) Da die Farbstoffmoleküle durch  $\pi$ ,  $\pi$ -Wechselwirkungen zusammengehalten werden, sollte die Dimerisierung mit einer endlichen negativen Enthalpieänderung verknüpft sein.



Für viele organisch ionische Farbstoffe liegen die Entropieänderungen im Fall einer Dimerisierung zwischen  $-90$  und  $+20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , die Enthalpieänderungen zwischen  $-15$  und  $-50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [114-127]. Für die Dimerisierung von Dinukleosiden, die ähnlich wie einige Farbstoffmoleküle Stapelaggregate bilden können, wurden Entropieänderungen zwischen  $-120$  bis  $-70 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  und Enthalpieänderungen zwischen  $-20$  bis  $-35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gefunden [77,128]. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß im Konzentrationsbereich zwischen  $1\cdot 10^{-2}$  und  $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  die Halbwertsbreiten der NMR-Signale deutlich zunehmen. Gleichzeitig gelieren die Proben, weshalb von Hamada et al. eine Flüssigkristallphasenbildung in Erwägung gezogen wurde. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhangs sind die Halbwertsbreiten als Funktion der Temperatur in der folgenden Abb. 42 dargestellt.



**Abb. 42:** Halbwertsbreite des  $\text{CF}_3$ -Signals  $\Delta\nu_{1/2}$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  mit eingezeichnetem Phasenübergangsgebiet nach den Daten von [54]. Die Farbstoffkonzentration betrug  $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Die Beobachtung, daß bei etwa  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  eine Gelierung einsetzt spricht vielmehr dafür, daß größere Aggregate als die von Hamada bestimmten kleinen Oligomere, bevorzugt Tetramere bei dieser Konzentration, vorliegen. Beim Acid Red 266 wurde eine flüssigkristalline Phase (nematisch) oberhalb von  $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  beobachtet [90]. Daß bereits unterhalb dieser Konzentration wesentlich größere Aggregate als Dimere vorhanden sind, wird in 3.1.4 dieser Arbeit noch ausführlich dargelegt.

### 3.1.1.4 Abschließende Bemerkungen

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie ist zwar geeignet eine Aggregation zu untersuchen, aber eine Auswertung der Ergebnisse nach den Modellvorstellungen von [55,109] liefert vermutlich ein zu einfaches Bild. Diese Methode kann für sich allein genommen nicht zwischen einer Dimerisierung und einer N-merisierung unterscheiden. Wie von Hamada et al. beschrieben, müssen weitere Methoden, beispielsweise die UV/VIS-Spektroskopie herangezogen werden, um zu entscheiden, was für ein Aggregationsgleichgewicht vorliegt. Das nächste Kapitel beschäftigt sich aus diesem Grund mit der UV/VIS-Spektroskopie.

## 3.1.2 UV/VIS- Spektroskopie

### 3.1.2.1 Untersuchungen in Methanol

Um das spektroskopische Verhalten molekulardisperser Lösungen des Farbstoffs Acid Red 266 zu charakterisieren, wurde Methanol als Lösungsmittel verwendet. In diesem wurde der Extinktionskoeffizient des Farbstoffs zu  $20600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  bestimmt. Die normierten Absorptionsspektren zeigen im untersuchten Konzentrationsbereich bis  $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  alle die gleiche Form, was mit einer konstanten Lage des Absorptionsmaximums gleichbedeutend ist. Die Bandenform besitzt eine nur schwach ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur, wie man Abb. 43 entnimmt.

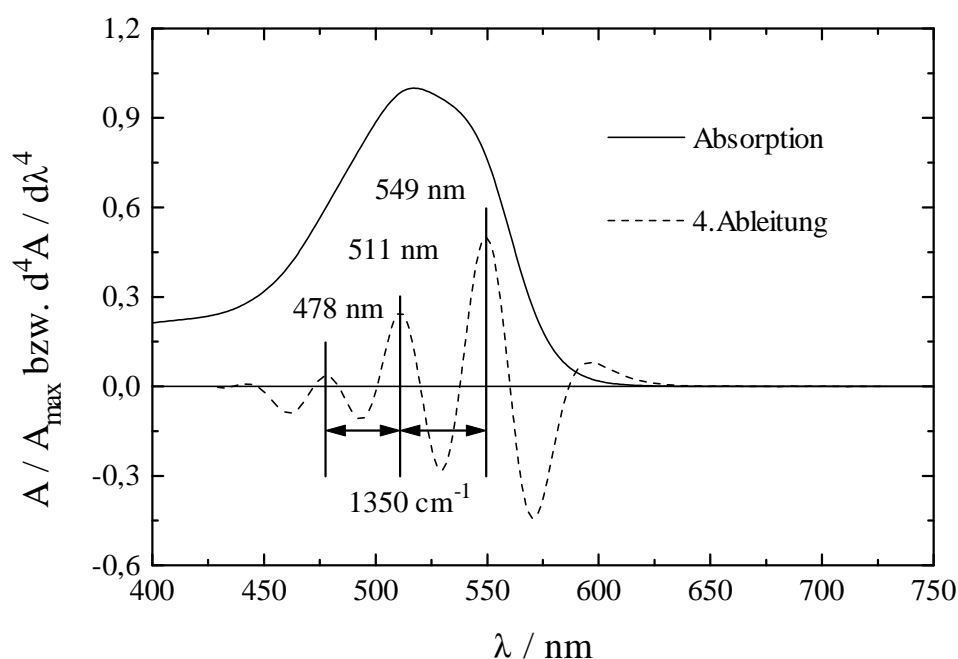


Abb. 43: Normiertes Absorptions- bzw. Derivativspektrum 4. Ordnung von Acid Red 266 in Methanol ( $c_0 = 35 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Das eingezeichnete Derivativspektrum 4. Ordnung läßt die dem Absorptionsspektrum zugrunde liegende Schwingungsfeinstruktur deutlich hervortreten. Nur drei Maxima der 4. Ableitungen konnten aufgelöst werden, diese sind um  $1350 \text{ cm}^{-1}$  voneinander separiert, was in einer für viele aromatische Verbindungen typischen Größenordnung liegt [115,129]. Noch höhere Ableitungen, um weitere Maxima aufzulösen, sind allerdings nicht mehr sinnvoll, da mit der Ordnung der Ableitung auch die Anzahl physikalisch unbegründeter Satelliten steigt [130].

Mit Hilfe dieser Schwingungsseparation kann eine Zerlegung des in Alkohol gemessenen Monomerenspektrums vorgenommen werden. Hierbei wird angenommen, daß das gesamte Spektrum im untersuchten Wellenlängenbereich durch eine Schwingungsprogression einer

einigen Schwingungsmoden  $\Delta\nu_{\text{vib}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden kann. Diese Progression wird über den mittels Derivativspektroskopie zugänglichen Wellenlängenbereich ins Kurzwellige expandiert (Maxima 3-5), wie in Abb. 44 gezeigt.

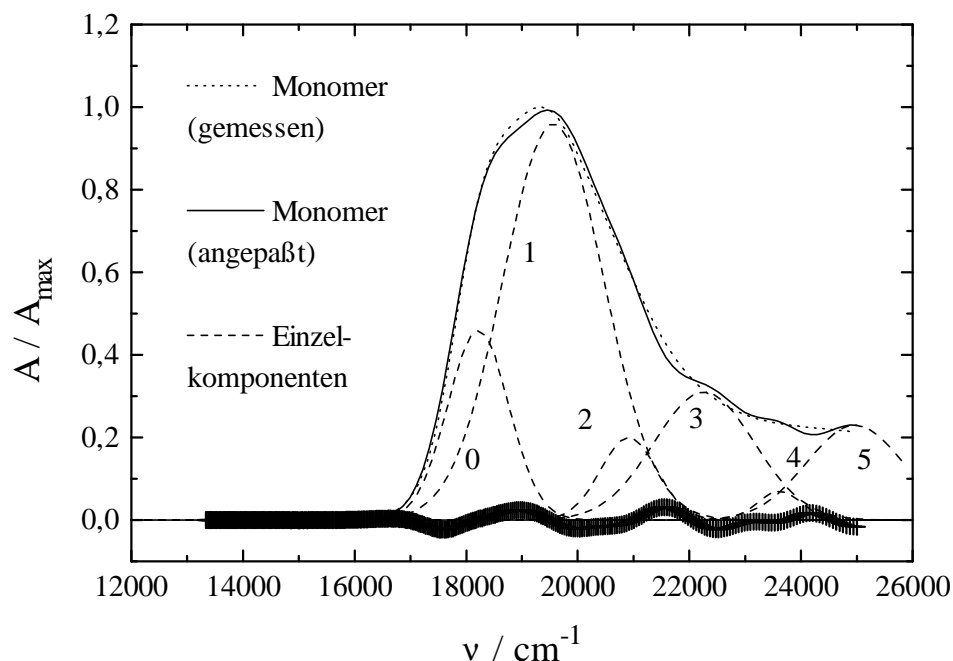


Abb.44: Normiertes Absorptionsspektrum  $A/A_{\text{max}}$  von Acid Red 266 in Methanol. (+) Differenz zwischen gemessenem und angepaßtem Spektrum. ( $c_0 = 35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Eine Anpassung der Form des gemessenen Spektrums erfolgte über eine Summe symmetrischer Gaußprofile nach Gl. 15. Eine physikalische Rechtfertigung für diesen semiempirischen Ansatz liefert die mittels Derivativspektroskopie gefundene äquidistante Schwingungsseparation von  $\Delta\nu_{\text{vib}}$ , wie im folgenden dieser Arbeit noch an weiteren Farbstoffen gezeigt wird.

$$A(\nu) / A_{\text{max}} = \sum_{i=0}^5 A_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_i)^2 / \Delta\nu_{1/2,i}^2] \quad (15).$$

$A_i$  sind die jeweiligen normierten Absorptionen,  $\nu$  ist die Wellenzahl,  $\nu_i$  sind die Wellenzahlen der jeweiligen Absorptionsmaxima und  $\Delta\nu_{1/2,i}$  sind die jeweiligen Halbwertsbreiten. Die Derivativspektroskopie lieferte nur drei Maxima, da das Absorptionsspektrum nach Abb. 44 jedoch weitere beinhaltet, wurde zur Auffindung dieser die gleiche Schwingungsmoden unterstellt:

$$\nu_i = \nu_0 + i \cdot \Delta\nu_{\text{vib}} = 18215 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1350 \text{ cm}^{-1} \quad (16).$$

Wie das in Abb. 44 eingezeichnete Differenzspektrum verdeutlicht, ist die Anpassung nach Gl. 15 bzw. 16 akzeptabel.

### 3.1.2.2 Azo-Hydrason-Tautomerie

Unter der Azo-Hydrason-Tautomerie versteht man ein Gleichgewicht folgender Art:



Abb. 45: Links: Azoform, rechts: Hydrasonform

Beim Acid Red 266 handelt es sich um eine Aminohydroxyazoverbindung, die prinzipiell tautomeriefähig ist. Allerdings gibt es strukturelle Besonderheiten, die einen Einfluß auf die Lage dieses Gleichgewichts nehmen. So sind besonders p-Hydroxyazoverbindungen ausgeprägt tautomeriefähig, während dies für Aminoazoverbindungen nicht immer eindeutig ist [131]. Bei o-Hydroxyazoverbindungen überwiegt meistens ein Tautomeres, da eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht wird. Über diese können dann sowohl die Azo- als auch die Ketogruppe partizipieren, wie in Abb. 46 dargestellt.

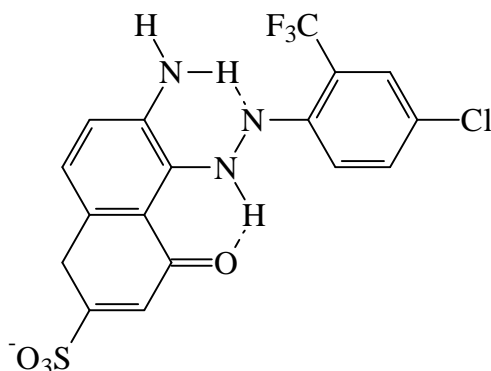


Abb. 46: Gegabelte H-Brücke für Acid Red 266 als Strukturvorschlag

Der Nachweis eines Tautomeriegleichgewichts kann relativ einfach spektroskopisch über variable Lösungsmittelzusammensetzungen erfolgen. Die Existenz eines solchen Gleichgewichts wird dabei durch das Auftreten eines isobestischen Punktes angezeigt. Beispielsweise können verschieden zusammengesetzte Alkohol/Wasser Mischungen verwendet werden, wobei das polarere Lösungsmittel nach [132] die stärker polare Hydrasonform begünstigt. Für Acid Red 266 wurde Methanol als Alkohol verwendet. Aus der Abwesenheit eines isobestischen Punktes läßt sich auf ein Überwiegen der Hydrasonform schließen (vgl. Abb. 47).

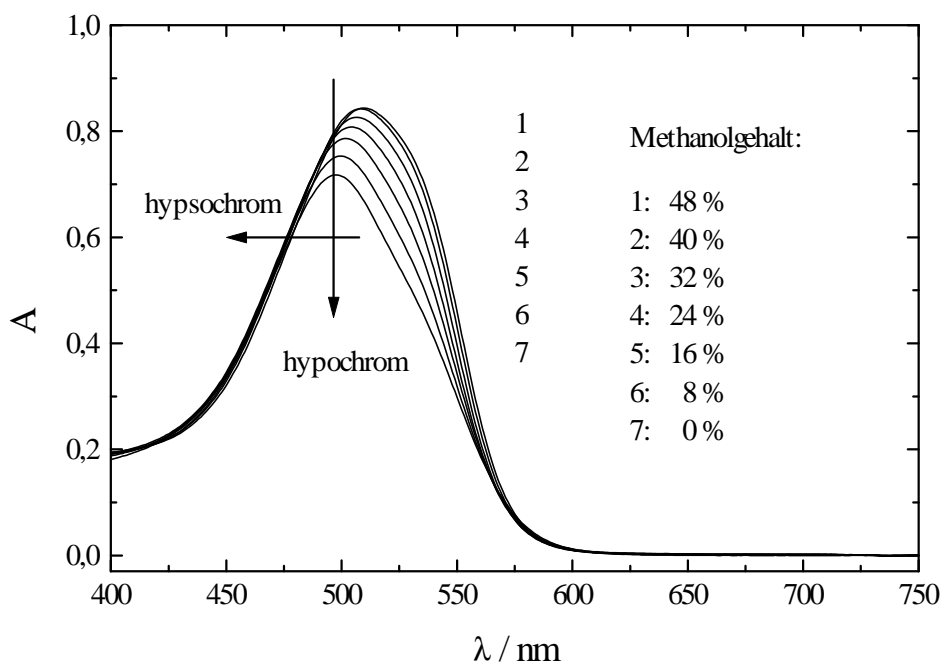


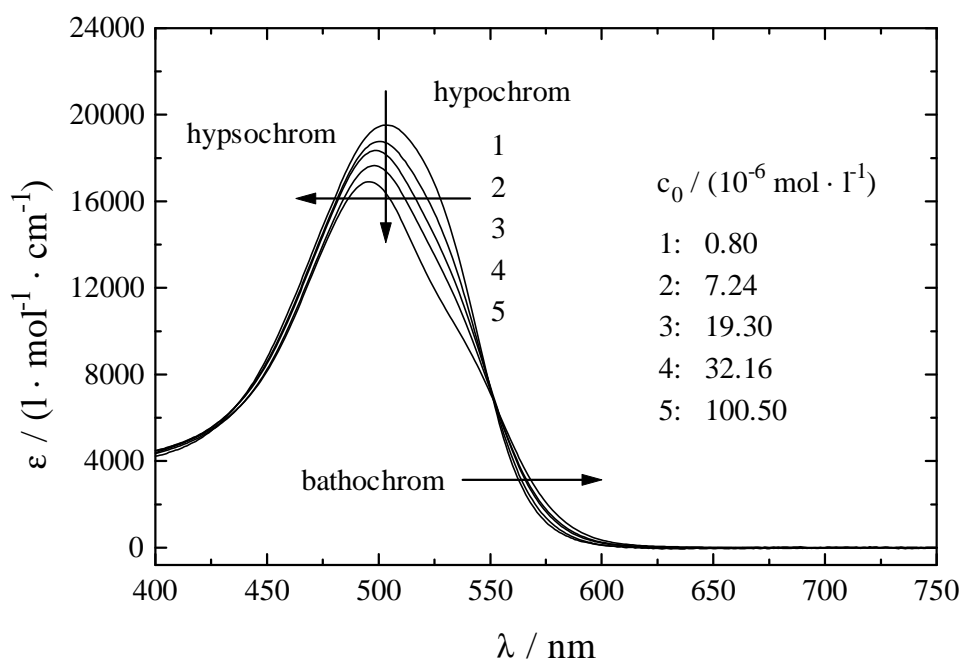
Abb. 47: Absorptionsspektren von Acid Red 266 in verschieden zusammengesetzten Mischungen aus Methanol/Wasser ( $c_0 = 40 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Spektren zeigen hypo- und hypsochrome Verschiebungen des Absorptionsmaximums, was vielmehr auf eine Aggregation als auf eine Verschiebung des Tautomeriegleichgewichts hindeutet. Im allgemeinen begünstigt die Hydrazonform eine Aggregation, da diese Form stärker planar als die entsprechende Azoform ist.

### 3.1.3 Untersuchungen in Wasser

#### 3.1.3.1 Ergebnisse in Abwesenheit von Elektrolyt

Im Konzentrationsbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  zeigen die gemessenen Spektren einen isosbestischen Punkt bei 552 nm, wie in Abb. 48 ersichtlich. Dieser deutet auf das Vorliegen eines Gleichgewichts zweier Spezies hin, was im Sinne eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts interpretiert werden kann.



**Abb. 48:** Absorptionsspektren von Acid Red 266 in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen und 20 °C. Die eingezeichneten Pfeile geben die mit steigender Konzentration beobachteten Verschiebungen an.

Mit steigender Farbstoffkonzentration treten, bezogen auf das Absorptionsmaximum, hypochrome und hypsochrome Verschiebungen auf, die auf eine stapelförmige Anordnung der Moleküle hinweisen. Dieses Ergebnis stimmt mit dem des zuvor beschriebenen NMR-Kapitels überein (vgl. 3.1.1). Die bathochrome Verschiebung der langwelligeren Komponente wird später eingehend behandelt.

Unter der Annahme eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts läßt sich ein Massenwirkungsgesetz (MWG) formulieren:

$$K_D = c_D / c_M^2 \quad (17),$$

wobei  $c_M$  und  $c_D$  die Konzentrationen des Monomeren bzw. die des Dimeren sind.  $K_D$  ist die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung. Mit Hilfe dieser Beziehung ist eine Zerlegung der gemessenen Absorptionsspektren möglich, wie im folgenden gezeigt wird.

Für die Extinktion muß für jede Wellenlänge gelten:

$$\varepsilon(\lambda) \cdot c_0 = \varepsilon_M(\lambda) \cdot c_M + 2 \cdot \varepsilon_D(\lambda) \cdot c_D. \quad (18).$$

$\varepsilon$  ist der gemessene Extinktionskoeffizient der sich additiv aus  $\varepsilon_M$  und  $\varepsilon_D$ , den Extinktionskoeffizienten der Monomeren bzw. Dimeren, zusammensetzt. Der Faktor 2 vor  $\varepsilon_D$  in Gl. 18 ist erforderlich, da  $c_D$  die Konzentration der Dimeren, aber  $\varepsilon_D$  der Extinktionskoeffizient pro

Monomereinheit ist [39].  $c_0$  ist die Einwaagekonzentration,  $c_M$  ist die Konzentration der Monomeren. Aus der Massenbilanz ergibt sich:

$$c_0 = c_M + 2 \cdot c_D \quad (19).$$

Die Verknüpfung dieser 3 Gleichungen führt zu:

$$\epsilon(c_0) = (\epsilon_M - \epsilon_D) \cdot (1 / c_0) \cdot [0.25 \cdot K_D^{-1} \cdot \sqrt{(1 + 8 \cdot c_0 \cdot K_D)} - 0.25 \cdot K_D^{-1}] + \epsilon_D \quad (20).$$

Trägt man die Extinktionskoeffizienten der gemessenen Spektren jeweils für eine bestimmte Wellenlänge in Abhängigkeit der Einwaagekonzentration auf, dann lassen sich die Meßwerte mittels Gl. 20 anpassen, wie in Abb. 49 dargestellt.

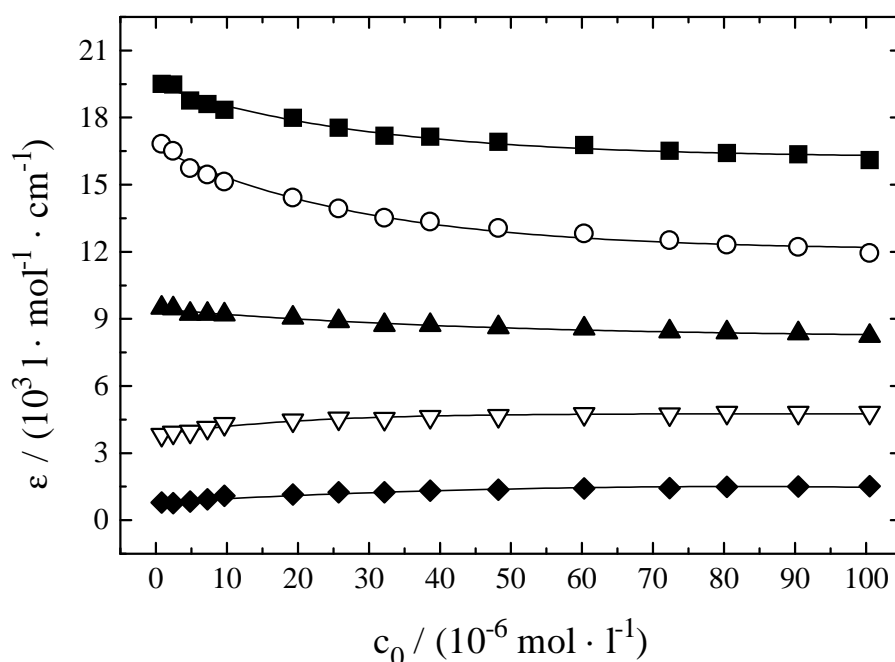


Abb. 49: Konzentrationsabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  für jeweils eine Wellenlänge des Farbstoffs Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C. Die Extinktionskoeffizienten wurden nach Gl. 20 angepaßt.

Zunächst wurden 3 Parameter  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_D$  und  $K_D$  variabel gehalten und aus 25  $K_D$ -Werten eine mittlere Gleichgewichtskonstante gebildet. Mit diesem Mittelwert für  $K_D$  von  $(20100 \pm 3000) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , wurde an die Meßwerte ein weiteres Mal angepaßt, um  $\epsilon_M$  und  $\epsilon_D$  erneut zu bestimmen. Besonders in den Spektralbereichen, in denen die Unterschiede zwischen  $\epsilon_M$  und  $\epsilon_D$  nicht sehr groß sind, schwanken die für  $K_D$  erhaltenen Werte stark. Reeves et al. [43] haben in ihrer Arbeit darauf aufmerksam gemacht, daß für spektroskopisch bestimmte Gleichgewichtskonstanten durchaus Fehler von 30 % erhalten werden, was sich jedoch nur in geringer Weise auf die Extinktionskoeffizienten auswirkt.



Interessant ist, daß die für Acid Red 266 UV/VIS-spektroskopisch bestimmte Gleichgewichtskonstante in vergleichbarer Größenordnung wie die NMR-spektroskopisch bestimmte liegt ( $K_{D^*} = 15600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Hierauf wird an anderer Stelle noch ausführlicher eingegangen.

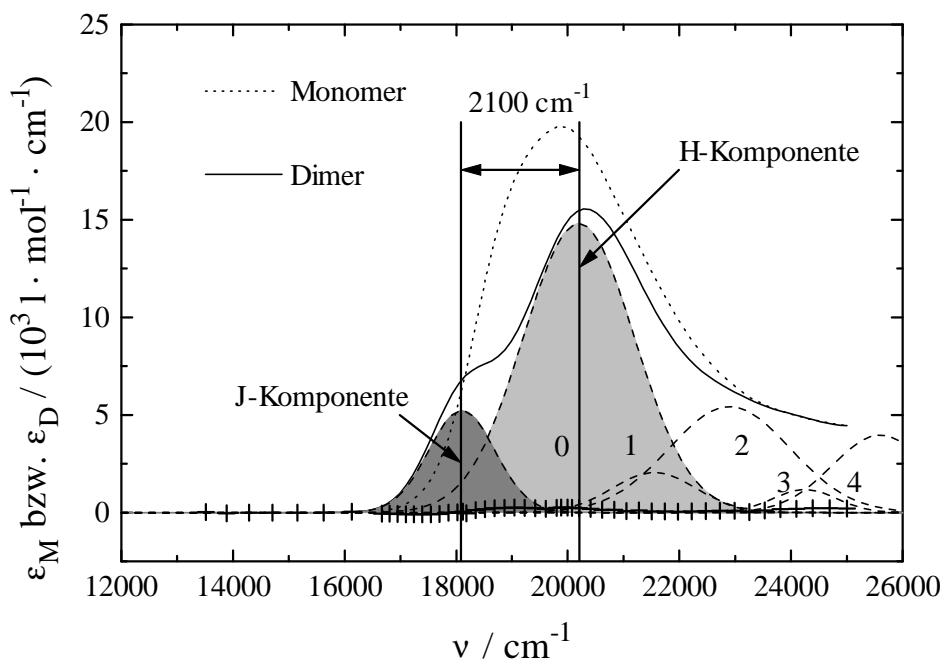


Abb. 50: (.....) Monomerspektrum (erhalten nach Gl. 20), (—) Dimerenspektrum (angepaßt mit Gl. 21 bzw. 22) von Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C, (----) Einzelkomponenten i. (+) Differenz zwischen dem nach Gl. 20 erhaltenen und nach Gl. 21 bzw. 22 angepaßtem Dimerenspektrum. Die Differenz der beiden fett eingezeichneten vertikalen Linien entspricht der Dimerenaufspaltung.

Das auf diese Weise ermittelte Dimerenspektrum läßt sich in seine Komponenten zerlegen, so daß der Interplanarabstand  $R$  und der Twistwinkel  $\beta$  nach [43] berechnet werden können, die Aussagen über die Geometrie der beiden Monomeren im Dimeren zulassen. Die Zerlegung wurde so vorgenommen, daß zunächst die Positionen der J- und H-Komponenten gefunden werden mußten. Anschließend wurden die Maxima der übrigen Komponenten, die ausgehend von der Position der H-Komponente in den kurzwelligen Bereich jeweils als Vielfaches einer einzigen Schwingungsmode  $\Delta\nu_{\text{vib}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. S. 41) fortgesetzt wurden:

$$\varepsilon_D(\nu) = \varepsilon_J \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_J)^2 / \Delta\nu_{1/2,J}^2] + \sum_{i=0}^4 \varepsilon_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_i)^2 / \Delta\nu_{1/2,i}^2] \quad (21).$$

$\varepsilon_D$  ist der Extinktionskoeffizient der Dimeren,  $\varepsilon_J$  der der J-Komponente,  $\nu$  ist die Wellenzahl,  $\nu_J$  ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums der J-Komponente und  $\Delta\nu_{1/2,J}$  ist die

Halbwertsbreite der J-Komponente. Die mit dem Index i versehenen Größen beziehen sich auf die übrigen Komponenten.

$$v_i = v_0 + i \cdot \Delta v_{\text{vib}} = v_H + i \cdot \Delta v_{\text{vib}} = 20200 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1350 \text{ cm}^{-1} \quad (22).$$

$v_H$  ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums der H-Komponente (vgl. Abb. 50). Der Interplanarabstand R berechnet sich wie folgt:

$$R = \sqrt[3]{[2.14 \cdot 10^7 \cdot \cos(\beta) / (v_M \cdot \Delta v_{H,J})]} \quad (23),$$

$v_M$  ist die Wellenzahl des Absorptionsmaximums des Monomeren und  $\Delta v_{H,J}$  die Dimerenaufspaltung, die sich aus der Differenz der Wellenzahlen von Monomeren- und Dimerenmaximum ergibt:

$$\Delta v_{H,J} = v_H - v_J \quad (24).$$

Hierbei ist anzumerken, daß der im Rahmen der Exzitonentheorie\* berechnete Interplanarabstand zu groß wird. Typische Abstände liegen zwischen 0.3 bis 0.4 nm [79,89,90,133-136]. Der Twistwinkel  $\beta$ , den die Übergangsdipolmomente der beiden Monomeren miteinander einschließen (vgl. Einleitung), kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\beta = 2 \cdot \arctan[\sqrt{f_J / f_H}] \quad (25).$$

Dabei sind  $f_J$  und  $f_H$  die Oszillatorstärken der J- und H-Komponenten (s. Tab. 4), die aus der jeweiligen Fläche der Absorptionsbande ermittelt werden können über:

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \int \epsilon(v) \cdot dv \quad (26).$$

Tabelle 4: Spektroskopische Daten für Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C.

R / nm	$v_J / \text{cm}^{-1}$	$v_H / \text{cm}^{-1}$
0.69	18100	20200
$\beta / ^\circ$	$f_J$	$f_H$
50	0.034	0.159
$\Delta v_{H,J} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{M,\text{max}} / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{D,\text{max}} / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
2100	19770	15590

\* Die Ausdehnung der Übergangsdipolmomente ist größer als ihr Abstand zueinander. Die Exzitonentheorie nach [95] betrachtet die Übergangsdipolmomente jedoch nur als punktförmig.

Zum Vergleich sind die spektroskopischen Daten für Bonadur Red, eines dem Acid Red 266 sehr ähnlichen Farbstoffs, in Tabelle 5 gegenübergestellt (Strukturformel s. Abb. 51).

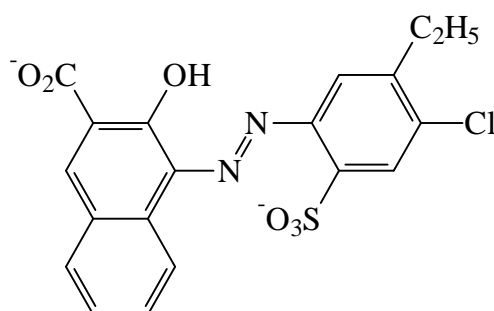


Abb. 51: Bonadur Red

Tabelle 5: Spektroskopische Daten für Bonadur Red in Wasser nach [38,39].

R / nm	$\nu_J / \text{cm}^{-1}$	$\nu_H / \text{cm}^{-1}$
0.63	17700	19900
$\beta / ^\circ$	$f_J$	$f_H$
60	0.072	0.219
$\Delta\nu_{H,J} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{M,\max} / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{D,\max} / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
2200	22600	14700

Diese Daten stimmen gut mit denen des Acid Red 266 überein.

Um eine Abschätzung der thermodynamischen Größen wie z.B. der Enthalpieänderung der Dimerisierung  $\Delta H_D$  vorzunehmen, wurde für eine Lösung bestimmter Konzentration die Temperatur variiert und eine Anpassung der Extinktionskoeffizienten für jeweils eine Wellenlänge mit einer temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstante durchgeführt:

$$K_D(T) = C \cdot \exp[-\Delta H_D / (R \cdot T)] \quad (27).$$

$\Delta H_D$  ist die Enthalpieänderung der Dimerisierung und C eine Konstante. Setzt man diesen Ausdruck für  $K_D$  in Gl. 20 ein (s. S. 46), dann erhält man:

$$\epsilon(T) = (\epsilon_M - \epsilon_D) \cdot (1 / c_0) \cdot \{0.25 \cdot [C \cdot \exp(-\Delta H_D / RT)]^{-1} \cdot \sqrt{[1 + 8 \cdot c_0 \cdot C \cdot \exp(-\Delta H_D / RT)]} - 0.25 \cdot [C \cdot \exp(-\Delta H_D / RT)]^{-1}\} + \epsilon_D \quad (28).$$

Auf diese Weise läßt sich mit den zuvor ermittelten Werten für  $\epsilon_M$  und  $\epsilon_D$   $\Delta H_D$  bestimmen sowie mit  $\Delta G_D$  die mit der Dimerisierung verbundene Entropieänderung:

$$\Delta S_D = (\Delta H_D - \Delta G_D) / T \quad (29).$$

Eine Darstellung einiger nach Gl. 28 angepasster Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 52.

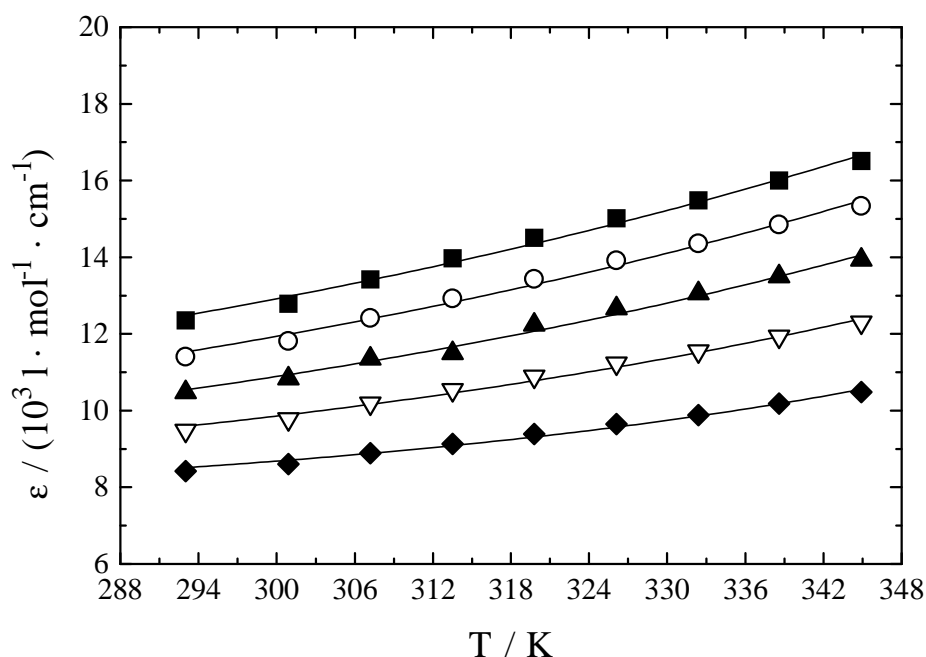


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  für Acid Red 266 in Wasser für eine Konzentration von  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bei fünf verschiedenen Wellenlängen.

Die auf diese Weise ermittelten thermodynamischen Daten sind in Tab. 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Thermodynamische Daten der Dimerisierung für Acid Red 266 in Wasser bei 20 °C ( $c_0 = 8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

$K_D / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_D / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$20100 \pm 2900$	$-24.20 \pm 0.40$	$-22.10 \pm 0.50$	$7.00 \pm 4.00$

Demnach erfolgt die Dimerisierung im Fall von Acid Red 266 unter Enthalpie- und schwachem Entropiegewinn. Eine negative Enthalpieänderung ist aufgrund einer Beteiligung von  $\pi$ ,  $\pi$ -Wechselwirkungen zu erwarten. Die positive Entropieänderung läßt auf einen Lösungsmittelbeitrag schließen [2,29]. Da Acid Red 266 zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel Wasser und mit sich selbst befähigt ist, sollten mit der Aggregation des Farbstoffs Lösungsmittelmoleküle freigesetzt werden. Offensichtlich überwiegt der positive Entropiebeitrag des Lösungsmittels den negativen der Farbstoffaggregation.

Zum Vergleich sind die nach [39] bestimmten thermodynamischen Daten des zuvor erwähnten Bonadur Red in Tab. 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Thermodynamische Daten der Dimerisierung für Bonadur Red in Wasser nach [39].

$K_D / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_D / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$12500 \pm 100$	$-23.10 \pm 0.10$	$-23.90 \pm 4.20$	$-3.00 \pm 15 (\approx 0)$

Der Vergleich zeigt, daß die Daten beider Substanzen ebenfalls gut miteinander übereinstimmen und in einer Größenordnung liegen, wie sie für zahlreiche Farbstoffe gefunden wurden [114-127]. Der Fehler der Entropieänderung ist allerdings so groß, daß diese auch als null angesehen werden kann. Ihr Wert läßt sich ebenso wie im Fall des Acid Red 266 durch ein Wechselspiel zweier Beiträge (Farbstoff und Lösungsmittel) verstehen, da auch Bonadur Red die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Lösungsmittel, bzw. mit sich selbst besitzt. Diese Daten belegen, daß die Triebkraft der Farbstoffaggregation in beiden Fällen im Gegensatz zur Micellbildung im wesentlichen auf einem enthalpischen Beitrag basiert [137,138].

### 3.1.3.2 Ergebnisse in Gegenwart von Elektrolyt

Das metachromatische Verhalten des Acid Red 266 ist in Gegenwart von Elektrolyt sehr viel stärker ausgeprägt als in reinem Wasser, wie Abb. 53 verdeutlicht.

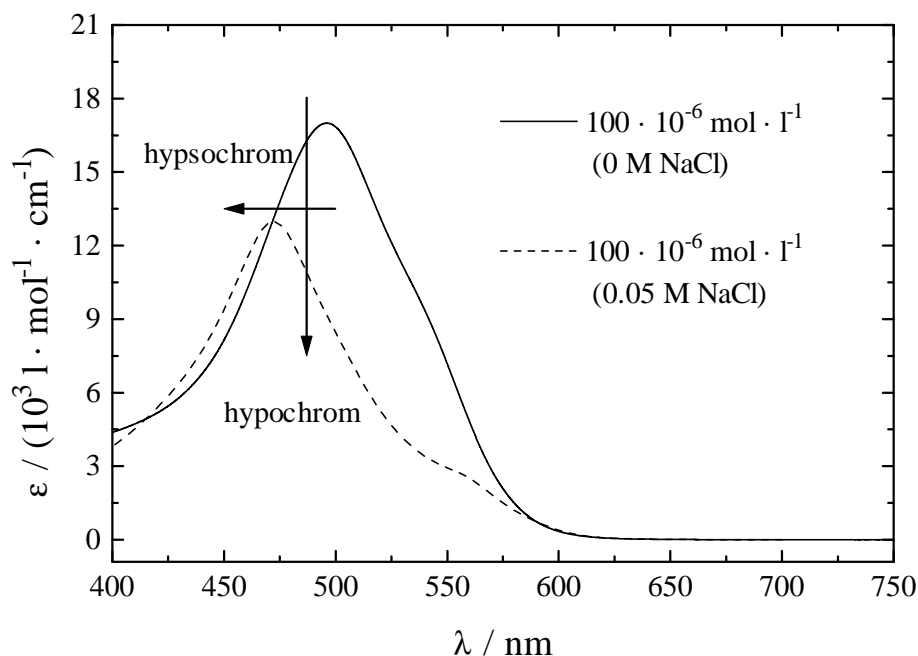
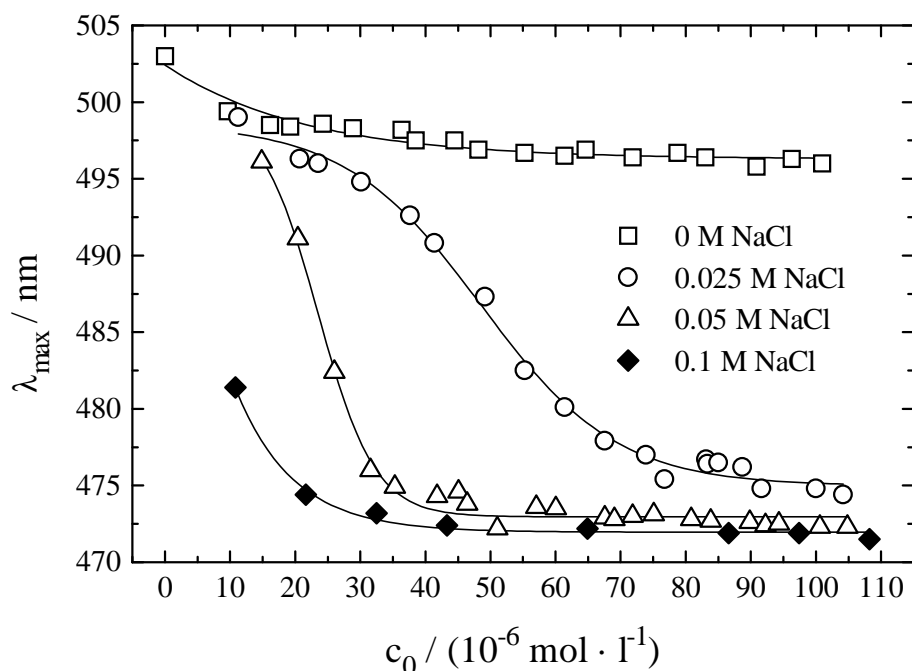


Abb. 53: Absorptionsspektren von Acid Red 266 in Wasser ohne und mit Elektrolytzusatz (NaCl) bei 20 °C.

Der Vergleich zweier Spektren, die ohne und mit Salzzusatz bei gleicher Farbstoffkonzentration vermessen wurden, zeigt die wesentlichen Effekte. Elektrolytzusatz bewirkt

sowohl hypochrome als auch hypsochrome Verschiebungen des Absorptionsmaximums, wie die in Abb. 53 eingezeichneten Pfeile symbolisieren. Gleichzeitig tritt im langwelligen Absorptionsgebiet um 560 nm eine Schulter deutlich hervor.

Trägt man die jeweiligen Absorptionsmaxima für verschiedene Farbstoffkonzentrationen bei jeweils festem Salzgehalt graphisch auf, wie in Abb. 54 dargestellt, so zeigt sich, daß die Wellenlängen der Absorptionsmaxima mit steigender Farbstoffkonzentration ins Kurzwellige verschoben werden.



**Abb. 54:** Wellenlänge des Absorptionsmaximums  $\lambda_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c_0$  für Acid Red 266 in Wasser bei verschiedenen Elektrolytgehalten ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

In reinem Wasser ist dieser Effekt nur gering. In Gegenwart von Elektrolyt verschieben sich diese um so drastischer in Bezug auf die Wellenlänge der verdünntesten elektrolytfreien Lösung (503 nm), je höher die Salzkonzentration ist. Die Wellenlängen streben für höhere Farbstoffkonzentrationen offensichtlich einem Grenzwert von 472 nm zu, der mit steigender Elektrolytkonzentration bei immer geringeren Farbstoffkonzentrationen erreicht wird.

Trägt man die jeweiligen Absorptionsmaxima (verschiedene Wellenlängen!) in Abhängigkeit von der Konzentration auf (vgl. Abb. 55), dann erhält man Geraden. Diese Darstellung unterscheidet sich von einer herkömmlichen in der Weise, daß nicht auf eine konstante Wellenlänge bezogen wurde.

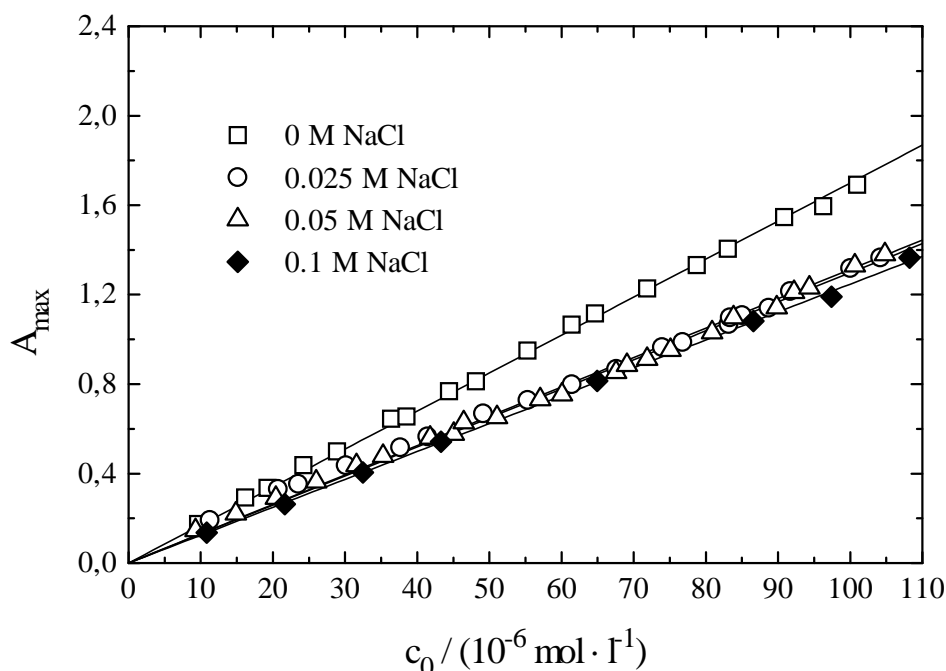


Abb. 55: Maximale Absorption  $A_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration  $c_0$  für Acid Red 266 bei verschiedenen Elektrolytgehalten ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Offensichtlich sind die Verschiebungen der Absorptionsmaxima der Grund dafür, daß man bei Berücksichtigung dieser konstante Extinktionskoeffizienten erhält. Bezieht man die Extinktionskoeffizienten verschieden konzentrierter Lösungen immer auf die gleiche Wellenlänge, die nach dem Lambert-Beerschen Gesetz dem Absorptionsmaximum der verdünntesten Lösung entspricht, dann sind diese im Fall einer Aggregation von der Konzentration abhängig und zeigen einen Verlauf wie in Abb. 49 auf S. 46 dargestellt.

Tabelle 8: Extinktionskoeffizienten für Acid Red 266 in Wasser bei verschiedenen Elektrolytgehalten und  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

NaCl / ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$\epsilon / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
0	17000
0.025	13100
0.05	13000
0.1	12500

Abb. 55 und Tab. 8 zeigen deutlich, daß im Fall von Acid Red 266 die auf das jeweilige Absorptionsmaximum bezogenen Extinktionskoeffizienten trotz unterschiedlicher Form der Absorptionskurven praktisch unabhängig von der zugesetzten Salzkonzentration sind.

Um die Formänderung der Absorptionsspektren in Gegenwart von Elektrolyt bei steigender Farbstoffkonzentration eingehender zu untersuchen, wurden die bei einem Salzgehalt von 0.1

$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  gemessenen Spektren auf die jeweilige maximale Absorption normiert, wie in Abb. 56 dargestellt.

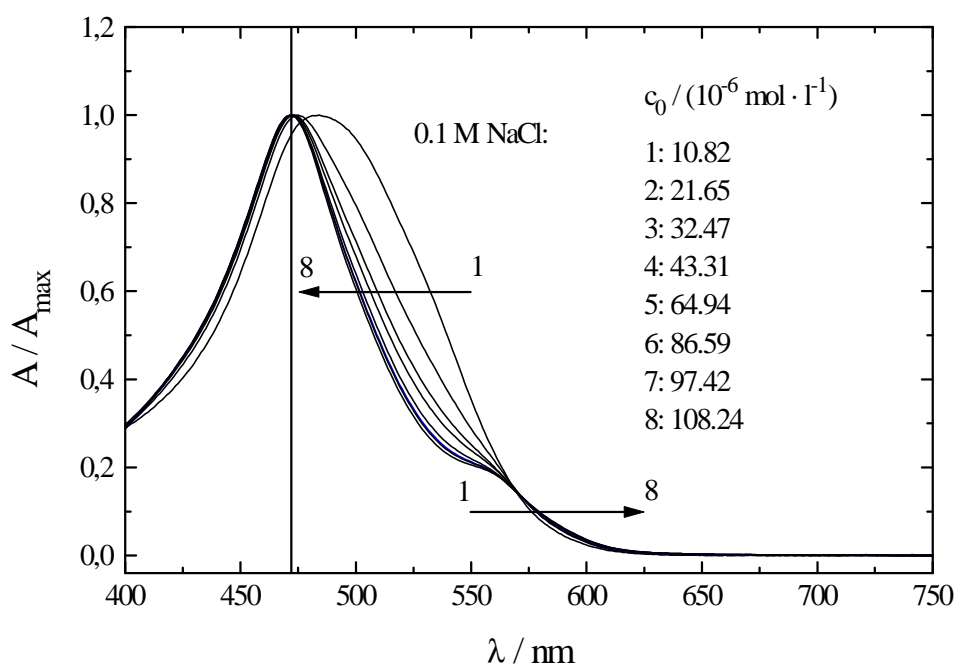


Abb. 56: Normierte Absorptionsspektren von Acid Red 266 in 0,1 M wässriger NaCl-Lösung bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Mit steigender Konzentration sind ähnlich wie in reinem Wasser sowohl hypsochrome als auch bathochrome Verschiebungen zu beobachten, wie die in Abb. 56 eingezeichneten Pfeile symbolisieren. Die Spektren erscheinen mit steigender Konzentration strukturierter. Um hierfür eine Erklärung zu finden, wurden aus den 8 gemessenen Absorptionsspektren die Derivativspektren 4. Ordnung gebildet, wie in Abb. 57 dargestellt.



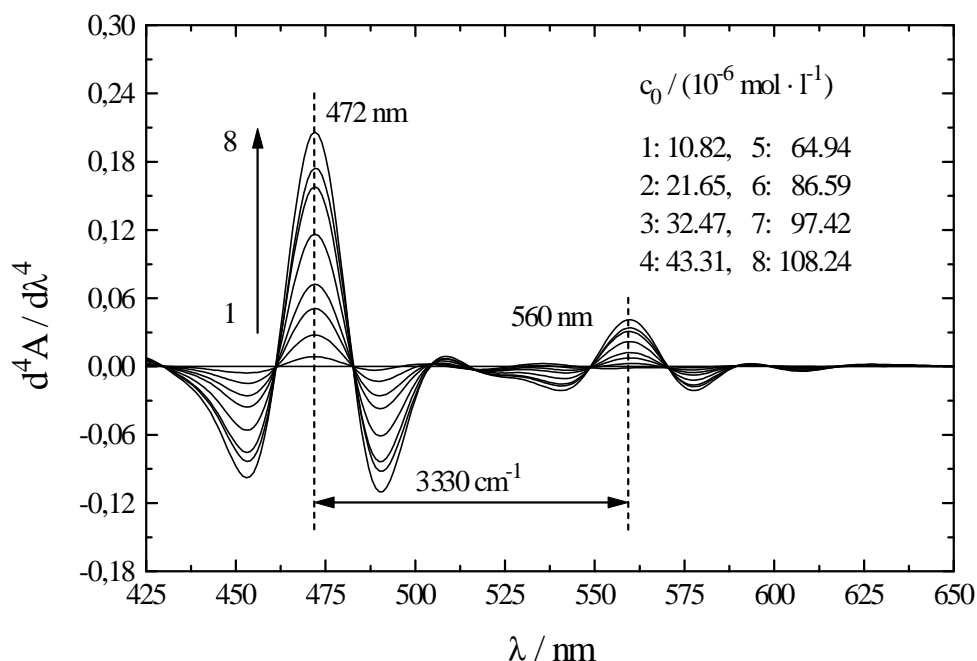


Abb. 57: Derivativspektrien 4. Ordnung  $d^4A/d\lambda^4$  von Acid Red 266 in 0.1 M wässriger NaCl-Lösung bei verschiedenen Farbstoffkonzentrationen ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die 4. Ableitungen zeigen im wesentlichen zwei Maxima, ein schwaches bei 560 nm und ein intensiveres bei 472 nm. Diese beiden besitzen im Gegensatz zu denen der Absorptionsspektren eine feste Position in Bezug auf die Wellenlänge. Da sich die Intensitätsverhältnisse der beiden Maxima zueinander ändern, ändert sich entsprechend die Form des Spektrums. Interpretiert man die Differenz zwischen diesen beiden Maxima als Dimerenaufspaltung, analog den Verhältnissen in reinem Wasser, dann erhält man einen Wert von  $3330 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser ist größer als der in reinem Wasser gefundene von  $2100 \text{ cm}^{-1}$ . Berücksichtigt man, daß nach Debye die Ionenatmosphäre von der Ionenstärke abhängt,

$$R_D \propto 1 / \sqrt{I} \quad (30),$$

wobei  $R_D$  der Debyesche Radius der Ionenatmosphäre ist, so sollten sich die Farbstoffionen mit steigender Salzkonzentration stärker annähern können, da die Ladungen zunehmend besser abgeschirmt werden. Dadurch sollte sich der Interplanarabstand in den Dimeren verringern mit der Folge einer stärkeren Wechselwirkung. Diese läßt sich durch die Dimerenaufspaltung ausdrücken und nimmt mit kleiner werdendem Abstand zu:

$$\Delta v_{H,J} \propto 1 / R^3 \quad (31).$$

Eine Abschätzung dieser salzinduzierten Abstandsverringern kann näherungsweise über die Dimerenaufspaltungen vorgenommen werden:

$$R_s \approx \sqrt[3]{[(\Delta v_{sf} / \Delta v_s) \cdot R_{sf}^3]} \approx 0.59 \text{ nm} \quad (32).$$

Die Indizes s und  $s_f$  stehen für salzhaltig bzw. salzfrei. Demnach sollte sich R in Gegenwart von Elektrolyt von 0.69 nm (salzfrei) auf 0.59 nm verringern.

Da die in Gegenwart von Elektrolyt bestimmten Extinktionskoeffizienten nahezu alle den gleichen Wert aufweisen und die Wellenlängen der Absorptionsmaxima für höhere Farbstoffkonzentrationen dem gleichen Grenzwert zustreben, ist es wahrscheinlich, daß eine mehr oder weniger hoch aggregierte Form des Farbstoffs vorliegt. Es erscheint daher interessant, das Spektrum der höchst konzentrierten Lösung bei höchstem Salzgehalt zu zerlegen und die Ergebnisse mit denen der salzfreien Lösungen zu vergleichen. Dazu wurde das Spektrum über eine Summe aus 6 symmetrischen Gaußbanden angepaßt, so daß der Interplanarabstand und der Twistwinkel abgeschätzt werden können.

$$\begin{aligned} \varepsilon(v) = & \varepsilon_J \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_J)^2 / \Delta v_{1/2,J}^2] + \varepsilon_{M'} \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_{M'})^2 / \Delta v_{1/2,M'}^2] + \\ & + \sum_{i=0}^3 \varepsilon_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_i)^2 / \Delta v_{1/2,i}^2] \end{aligned} \quad (33).$$

Dabei ist  $\varepsilon$  der Extinktionskoeffizient, der dem Summenspektrum entspricht und  $\varepsilon_i$  sind die Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Komponenten.  $v$  ist die Wellenzahl,  $v_i$  sind die Wellenzahlen der jeweiligen Komponenten und  $\Delta v_{1/2,i}$  sind ihre jeweiligen Halbwertsbreiten. Die mit dem Index J bezeichneten Symbole beziehen sich auf die J-Komponente. Die mit dem Index M' versehenen Symbole sollen in grober Näherung einen Beitrag nicht aggregierter Monomere am Gesamtspektrum berücksichtigen. Die Wellenzahlen der H- und J-Komponenten wurden aus den Derivativspektren 4. Ordnung bestimmt und für die Anpassung des Spektrums mittels Gl. 33 fest vorgegeben. Für den dritten Term in Gl. 33 soll analog zu Gl. 22 gelten:

$$v_i = v_0 + i \cdot \Delta v_{vib} = v_H + i \cdot \Delta v_{vib} = 21190 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1350 \text{ cm}^{-1} \quad (34).$$

Das Maximum der M'-ten Komponente wurde bei  $19900 \text{ cm}^{-1}$  gefunden und stimmt gut mit dem Maximum des Monomeren ( $19880 \text{ cm}^{-1}$ ) überein, so daß die zuvor gemachte Annahme, daß das gemessene Spektrum noch einen geringen Monomerenanteil beinhaltet, gerechtfertigt erscheint. Trotz dieses Anteils, der als Fehler in die Abschätzung des Interplanarabstands sowie des Twistwinkels eingeht, sollte eine solche erfolgen, um zu prüfen, ob die zuvor geäußerten Überlegungen einer Abstandsverringern durch Elektrolytzusatz bestätigt werden können.

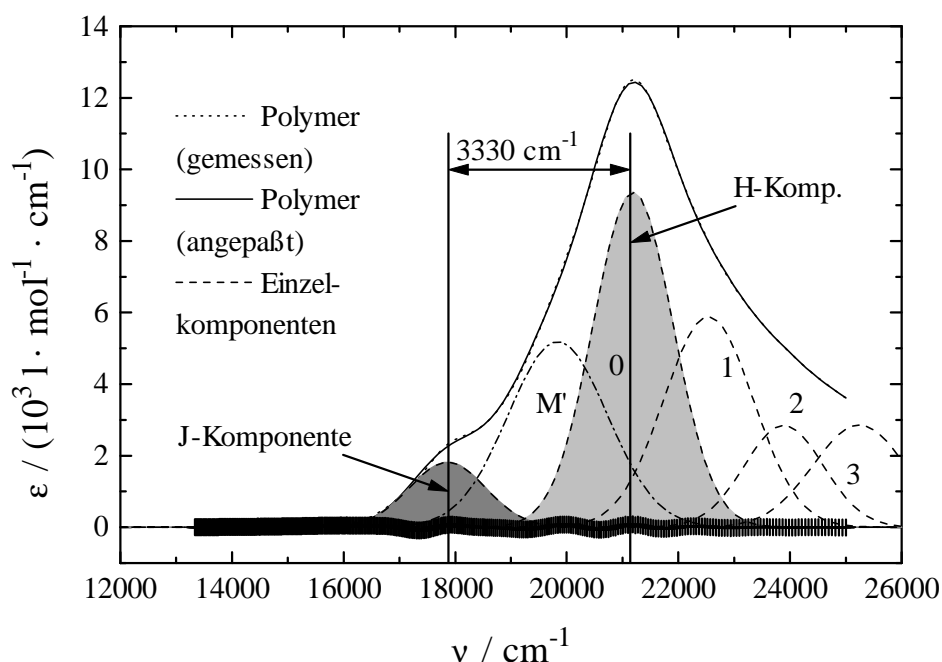


Abb. 58: Spektrenzerlegung von Acid Red 266 in 0.1 M wäßriger NaCl-Lösung ( $T = 20\text{ °C}$ ). (----) „Restmonomerpeak“  $M'$ , (.....) Polymerspektrum gemessen, (—) Polymerspektrum angepaßt nach Gl. 33. (+) Differenz zwischen gemessenem und nach Gl. 33 bzw. 34 angepaßtem Spektrum. Die Differenz der beiden fett eingezeichneten vertikalen Linien entspricht der Dimerenaufspaltung.

Tabelle 9: Spektroskopische Daten für Acid Red 266 in 0.1 M wäßriger NaCl-Lösung bei  $20\text{ °C}$ .

R / nm	$\nu_J / \text{cm}^{-1}$	$\nu_H / \text{cm}^{-1}$
0.60	21190	24400
$\beta / \text{°C}$	$f_J$	$f_H$
48	0.013	0.066
$\Delta\nu_{H,J} / \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_J / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_H / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
3330	1800	8700

Der Vergleich der Werte zwischen salzfrei und salzhaltig zeigt, daß sich im wesentlichen der Interplanarabstand in Gegenwart von Elektrolyt verringert hat. Dieser stimmt hervorragend mit dem zuvor über das Verhältnis der Dimerenaufspaltungen ermittelten überein (vgl. S. 56). Eine bessere Abschirmung der Sulfonsäuregruppen des Farbstoffs reduziert die elektrostatische Repulsion dieser Gruppen und damit auch den Interplanarabstand. Diese Interpretation ist zwar in sich konsistent, aber dennoch muß kritisch angemerkt werden, daß das Spektrum von Acid Red 266 in Gegenwart von Elektrolyt einen unbekanntem Monomerenanteil enthält, der durch den in Abb. 58 dargestellten strichpunktierten Peak nur unvollständig berücksichtigt wird.

An dieser Stelle sei erwähnt, daß von McKay und Hilson [139] eine alternative Erklärung für die bei einer Konzentrationserhöhung bzw. bei Elektrolytzusatz beobachteten metachromatischen Effekte gegeben wurde. Sie führen diese auf eine verstärkte elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Farbstoffionen und den entsprechenden Gegenionen zurück. Eine Aggregation der Farbstoffionen als Ursache dieser erscheint jedoch wahrscheinlicher wie viele Arbeiten anderer Autoren [43,54-56] und die folgenden Abschnitte dieser Arbeit belegen.

## 3.1.4 Statische Lichtstreuung

### 3.1.4.1 Experimentelles

Da anfangs die mit einem Grünlaser (Nd:YAG, 532 nm) durchgeführten Lichtstremessungen trotz Absorptionskorrektur nicht reproduzierbare Ergebnisse lieferten, wurden die Messungen mit einem Rotlaser (Kryptonionen-Laser, Stabilite 2016 der Firma Spectra-Physics) wiederholt. Dieser Laser emittiert Licht einer Wellenlänge von 647.1 nm, so daß sichergestellt ist, daß der untersuchte Farbstoff bei dieser Wellenlänge nicht absorbiert. Die Laserleistung wurde auf 250 mW eingestellt. Als Lichtstreuapparat wurde ein ALV-1800 Gerät (ALV Laser Vertriebsgesellschaft) verwendet. Das Gerät mißt simultan die Streuintensität der Probe bei 19 verschiedenen Winkeln. Dazu sind radial um den Probenhalter 19 Glasfaserkabel angeordnet, die das Streulicht „Kanal für Kanal“ jeweils einer Photodiode zuführen. Der Laserstrahl ist über eine Linse fokussiert, deren Brennpunkt im Zentrum der zylindrischen Meßküvette liegt. Die Küvette befindet sich in einem Toluolbad, das Reflexionsverluste an den Grenzflächen zwischen Küvette und Badflüssigkeit minimieren soll. Über einen externen Thermostaten wird die Badtemperatur auf 20 °C konstant gehalten.

### 3.1.4.2 Probenpräparation

Als Lichtstreaküvetten wurden zylindrische Quarzküvetten der Firma Hellma mit einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Diese wurden vor jeder Messung mit frisch destilliertem Aceton in einem Acetonspringbrunnen staubfrei gespült. Die Farbstofflösung wurde als 1.5 mM Stammlösung in bidest. Wasser angesetzt und entsprechend weiter verdünnt. Sowohl Farbstoff- als auch Salzlösung (0.05 M NaCl) wurden durch Millex GV 0.22 µm Membranfilter direkt in die Lichtstreaküvetten filtriert. Um Farbstofflösungen definierter Konzentration mit Salzzusatz zu erzeugen, mußten Farbstoff- und Salzlösung (0.1 M) zunächst getrennt voneinander in die Streuküvetten filtriert werden, da aufgrund stärkerer Aggregation in Gegenwart von Elektrolyt Konzentrationseinbußen beim direkten Filtrieren einer Farbstoff/Salz-Lösung zu befürchten sind. Diese getrennt filtrierten Lösungen wurden anschließend vorsichtig vermischt.

### 3.1.4.3 Bestimmung des Streukontrasts

Für eine exakte Bestimmung der Molmassen ist die Kenntnis des Streukontrasts  $dn/dc$  erforderlich. Für Acid Red 266 wurde eine solche Bestimmung an der Universität Essen durchgeführt. Die Meßtemperatur betrug 20 °C. Als Lichtquelle stand ein Helium-Neon-Laser zur Verfügung, der bei einer Wellenlänge von 633 nm emittiert. Die Wellenlängenabhängigkeit von  $dn/dc$  in dem Wellenlängenbereich, in welchem der Farbstoff nicht absorbiert, ist gering, so daß eine Bestimmung bei 633 nm zulässig ist. Desweiteren wurde angenommen, daß  $dn/dc$  für wäßrige und elektrolythaltige Lösungen gleich ist. Gemessen

wurde mit einem Laser-Differentialrefraktometer KMX-16, das mit verschiedenen konzentrierten NaCl-Lösungen kalibriert wurde. Aus 4 verschiedenen konzentrierten Lösungen wurde  $dn/dc$  gemittelt zu  $(0.348 \pm 0.004) \text{ g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$  bestimmt.

### 3.1.4.4 Theoretische Einführung

Nach Zimm [140,141] läßt sich die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität folgendermaßen beschreiben:

$$K \cdot c / \Delta R_{\theta} = 1 / [M_w \cdot P(\theta)] + 2 \cdot A_2 \cdot c \quad (35),$$

wobei  $c$  die Konzentration der streuenden Partikel,  $M_w$  die gewichtsmittlere Molmasse und  $A_2$  der zweite osmotische Virialkoeffizient bedeuten.  $\Delta R_{\theta}$  ist das beim Streuwinkel  $\theta$  gemessene Rayleighverhältnis der Probe, das sich aus der Differenz zwischen der Streuintensität der Probe und der des Lösungsmittels (Wasser bzw. NaCl-Lösung) zusammensetzt:

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta,Pr.} - R_{\theta,LM} \quad (36).$$

Das Rayleighverhältnis ist eine Relativgröße, die die jeweils gemessene Streuintensität der Probe oder des Lösungsmittels auf die Streuintensität und das Rayleighverhältnis des Standards (Toluol) bezieht:

$$R_{\theta} = (i_{\theta} / i_{St}) \cdot R_{St}, \quad (37).$$

$R_{\theta}$  ist das Rayleighverhältnis der Probe oder des Lösungsmittels,  $i_{\theta}$  und  $i_{St}$  sind die Streuintensitäten der Probe und des Standards und  $R_{St}$  das Rayleighverhältnis des Standards.  $K$  ist der Kontrastfaktor und ist definiert als:

$$K = 4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot (dn/dc)^2 / (N_A \cdot \lambda_0^4) \quad (38),$$

wobei  $n_0$  der Brechungsindex des Mediums ist,  $dn/dc$  der Streukontrast,  $N_A$  die Avogadrozahl und  $\lambda_0$  die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes. Der Formfaktor  $P(\theta)$ , der die Winkelabhängigkeit der Streuintensität beschreibt, kann angenähert werden durch:

$$1 / P(\theta) = 1 + (1/3) \cdot R_G^2 \cdot q^2 \quad (39),$$

mit  $R_G$  dem Gyrationradius und  $q$  dem Streuvektor, der wie folgt mit dem Streuwinkel  $\theta$  verknüpft ist:

$$q = (4 \cdot \pi \cdot n_0 / \lambda_0) \cdot \sin(\theta/2) \quad (40).$$

Der Formfaktor läßt sich experimentell aus der Winkelabhängigkeit des Rayleighverhältnisses gewinnen:

$$P(q) = \lim_{c \rightarrow 0} [K \cdot c / \Delta R_0] / [K \cdot c / \Delta R_\theta] = \lim_{c \rightarrow 0} \Delta R_\theta / \Delta R_0 \quad (41),$$

wobei  $\Delta R_0$  das auf den Winkel  $\theta = 0$  extrapolierte Rayleighverhältnis ist.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, den Formfaktor als Funktion der dimensionslosen Variablen  $u = q \cdot R_G$  als Produkt  $P(u) \cdot u$  über  $u$  darzustellen. Eine solche Auftragung, die unter dem Namen Holtzer-Plot bekannt ist [142], bietet insbesondere bei stäbchenförmigen Streupartikeln den Vorteil, das bei hohen  $q$ -Werten charakteristische  $q^{-1}$ -Verhalten als Plateau kenntlich zu machen [143]. Die Darstellung des normierten Formfaktors als Funktion von  $u$  hat zudem den weiteren Vorteil, daß im Fall selbstähnlicher Partikel die Streudaten verschieden großer Partikel auf einer Kurve liegen.

### 3.1.5 Ergebnisse

#### 3.1.5.1 Ergebnisse in Abwesenheit von Elektrolyt

Die in Abb. 59 dargestellten Streukurven sind linear in  $q^2$  und lassen sich bequem nach Gl. 35 auswerten, wobei die Extrapolation auf die Konzentration Null nicht möglich ist, da die Farbstoffaggregate im Gegensatz zu Polymeren i.a. eine von der Konzentration abhängige Molmasse zeigen [144]. Deshalb beinhaltet die Auswertung einen prinzipiellen Fehler, der sich aus der Vernachlässigung des zweiten Virialkoeffizienten ergibt. Dieser Fehler ist jedoch umso geringer, je höher die zugesetzte Elektrolytkonzentration ist bzw. je verdünnter die Probenlösung ist [144,145]. Die auf diese Weise ermittelten massenbasierten Daten sind demnach nur scheinbare Größen und tragen daher den Index *app* für *apparent*. Hierauf wird gegen Ende des Kapitels noch ausführlicher eingegangen.

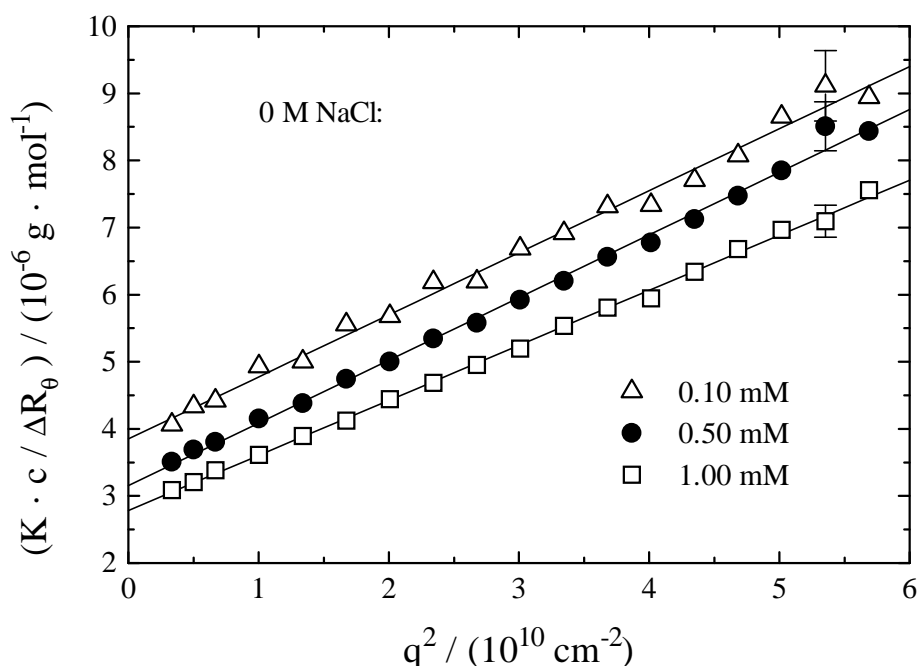


Abb. 59: Zimm-Auftragung für Acid Red 266 in Wasser ohne Elektrolytzusatz für verschiedene Farbstoffkonzentrationen bei 20 °C.

Die aus Abb. 59 erhaltenen Daten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Gyrationradien  $R_G$ , Molmassen  $M_{W,app}$  und Aggregationszahlen  $N_{app}$  für Acid Red 266 in Wasser ohne Elektrolytzusatz.

$c_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$R_G / \text{nm}$	$M_{W,app} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$N_{app}$
100	$85 \pm 2$	$260000 \pm 4500$	$560 \pm 10$
500	$94 \pm 2$	$317000 \pm 5000$	$680 \pm 20$
1000	$94 \pm 1$	$359000 \pm 3500$	$770 \pm 10$

Wie aus Tab. 10 ersichtlich, liegen bereits in Wasser ohne Elektrolytzusatz vergleichsweise große Aggregate vor. Es handelt sich dabei um einen Konzentrationsbereich, in dem für viele Farbstoffe mit Hilfe der UV/VIS- oder auch NMR-Spektroskopie immer nur sehr kleine Aggregate, meistens Dimere nachgewiesen wurden [34-44,54-56,146-156]. Die Radien, die Molmassen und somit auch die Aggregationszahlen nehmen mit steigender Farbstoffkonzentration zu, wie für aggregierende Systeme erwartet werden kann [51,101,144].

Informationen über die Struktur der Aggregate liefert der folgende Holtzer-Plot in Abb. 60.



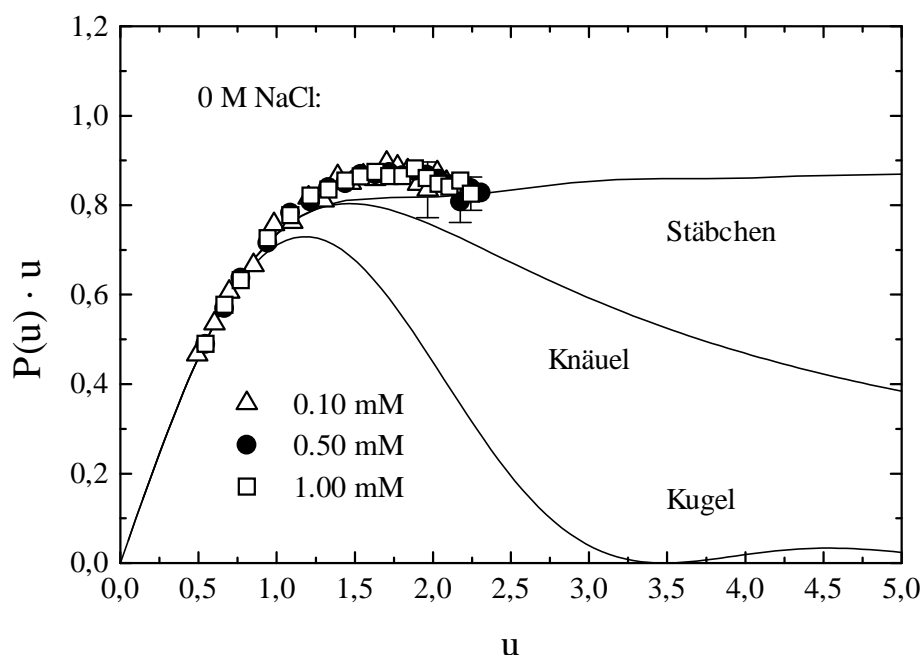


Abb. 60: Normierter Holtzer-Plot für Acid Red 266 in Wasser ohne Elektrolytzusatz für verschiedene Farbstoffkonzentrationen. Die eingezeichneten Kurven stellen die Formfaktoren für monodisperse Partikel [157] dar.

Die nach Gl. 35 berechneten Werte weisen ein Maximum auf. Sie lassen sich also zwischen den eingezeichneten Kurven für starre Stäbchen und statistische Knäuel einordnen. Eine Kugelgestalt der Aggregate ist auszuschließen. In verdünnten wässrigen Lösungen können die Aggregate demnach am besten als wurmartig bezeichnet werden, wie auch in [144] beschrieben, d.h. als Stäbchen die noch eine gewisse Flexibilität besitzen.

Der Lage des Maximums bei  $u = 1.73 \pm 0.03$  kann nach [158] eine Polydispersität von  $M_W/M_N = 2$  zugeordnet werden, wenn man für die Aggregatgrößen eine Schulz-Zimm-Verteilung annimmt. Demnach liegt eine relativ breite Molmassenverteilung vor.

Da der Formfaktor für semiflexible Partikel ebenso wie für starre Stäbchen für große  $u$  einen Plateauwert erreicht (vgl. Abb. 62), kann ohne großen Fehler eine Plateauwertabschätzung aus den Daten für die größten gemessenen  $u$  vorgenommen werden. Aus den entsprechenden Produkten  $q \cdot (K \cdot c / \Delta R_\theta)^{-1}$  lassen sich so die linearen Massendichten  $M_{L,app}$  bestimmen, welche die Masse pro 1 nm Länge angeben [142,159]:

$$q \cdot (K \cdot c / \Delta R_\theta)^{-1} \rightarrow \pi \cdot M_{L,app} \quad (42),$$

Die auf diese Weise ermittelten linearen Massendichten (vgl. Tab. 11) sind daher etwas zu groß bestimmt.

Die Konturlängen  $L$  der Aggregate können unabhängig von der genauen Kenntnis der Polydispersität des Systems aus der linearen Massendichte  $M_{L,app}$  und der Molmasse  $M_{W,app}$  bestimmt werden:

$$L = M_{W,app} / M_{L,app} \quad (43).$$

Für starre Stäbchen läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Trägheitsradius  $R_G$  und der Konturlänge  $L$  in Abhängigkeit der Polydispersität angeben [160], der hier näherungsweise für semiflexible Aggregate angewandt werden soll:

$$R_G^2 = L^2 \cdot (1 + 3U) \cdot (1 + 2U) / [12 \cdot (1 + U)^2] \quad (44),$$

wobei  $U$  die Uneinheitlichkeit ist, die folgendermaßen definiert ist:

$$U = M_W / M_N - 1 \quad (45).$$

Im monodispersen Fall ist  $U = 0$  und aus Gl. 45 wird:

$$R_G^2 = L^2 / 12 \quad (46).$$

Für polydisperse Systeme ist entsprechend einer Schulz-Zimm-Verteilung  $U = 1$  am wahrscheinlichsten, so daß

$$R_G^2 = L^2 / 4 \quad (47).$$

Tabelle 11: Lineare Massendichten  $M_{L,app}$  und Konturlängen  $L$  für Acid Red 266 in Wasser ohne Elektrolytzusatz.

$c_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$M_{L,app} /$ $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1})$	$L / \text{nm}$	$L \approx 2 \cdot R_G / \text{nm}$
100	781	333	170
500	889	357	188
1000	1004	357	188

Die unterschiedlich berechneten Konturlängen unterscheiden sich fast um einen Faktor von 2, was größtenteils aus der fehlerhaften Abschätzung der linearen Massendichten und andererseits aus der Vernachlässigung des zweiten Virialkoeffizienten resultiert.

### 3.1.5.2 Ergebnisse in Gegenwart von Elektrolyt

Die in Gegenwart von Elektrolyt gemessenen Streukurven zeigen eine leichte Krümmung, wie in Abb. 61 ersichtlich.

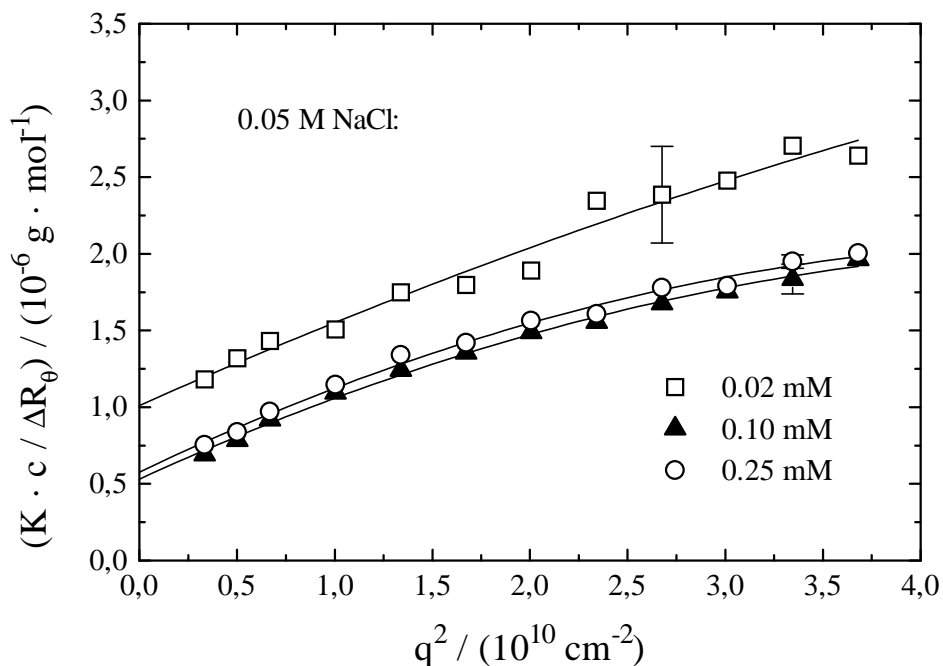


Abb. 61: Streukurven für Acid Red 266 in Wasser mit Elektrolytzusatz für verschiedene Farbstoffkonzentrationen bei 20 °C.

Um die Krümmung zu berücksichtigen, kann nach [144] folgender Ansatz gewählt werden:

$$K \cdot c / \Delta R_{\theta} = (1 / M_{W,app}) \cdot [ 1 + (R_G^2 / 3) \cdot q^2 + B \cdot q^4 ] \quad (48).$$

Dieser Ansatz basiert auf der Grundidee, daß der Formfaktor  $P(q)$  in eine Reihe mit geraden Potenzen in  $q$  entwickelt werden kann. Die Krümmung läßt sich somit über einen  $q^4$ -Term berücksichtigen, wobei  $B$  ein empirischer Anpassungsparameter ist. Nach dieser Gleichung wurden die Werte der ersten 12 Streuwinkel der salzhaltigen Lösungen ausgewertet. Aus dem gekrümmten Verlauf der Daten läßt sich auf eine Änderung des Formfaktors bzw. der Aggregatstruktur relativ zum salzfreien System schließen. Viel deutlicher wird dieser Sachverhalt in dem entsprechenden Holtzer-Plot der folgenden Abb. 62.

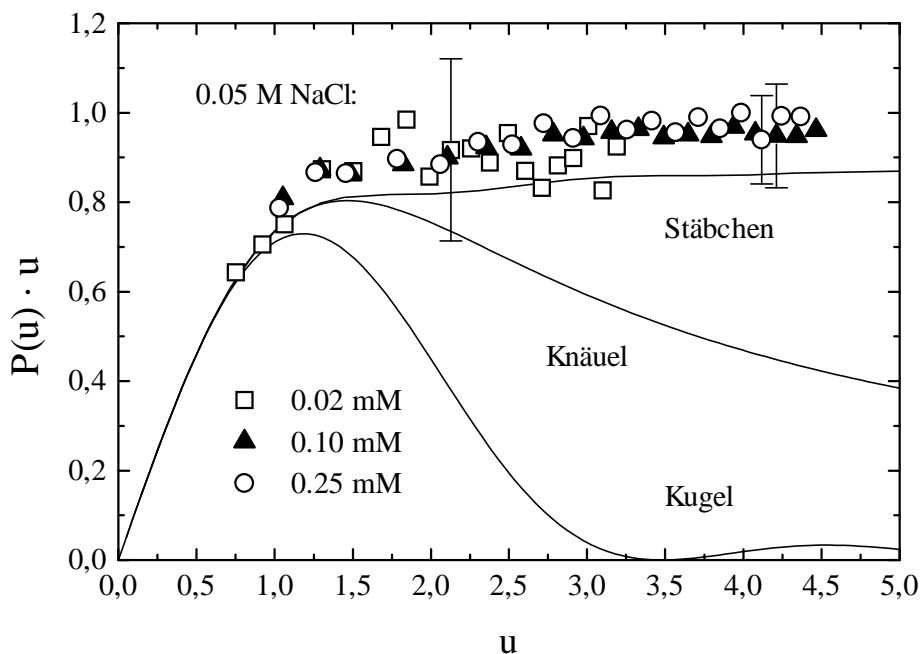


Abb. 62: Normierter Holtzer-Plot für Acid Red 266 in Gegenwart von Elektrolyt für verschiedene Farbstoffkonzentrationen. Die eingezeichneten Kurven stellen die Formfaktoren für monodisperse Partikel nach [157] dar.

Die Werte zeigen kein Maximum, sondern nur ein Plateau für größere  $u$ . Der Aggregattyp läßt sich am besten mit dem eingezeichneten Kurventyp des starren Stäbchens vergleichen, wobei die Daten im Rahmen des Meßfehlers wenig oberhalb der Kurve für monodisperse Partikel liegen. Dies deutet auf eine relativ geringe Polydispersität hin.

Aus den Plateauwerten läßt sich wie bereits auf S. 63 beschrieben, die lineare Massenbelegung der Aggregate bestimmen. In Abb. 63 ist ein entsprechender Holtzer-Plot dargestellt. Die dort eingezeichneten Horizontalen wurden aus den  $q$ -Werten oberhalb von  $0,015 \text{ nm}^{-1}$  bestimmt.

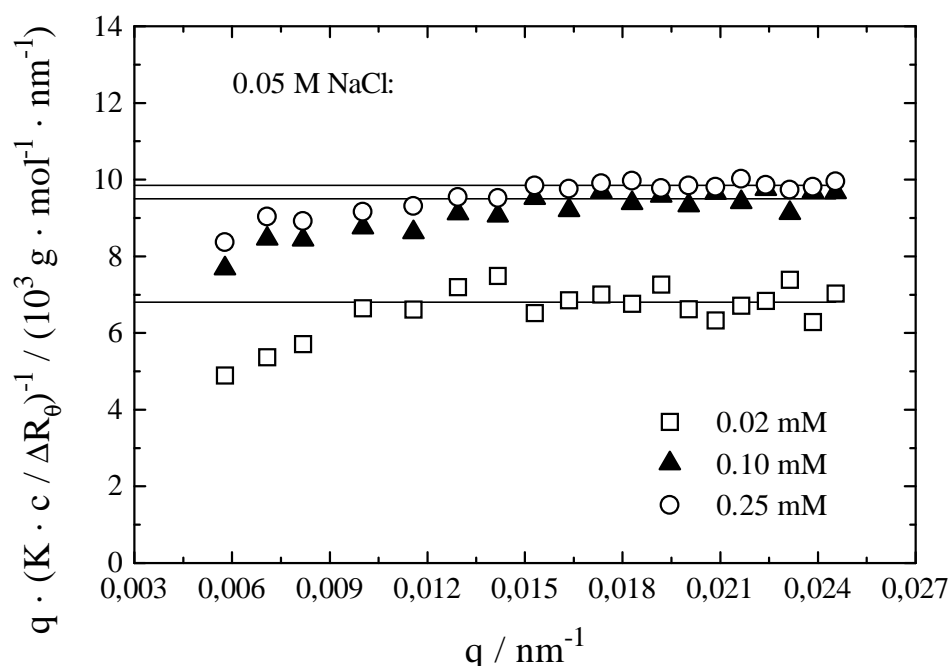


Abb. 63: Holtzer-Plot für Acid Red 266 in Gegenwart von Zusatzelektrolyt für verschiedene Farbstoffkonzentrationen.

Eine Überprüfung der Daten auf Selbstkonsistenz über einen Vergleich der nach Gl. 43 berechneten Konturlängen  $L$  mit denen nach Gl. 46 (vgl. S. 64) zeigt, daß die Konturlängen im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich sind, wie man Tab. 12 entnimmt.

Tabelle 12: Vergleich unterschiedlich ermittelter Konturlängen für Acid Red 266 in Gegenwart von 0.05 M NaCl.

$c_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$(L = M_{W,app} / M_{L,app}) / \text{nm}$	$(L = R_G \cdot \sqrt{12}) / \text{nm}$
20	453	$450 \pm 66$
100	576	$617 \pm 52$
250	600	$630 \pm 39$

Die Trägheitsradien sowie Konturlängen und Aggregationszahlen sind in Tab. 13 zusammengefaßt. Die scheinbaren Aggregationszahlen wurden über die molare Monomerenmasse  $M$  berechnet:

$$N_{app} = M_{W,app} / M \quad (49).$$

Tabelle 13: Gyrationradien  $R_G$ , Konturlängen  $L$ , Aggregationszahlen  $N_{app}$  für Acid Red 266 in Gegenwart von 0.05 M NaCl.

$c_0 / 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{l}^{-1}\text{)}$	$R_G / \text{nm}$	$N_{app}$
20	$130 \pm 19$	$2000 \pm 200$
100	$178 \pm 15$	$3700 \pm 300$
250	$182 \pm 11$	$4000 \pm 300$

Aus den linearen Massendichten läßt sich die Anzahl der Moleküle ermitteln, die auf 1 nm Länge des Aggregats angeordnet werden können:

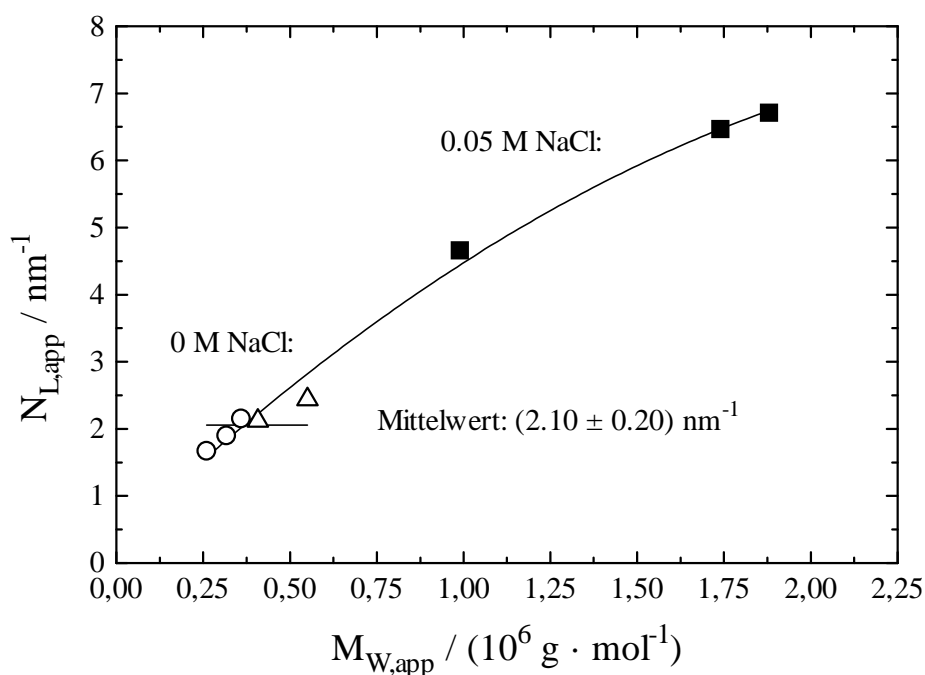
$$N_{L,app} = M_{L,app} / M \quad (50).$$

Die nach Gl. 50 berechneten Molekülzahlen pro 1 nm Länge ermöglichen einen weiteren Einblick in den strukturellen Aufbau der Aggregate; sie sind in Tab. 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Molmassen  $M_{W,app}$ , lineare Massendichten  $M_{L,app}$ , Molekülzahlen pro 1 nm Länge  $N_{L,app}$  für Acid Red 266 in Gegenwart von 0.05 M NaCl.

$c_0 / (10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$	$M_{W,app} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$M_{L,app} / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1})$	$N_{L,app} / \text{nm}^{-1}$
20	989000	2179	4.66
100	1740000	3024	6.47
250	1880000	3137	6.71

Die Molekülzahlen pro Einheitslänge 1 nm sind sowohl für salzfreie als auch für salzhaltige Lösungen in Abb. 64 in Abhängigkeit der Molmasse dargestellt.



**Abb. 64:** Molekülzahlen pro Einheitslänge  $N_{L,app}$  in Abhängigkeit von der Molmasse  $M_{W,app}$  für Acid Red 266 mit (volle Symbole) und ohne (leere Symbole) Elektrolytzusatz.

Nach Tab. 14 bzw. Abb. 64 erkennt man, daß in elektrolytfreien Farbstofflösungen die  $N_{L,app}$ -Werte im Schnitt um etwa  $2 \text{ nm}^{-1}$  liegen. In Gegenwart von Elektrolyt vergrößern sich die Werte mit steigender Farbstoffkonzentration auf etwa 4, 6 und 7. Diese Vergrößerung kann als Querschnittszunahme der Aggregate interpretiert werden, wodurch sie steifer werden. Eine größere Steifheit der Aggregate wird auch durch die experimentell ermittelten Formfaktoren bestätigt (vgl. Abb. 62).

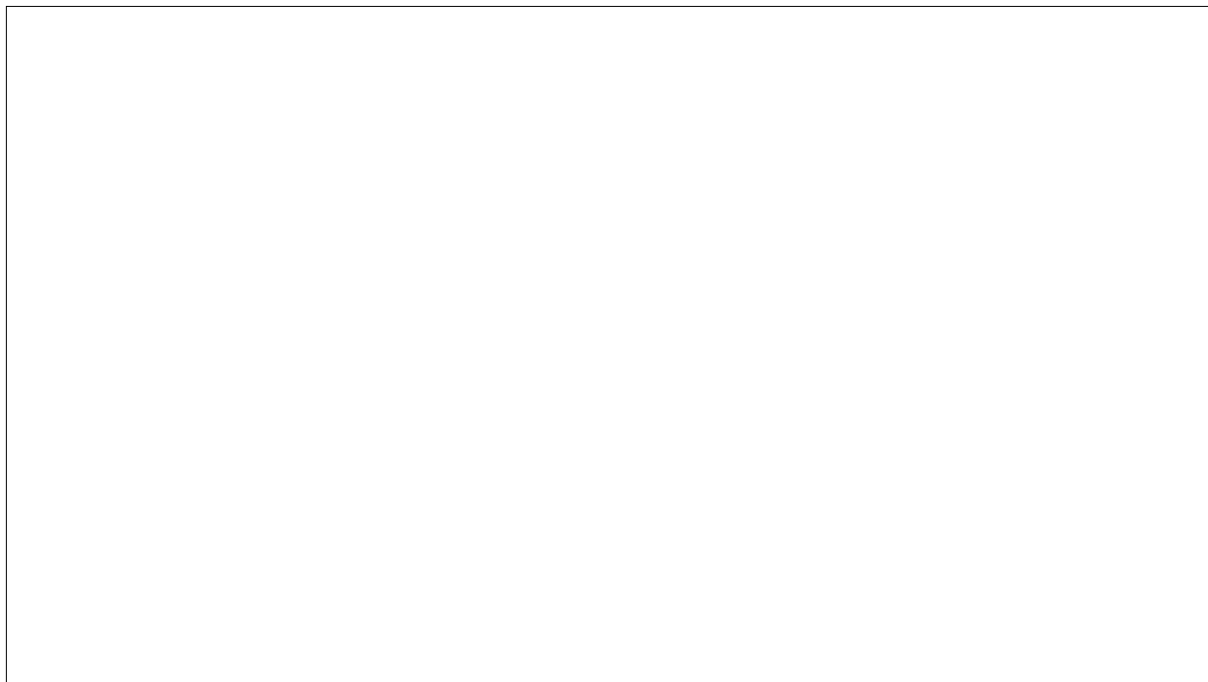


Abb. 65: Schematische Darstellung der Wachstumsprinzipien des Acid Red 266

Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, daß  $N_{L,app}$  als massenbasierte Größe nur eine scheinbare Größe ist, d.h. sie basiert auf der Annahme, daß die Konzentration der streuenden Partikel gleich der Einwaagekonzentration ist. Da aber offensichtlich ein komplexes Gleichgewicht zwischen aggregierten und nicht aggregierten Molekülen vorliegt, kann die exakte Konzentration streuender Aggregate nur schwer ermittelt werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß bei sehr verdünnten Lösungen ohne Elektrolytzusatz der Anteil nicht aggregierter Moleküle noch vergleichsweise hoch ist, so daß sämtliche massenbasierte Daten stärker fehlerbehaftet sind, wie der Konturlängenvergleich der aus den elektrolytfreien Lösungen ermittelten Daten (vgl. 3.1.5.1) aber auch die Absorptionsspektren in Gegenwart von Elektrolyt zeigten (vgl. 3.1.3.2). Aus diesem Grund könnte auch ein Dickenwachstum der Aggregate, besonders für elektrolytfreie Lösungen, vorgetäuscht werden. Erst bei höheren Farbstoffkonzentrationen und zugesetztem Elektrolyt wird der Anteil nicht aggregierter Moleküle zu vernachlässigen sein, so daß die scheinbaren Größen sich den wahren annähern. Besonders interessant erscheint in diesem Zusammenhang, daß auch für B- und Z-DNA  $N_L$ -Werte von 5.88 bzw. 5.34 nm<sup>-1</sup> gefunden wurden [128]. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die in Gegenwart von Elektrolyt für Acid Red 266 gefundenen (vgl. Tab. 14). Der Übergang von B-DNA in Z-DNA kann z.B. durch Erhöhung der Ionenstärke erfolgen. Dieser Strukturwechsel bewirkt eine größere Steifheit der Helix, wie durch Lichtstreuexperimente gezeigt werden konnte [161]. Die bei der B-DNA senkrecht zur Helixachse gestapelten Basenpaare werden beim Übergang in die Z-DNA gekippt, wie die Molekülstapelperiodizität von 0.37 (Z-DNA) statt der 0.34 nm (B-DNA) belegen. Die Z-DNA ist zwar dünner als B-DNA, aber dennoch steifer.



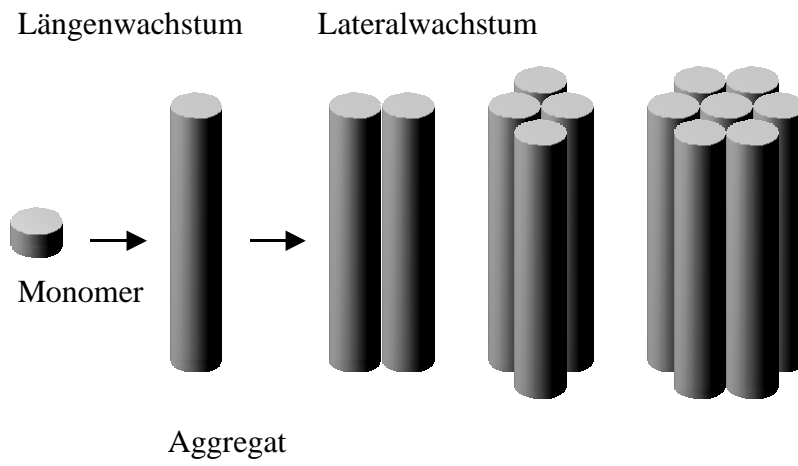


Abb. 65: Schematische Darstellung der Wachstumsprinzipien des Acid Red 266

Von Tiddy [90] publizierte Röntgenuntersuchungen an hoch konzentrierten Farbstofflösungen von Acid Red 266 im flüssigkristallinen Bereich zeigen ebenfalls eine Periodizität von 0.37 nm. Hieraus kann allerdings noch nicht geschlossen werden, daß beim Acid Red 266 ein zur DNA ähnlicher Strukturwechsel erfolgt ist, sondern nur, daß die Moleküle zur langen Aggregatachse geneigt sind. Die Röntgendaten sind zudem für elektrolytfreie Lösungen ermittelt worden, so daß ein direkter Vergleich mit elektrolythaltigen nicht möglich ist. In [58] ist für ein aggregiertes Kupferphthalocyanin mittels Röntgenkleinwinkelstreuung eine salzinduzierte Neigung der Moleküle relativ zur Aggregatachse beschrieben worden. Ein ähnlicher Strukturwechsel beim Acid Red 266 wäre eine weitere Erklärungsalternative zum Wechsel des Formfaktors in Gegenwart von Elektrolyt.

Zusammen mit den eigenen Ergebnissen der UV/VIS- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie erscheint eine Anordnung der Moleküle in den Aggregaten in Form sehr langer Molekülstapel wahrscheinlich, die möglicherweise in verdünnten Lösungen zunächst monomolekular sind und bei höheren Konzentrationen über Wasserstoffbrückenbindungen lateral zu Doppel-, Dreifach- und n-Fachbündeln assoziieren und somit an Festigkeit gewinnen. Diese Bündel können sich dann ihrerseits bei entsprechend hohen Konzentrationen zu flüssigkristallinen Phasen ordnen. Es läßt sich somit verstehen, weshalb bei relativ niedrigen Konzentrationen wie 0.25 Massen-% beim Acid Red 266 und auch bei anderen Farbstoffsystemen geordnete flüssigkristalline nematische und hexagonale Phasen auftreten können [90]. Diese Überlegungen sind auch mit dem von Tiddy vorgeschlagenen Hohlzylindermodell kompatibel (vgl. Abb. 12 auf S. 9).

Am Beispiel dieses Farbstoffs verdeutlicht sich ein offensichtlich ganz universelles Bauprinzip im Rahmen der Selbstorganisation der Materie: Kleine aromatische Bausteine aggregieren zunächst aufgrund ausgeprägter Planarität der Moleküle und dem Zusammenspiel vergleichsweise schwacher Wechselwirkungskräfte wie  $\pi$ ,  $\pi$ -Wechselwirkungen, van-der-Waals-Kräften, elektrostatischer Wechselwirkungen, hydrophober Wechselwirkungen und entropischer Beiträge im Lösungsmittel Wasser in Stapelform. Dabei können achirale Säulen [89], Hohlzylinder [90] oder auch chirale Helices entstehen, die wiederum racemisch vorliegen können.

Betrachtet man solche Säulen oder Helices, so werden diese vermutlich zunächst monomolekular vorliegen, wie im Fall des Acid Red 266 sehr wahrscheinlich ist. Besitzen die in den Säulen oder Helices gestapelten Moleküle darüber hinaus noch die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, so ist in einer weiteren Organisationsstufe eine laterale Aggregation in Bündelform denkbar [162]. Bekannte Beispiele aus der Natur, die ein solches Bauprinzip verwirklichen, sind die Doppelhelixbildung der DNA oder die Tripelhelixbildung beim Kollagen [163]. Diese Vertreter sind im Gegensatz zu Farbstoffen wie dem Acid Red 266 Polymere im chemischen Sinne, d.h. ihre Bausteine sind miteinander kovalent verknüpft, während aggregierte Farbstoffe oder auch aggregierte Nukleinbasen Polymere im physikalischen Sinne sind, da sie durch physikalische Kräfte zusammengehalten werden.

Ebenso wie das Acid Red 266 bringen auch andere ähnlich organisierte Systeme im Laufe einer Konzentrationserhöhung geordnete flüssigkristalline Phasen hervor. Von der DNA ist z.B. eine hexagonale Phase bekannt [74], Tabakmosaikviren (TMV) bilden nematische und hexagonale Phasen aus [164,165], DSCG ebenfalls nematische und hexagonale Phasen, um nur einige Beispiele zu nennen. Die hexagonalen Phasen lassen sich somit unmittelbar mit einem säulenartigen Aufbau der als flüssigkristalline Phasenbausteine wirkenden Aggregate in Zusammenhang bringen.

### 3.1.6 Abschließende Bemerkungen zum Aggregationsverhalten des Acid Red 266

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Experiment kann für sich allein genommen, wie bereits erwähnt, nicht zwischen Wechselwirkungen in isolierten Dimeren und denen in einem N-mer unterscheiden. Dieser Methode liegt gemäß Voraussetzung eine Beschränkung der Wechselwirkungen nur auf die nächsten Nachbarn (s. 3.1.1.2) zugrunde.

Betrachtet man zunächst die Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie für elektrolytfreie Farbstofflösungen des Acid Red 266 zusammen mit denen der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie, so ist im untersuchten Konzentrationsbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  mol·l $^{-1}$  ein einfaches Monomer/Dimer-Gleichgewicht wahrscheinlich, ähnlich dem von Hamada et al. untersuchten System [54-56].

Auch bei Elektrolytzusatz, der im allgemeinen eine Aggregation begünstigt, lassen sich die Absorptionsspektren noch immer im Sinne eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts interpretieren, wie auch für zahlreiche weitere Farbstoffe getan wurde [36,37,43,56]. Die unter Anwendung der Exzitonentheorie erhaltenen geometrischen Parameter wie Interplanarabstand und Twistwinkel liefern in beiden Fällen (ohne und mit Elektrolyt) in sich konsistente Daten (vgl. 3.1.3.1 und 3.1.3.2).

Die Ergebnisse der statischen Lichtstreuung belegen jedoch eindeutig die Existenz größerer Aggregate als Dimere, sowohl ohne als auch mit Elektrolytzusatz. Wie lassen sich also die bisherigen Resultate der beiden spektroskopischen Methoden mit denen der Lichtstreuung in Einklang bringen?

Sowohl die  $^{19}\text{F}$ -NMR- als auch die UV/VIS-Spektroskopie erfassen offensichtlich nur die Wechselwirkungen unmittelbar benachbarter Moleküle. Wie bereits in 3.1.1.2 erwähnt, liefert die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie immer nur ein Signal, das dem zeitlichen Mittelwert der chemischen Verschiebung der  $\text{CF}_3$ -Gruppe, zusammengesetzt aus den Signalen freier und aggregierter Moleküle, entspricht. Die aggregierten Moleküle können Dimere, Oligomere oder Polymere sein. Die auf dieser Grundlage erhaltenen energetischen Größen, wie z.B. die freie Enthalpie, beziehen sich entweder auf eine Dimerisierung im strengen Sinne oder eine mittlere Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn.

Die UV/VIS-Spektroskopie registriert oftmals spektrale Veränderungen der Farbstoffe, meist in Form einer Wellenlängenverschiebung des Absorptionsmaximums (vgl. S. 52), wenn diese aggregieren. Diese Veränderungen resultieren aus der elektronischen Störung direkt miteinander wechselwirkender Moleküle. Somit können offenbar Oligomere oder Polymere, die

die gleiche Geometrie zwischen den Molekülbausteinen wie in isolierten Dimeren aufweisen, nicht von der UV/VIS-Spektroskopie unterschieden werden.

Ein Stapelaggregat, das aus vielleicht 1000 mehr oder weniger gut geordneten Molekülen besteht, läßt sich formal auch durch 500 Dimereneinheiten beschreiben. Im einfachsten Fall kann man sich ein Aggregat durch entsprechende Wiederholung einer solchen kleinsten Baueinheit, z.B. in Form eines monomolekularen Stapels (s. Abb. 3 auf S. 5), vorstellen. Die kleinste Baueinheit, die man in Analogie zur Kristallographie auch als eine „optische Elementarzelle“ auffassen kann, erfaßt die optische Spektroskopie. Diese beinhaltet wichtige Informationen über die wechselwirkenden Einheiten, wie z.B. den Interplanarabstand, den Twistwinkel und die elektronische Wechselwirkungsenergie zwischen den benachbarten Molekülen.

Die UV/VIS-spektroskopisch bestimmten thermodynamischen Größen sind ebenfalls wie die der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie mittlere Größen, da sie sich auf die Wechselwirkung unmittelbarer Nachbarn, gemittelt über die jeweilige Aggregatgröße, beziehen. Die gute Übereinstimmung zwischen UV/VIS-spektroskopisch und NMR-spektroskopisch bestimmter Gleichgewichtskonstanten (vgl. 3.1.1.3), wie auch von Hamada et al. gefunden [54-56], bestätigt dies offensichtlich.

Die Lichtstreuung hingegen erfaßt die tatsächliche Ausdehnung der Aggregate, die über den Trägheitsradius bzw. die Konturlänge und die Molmasse charakterisiert wird. So kann z.B. aus der Molmasse in einfacher Weise die Aggregationszahl bestimmt werden. Die drei erwähnten Methoden ergänzen sich jedoch in idealer Weise, da sie unterschiedliche Einblicke in die verschiedenen Organisationsebenen der Aggregate erlauben.

Aufgrund der bisherigen Überlegungen sollte die oftmals übliche Argumentationsweise, daß die Existenz isosbestischer Punkte in Absorptionsspektren als ein Beweis für das Vorliegen eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts angesehen werden kann, vielmehr etwas allgemeiner als ein Beweis eines Gleichgewichts zweier spektroskopisch unterscheidbarer Spezies verstanden werden.

Abb. 66 veranschaulicht die diskutierten Zusammenhänge.



Abb. 66: Verdeutlichung der jeweiligen „Sichtweise“ der drei diskutierten analytischen Methoden: Von der UV/VIS- und NMR-Spektroskopie werden Unterschiede zwischen nicht aggregierten und aggregierten Molekülen erfaßt, von der Lichtstreuung (LS) hingegen die Gesamtlänge (und Breite) der Aggregate.

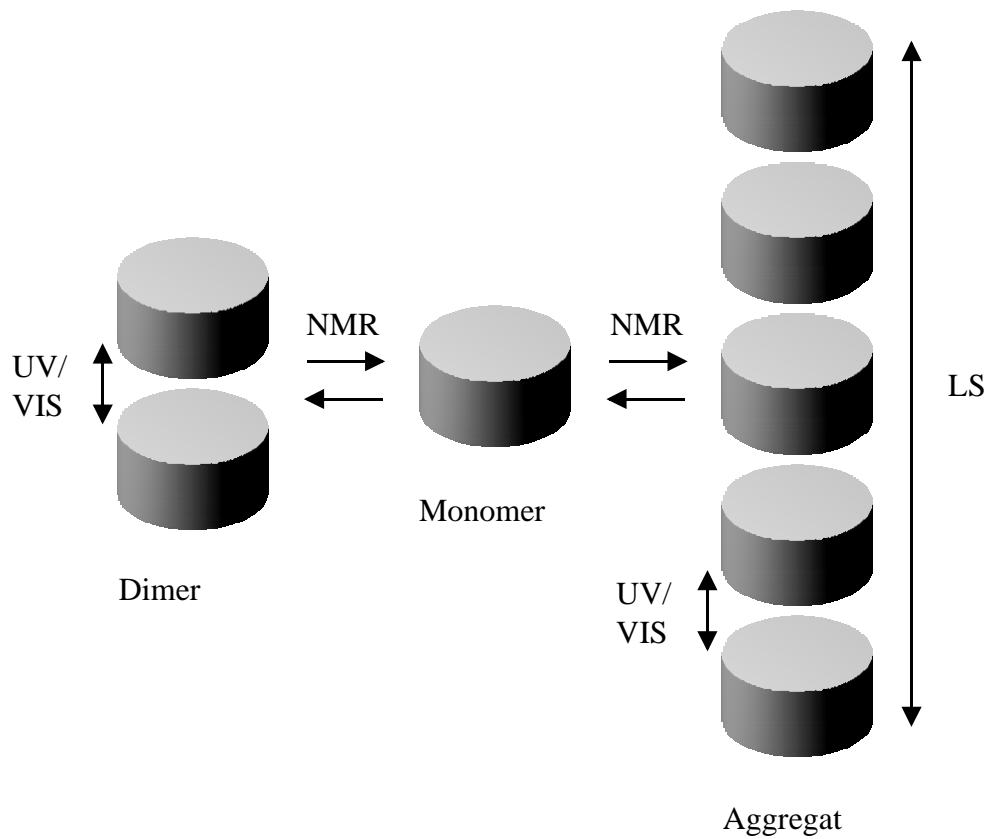


Abb. 66: Verdeutlichung der jeweiligen „Sichtweise“ der drei diskutierten analytischen Methoden: Von der UV/VIS- und der NMR-Spektroskopie werden Unterschiede zwischen nicht aggregierten und aggregierten Molekülen erfaßt, von der Lichtstreuung (LS) hingegen die Gesamtlänge (und Breite) der Aggregate.

## 3.2 Spektroskopische Untersuchungen der Cyaninfarbstoffe PIC und Dye A

### 3.2.1 Vorbetrachtungen zum PIC

Wohl kaum eine Substanz ist derart intensiv untersucht worden wie das PIC. Noch immer herrscht keine eindeutige Klarheit über die genaue Struktur und Größe der J-Aggregate in Lösung, jedoch existiert umfangreiches experimentelles Datenmaterial, auf dessen Basis entsprechende Modellvorschläge entwickelt wurden. Einige davon sollen kurz vorgestellt werden, da sie in Kombination mit den eigenen Ergebnissen eine alternative Interpretation bisheriger absorptionspektroskopischer Befunde erlauben.

### 3.2.2 Strukturvorschläge

Für das kleinste Aggregat, das Dimere wurden von Graves und Rose [166] sowie von Kopainsky et al. Strukturmodelle vorgeschlagen. Diese Modelle basieren auf  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in Lösung und den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse kristalliner PIC-Halogenide von Dammeier und Hoppe [167] sowie denen von Yoshioka und Nakatsu [168].

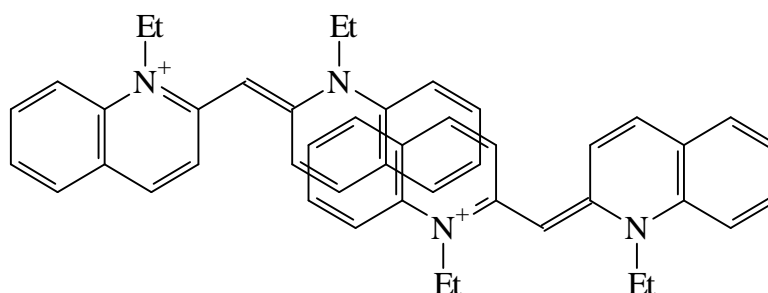


Abb. 67: Dimermodell für PIC in Anlehnung an [167,168]

Da das PIC-Molekül, bedingt durch die sterische Wechselwirkung der in 3 und 3' Position gebundenen H-Atome nicht eben ist, beträgt der Diederwinkel zwischen beiden Chinolinringebenen etwa  $50^\circ$ . Somit wurden die Modelle planar gestapelter Moleküle, wie sie von Scheibe [134] und Hoppe [135] in den vierziger Jahren vorgeschlagen wurden, widerlegt. Scheibe modifizierte daraufhin sein Leitermodell zum Treppenmodell [169].

Von Förster [16], Mason [86,87] sowie von Maurus und Bird [88] wurden unterschiedliche helikale Modelle vorgeschlagen, ebenfalls unter der Annahme planarer Moleküle. Daltrozzo [83] formulierte lineare helikale Aggregate, bestehend aus jeweils paarweise angeordneten Molekülen, wie in Abb. 68 dargestellt. Experimentelle Grundlage dieser Modelle sind die Ergebnisse von CD-Messungen J-aggregierter Lösungen in Gegenwart optisch aktiver Anionen.

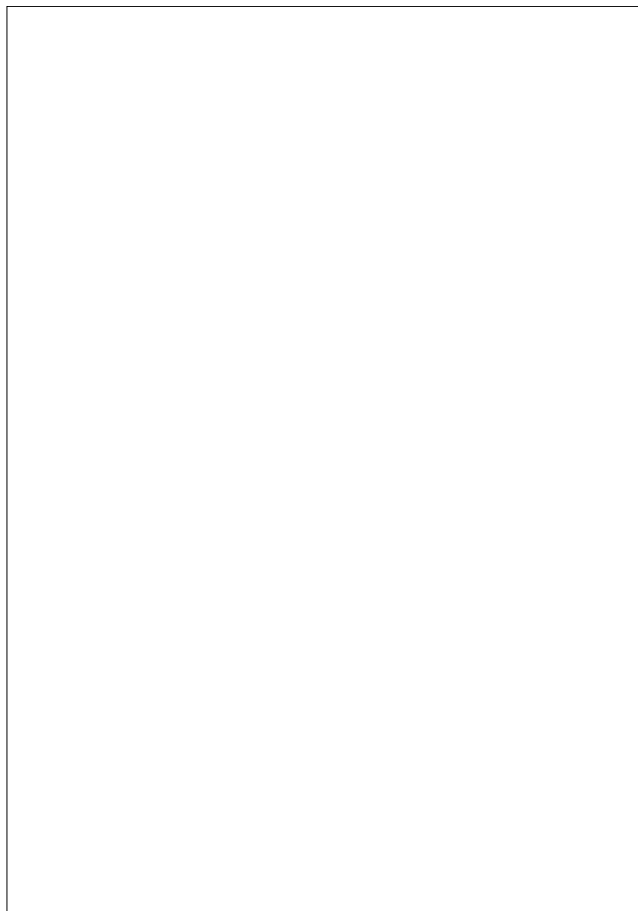


Abb. 68: Modell eines Ausschnitts aus einem linearen chiralen J-Aggregat des PIC, das eine räumliche Vorstellung (unter Berücksichtigung des Diederwinkels in den Monomeren) der im Aggregat wiederholten Dimereneinheit liefert. Nach Daltrozzo setzt sich die Aggregatachse in Längsrichtung fort.

Nolte berechnete für sein „twisted band“-Modell die minimale Anzahl der Moleküle senkrecht zur Aggregatachse in Abhängigkeit des Diederwinkels zwischen den Chinolinringebenen und fand, daß diese für den experimentell gefundenen von  $50.6^\circ$  nicht mehr als zwei betragen kann [170]. In theoretischen Ansätzen zur Erklärung des J-Bande wird ebenfalls davon ausgegangen, daß diese nur zwei Moleküle pro Elementarzelle enthalten [171].

Czikkely, Försterling und Kuhn schlugen unter Anwendung der Exzitonentheorie auf der Basis ausgedehnter Dipole eine Mauerwerkstruktur für die J-Aggregate des PIC vor [99,100]. Norden fand intensive CD-Signale für PIC sogar in Gegenwart optisch inaktiver Gegenionen und in mit DNA komplexierter Form. Die Kombination mit rheologischen Messungen führte zu einem helikalen Bandmodell, wie Abb. 69 zeigt [172].



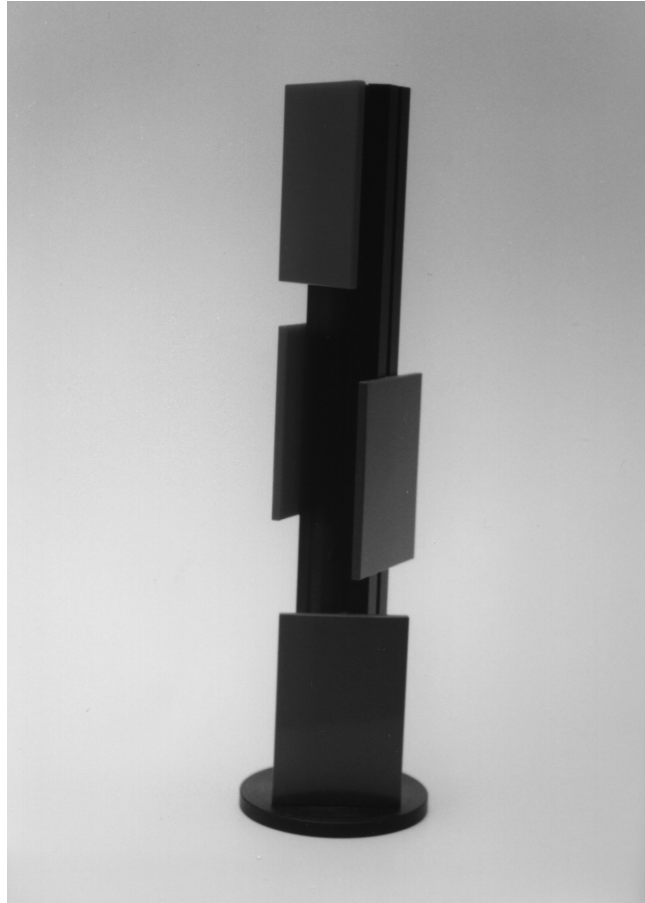


Abb. 68: Modell eines Ausschnitts aus einem linearen chiralen J-Aggregat des PIC, das eine räumliche Vorstellung (unter Berücksichtigung des Diederwinkels in den Monomeren) der im Aggregat wiederholten Dimereneinheit liefert. Nach Daltrozzo setzt sich die Aggregatachse in Längsrichtung fort.



Abb. 69: Helikales Bandmodell für J-Aggregate des PIC. Die dunklen Bereiche symbolisieren die PIC-Moleküle.

### 3.2.3 Verdünnte Lösungen

Da im Fall des PIC, ähnlich wie beim zuvor beschriebenen Acid Red 266, eine Gelierung der wässrigen Farbstofflösungen bei höheren Konzentrationen zu beobachten ist, spektroskopisch bestimmte Aggregationszahlen aber sehr kleine Werte aufweisen [173,174], sollte deshalb nochmals eine Untersuchung dieses Systems, sowohl für verdünnte als auch für konzentriertere Lösungen erfolgen.

Laut Literatur soll das Absorptionsverhalten für wässrige Lösungen des PIC im Konzentrationsbereich von  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup> durch Monomere und Dimere bestimmt sein. [153]. Auch neuere Arbeiten scheinen dieses Ergebnis bislang zu bestätigen [154-156]. In diesem Zusammenhang ist noch immer unzureichend geklärt, wie ein Übergang von Dimeren in verdünnten Lösungen zu den J-Aggregaten konzentrierterer Lösungen, erfolgen soll.

Die infolge der Aggregation auftretenden spektralen Veränderungen, exemplarisch in Abb. 70 dargestellt, lassen sich im Sinne eines Gleichgewichts zweier spektroskopisch unterscheidbarer Spezies interpretieren (vgl. 3.1.6), wie das Auftreten zweier isosbestischer Punkte nahelegt.

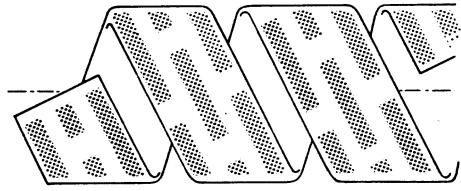


Abb. 69: Helikales Bandmodell für J-Aggregate des PIC. Die dunklen Bereiche symbolisieren die PIC-Moleküle.

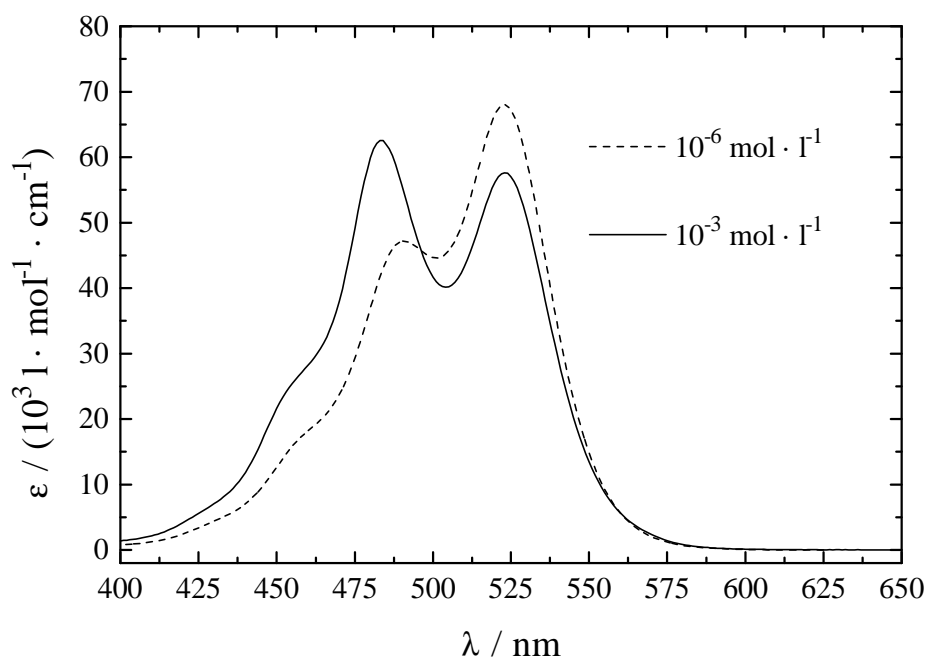


Abb. 70: Absorptionsspektren von PIC in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen (20 °C).

Zunächst kann ähnlich wie beim Acid Red 266 eine Gleichgewichtskonstante für ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht formuliert werden, so daß eine Ermittlung des Dimerenspektrums möglich ist.

Das MWG für ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht lautet:

$$K_D = c_D / c_M^2 \quad (51).$$

Die Konzentration der Monomeren  $c_M$  kann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz aus dem jeweiligen Absorptionsspektrum erhalten werden:

$$c_M = A_M / (\epsilon_M \cdot d) \quad (52).$$

$A_M$  ist die Absorption der Monomeren bei 523 nm,  $\epsilon_M$  der Extinktionskoeffizient der Monomeren ebenfalls bei 523 nm und  $d$  die Schichtdicke.

Die jeweiligen Dimerenkonzentrationen  $c_D$  ergeben sich aus der Einwaagekonzentration  $c_0$  über die Massenerhaltung:

$$c_D = (c_0 - c_M) / 2 \quad (53).$$

Zur Bestimmung der Monomerenkonzentration ist die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten der Monomeren erforderlich. Dieser kann für sehr verdünnte wäßrige Lösungen nach einer Methode von Harris und Hobbs [175] ermittelt werden:

$$A_M = [(\epsilon_M^2 \cdot d^2) / (2 \cdot K_D)] \cdot (c_0 / A_M) - (\epsilon_M \cdot d) / (2 \cdot K_D) \quad (54).$$

Aus Achsenabschnitt und Steigung dieser Gl. können  $\epsilon_M$  und  $K_D$  bestimmt werden. Diese Gleichung gilt streng nur dann, wenn das Absorptionsmaximum der Monomeren unbeeinflusst von einer Absorption der Dimeren ist. Diese Forderung ist umso besser erfüllt, je verdünnter die Lösungen sind. In Abb. 71 ist eine Auftragung nach Gl. 54 dargestellt.

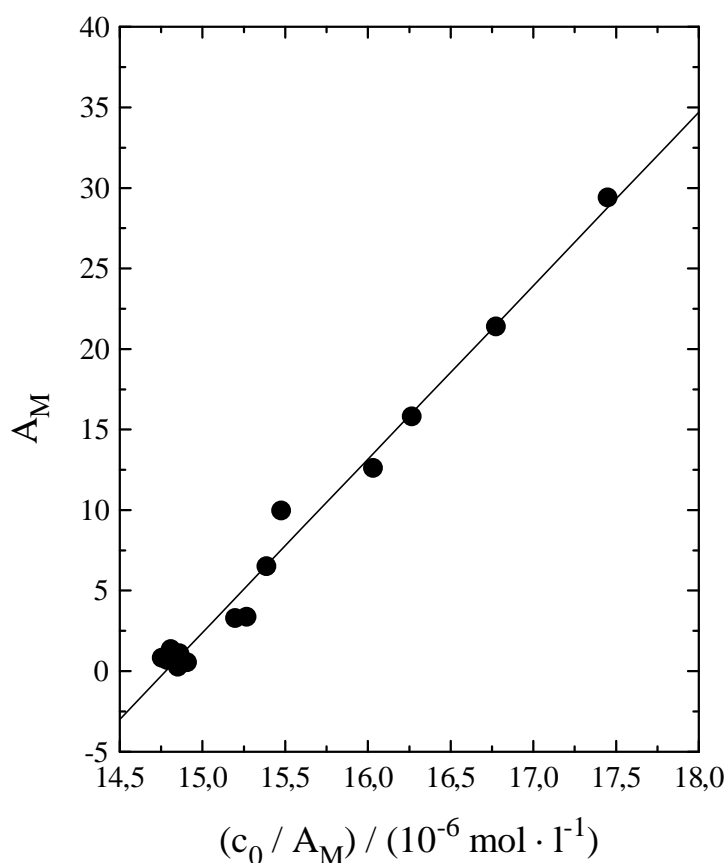


Abb. 71: Absorption der Monomeren  $A_M$  als Funktion von  $c_0/A_M$  für wäßrige PIC-Lösungen bei 20 °C.

Man erhält  $K_D = (213 \pm 8) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\epsilon_M = (68000 \pm 5000) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Scheibe bestimmte UV/VIS-spektroskopisch eine Gleichgewichtskonstante von  $200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  [134] und Kopainsky den Extinktionskoeffizienten zu  $68000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [154]. In vergleichbarer Größenordnung liegt der von Graves und Rose über  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen ermittelte Wert für  $K_D$  von  $1000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  [166].

Um die (scheinbare) Gültigkeit eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts im untersuchten Konzentrationsbereich zu testen, sind doppelt logarithmische Auftragungen der Dimeren- über der Monomerenkonzentrationen üblich, wie in Abb. 72 dargestellt, die eine Gerade der Steigung 2 liefern sollten.

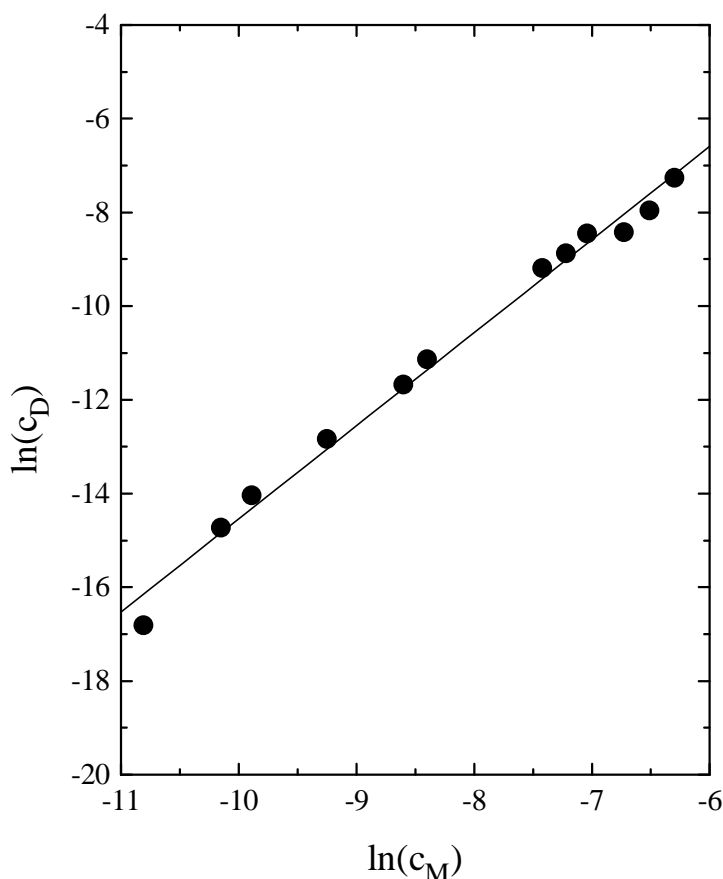
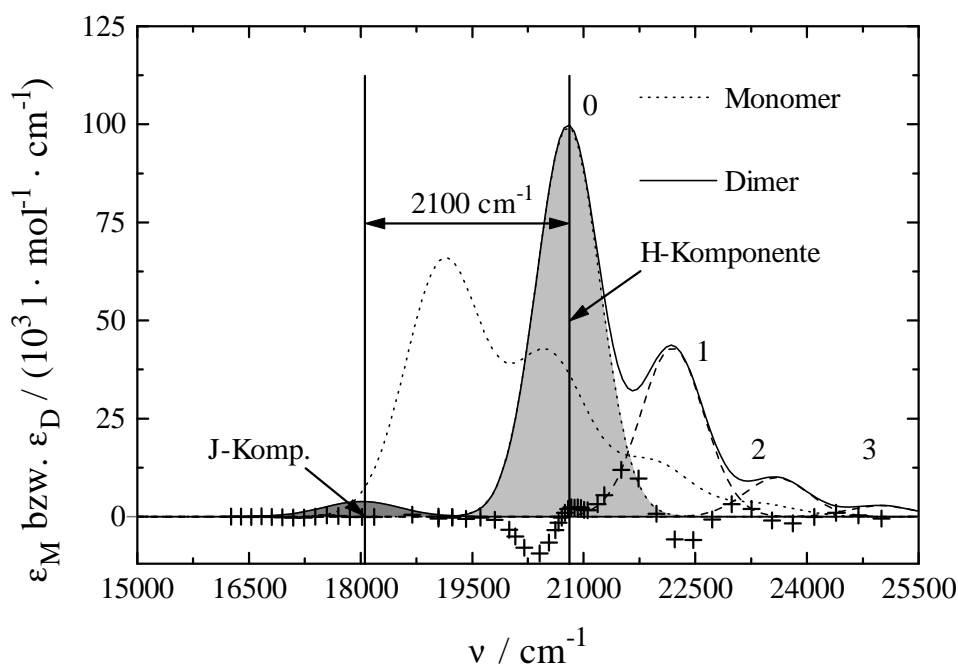


Abb. 72: Doppelt logarithmische Auftragung von  $c_D$  und  $c_M$  zur Überprüfung des MWG nach Gl. 51 für PIC in Wasser bei 20 °C.

Die nach Abb. 72 ermittelte Steigung beträgt 1.99 und bestätigt offensichtlich das Vorliegen eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts im untersuchten Konzentrationsbereich. Wendet man nun den bereits in 3.1.3.1 beschriebenen Ausdruck, d.h. Gl. 20, für  $\epsilon$  als Funktion von  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_D$  und  $c_0$  auf die Extinktionswerte der Lösungen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup> unter Vorgabe von  $\epsilon_M(\lambda)$  an, dann erhält man  $\epsilon_D(\lambda)$  und  $K_D(\lambda)$ . Die für 15 verschiedene Wellenlängen bestimmte Gleichgewichtskonstante ergibt gemittelt  $(207 \pm 14)$  l·mol<sup>-1</sup>, in sehr guter Übereinstimmung mit dem nach der Methode von Harris und Hobbs erhaltenen Wert. Unter Vorgabe dieser Gleichgewichtskonstante wurde das Spektrum der Dimeren erhalten, das in Abb. 73 dargestellt ist.



**Abb. 73:** (.....) Absorptionsspektrum der Monomeren angepaßt mittels Gl. 55 bzw. 56, (—) Absorptionsspektrum der Dimeren nach Anpassung mit Gl. 57-59 für PIC in Wasser bei 20 °C. (+) Differenz zwischen dem nach Gl. 20 erhaltenen und nach Gl. 57-59 angepaßten Dimerenspektrum. (----) Einzelkomponenten  $i$ . Der Abstand der beiden fett eingezeichneten vertikalen Linien entspricht der Dimerenaufspaltung.

In Abb. 73 sind die beiden zuvor erwähnten isosbestischen Punkte wiederzuerkennen, wobei der um  $20100 \text{ cm}^{-1}$  am deutlichsten zu sehen ist. Das Monomerenspektrum läßt sich mit einer Summe symmetrischer Gaußbanden gleicher Halbwertsbreiten ( $\Delta\nu_{1/2} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) beschreiben:

$$\epsilon_M(\nu) = \sum_{i=0}^3 \epsilon_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_i)^2 / \Delta\nu_{1/2,i}^2] \quad (55),$$

wobei  $\epsilon_M$  der Extinktionskoeffizient der Monomeren und  $\epsilon_i$  die jeweiligen Extinktionskoeffizienten der jeweiligen Komponenten sind.  $\nu$  ist die Wellenzahl,  $\nu_i$  sind die Wellenzahlen der Bandenschwerpunkte und  $\Delta\nu_{1/2,i}$  die jeweiligen Halbwertsbreiten. Die Wellenzahlen der Bandenschwerpunkte hängen in einfacher Weise mit der fundamentalen Schwingungswellenzahl  $\Delta\nu_{\text{vib}}$  zusammen:

$$\nu_i = \nu_0 + i \cdot \Delta\nu_{\text{vib}} = 19120 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1400 \text{ cm}^{-1} \quad (56).$$

Interessant erscheint, daß auch der kurzwellige Teil des Dimerenspektrums befriedigend mit einer Summe von symmetrischen Gaußfunktionen angepaßt werden kann, deren Maxima mit

der gleichen fundamentalen Schwingungsmode von  $\Delta v_{\text{vib}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$  beschrieben werden können (s. Differenzspektrum in Abb. 73):

$$\epsilon_{\text{D}}(v) = \epsilon_{\text{J}} \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_{\text{J}})^2 / \Delta v_{1/2,\text{J}}^2] + \sum_{i=0}^3 \epsilon_{\text{i}} \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_{\text{i}})^2 / \Delta v_{1/2,\text{i}}^2] \quad (57),$$

$\epsilon_{\text{J}}$  bezieht sich auf die J-Komponente im langwelligen Teil des Spektrums:

$$v_{\text{J}} = 18010 \text{ cm}^{-1} \quad (58),$$

$\epsilon_{\text{i}}$  auf den kurzwelligen:

$$v_{\text{i}} = v_0 + i \cdot \Delta v_{\text{vib}} = 20790 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1400 \text{ cm}^{-1} \quad (59).$$

Wie bereits in 1.1.6 und 1.1.7 beschrieben, läßt sich immer dann eine relativ zum Monomerenabsorptionsmaximum gelegene langwellige Komponente (J-Komponente) beobachten, wenn die Übergangsdipolmomente in einem Dimersandwich nicht genau parallel orientiert sind, sondern miteinander einen Twistwinkel einschließen [43]. Aus den Oszillatorstärken der J- und der H-Komponente läßt sich der Twistwinkel nach Gl. 25 abschätzen:

Tabelle 15: Spektroskopische Daten für PIC in Wasser (20 °C).

Substanz	$f_{\text{H}}$	$f_{\text{J}}$	$\Delta v_{\text{H,J}} / \text{cm}^{-1}$	$\beta / ^{\circ}$	R / nm
PIC	0.458	0.024	2100	26	0.78*

Mit  $18010 \text{ cm}^{-1}$  ist diese langwellige J-Komponente um etwa  $560 \text{ cm}^{-1}$  von der bei höher konzentrierten Lösungen auftretenden J-Bande ( $17452 \text{ cm}^{-1}$ , vgl. Abb. 13, S. 10 und Abb. 73) entfernt, so daß ihre Existenz sehr wahrscheinlich kein Artefakt ist, der durch bereits vorhandene J-Aggregate vorgetäuscht werden könnte. Zudem liefert sie eine Erklärung für den beobachteten langwelligen isosbestischen Punkt um  $17857 \text{ cm}^{-1}$  (s. Abb. 70 und 73).

Die Dimerenaufspaltung beträgt nach der beschriebenen Auswertung rund  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , weshalb das Dimerenspektrum dem Grenzfall einer starken Kopplung nach [97] zugeordnet werden kann, wie bereits für den Fall der J-Aggregate dieser Verbindung gezeigt werden konnte [98]. Dies steht im Widerspruch zu der Arbeit Kopainskys, in der eine Dimerenaufspaltung von  $630 \text{ cm}^{-1}$  erhalten wurde. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Ermittlung der Dimerenspektren zurückzuführen. Für das Pyridocyanin, eine dem PIC sehr ähnliche Verbindung (s. Abb. 74), zeigt das experimentell ermittelte Dimerenspektrum eine große Ähnlichkeit zum PIC. Hier findet man ebenfalls eine schwache Absorption im langwelligen Spektralbereich [97,150].

\* R wird im Rahmen der einfachen Exzitonentheorie auf der Basis von Punktdipolen zu groß bestimmt.



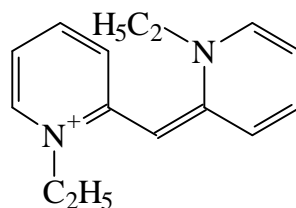


Abb. 74: 1,1' Diethyl-2,2'-pyridocyanin (Pyridocyanin)

Neuere MO-Berechnungen für PIC liefern für einen Versetzungswinkel von  $60^\circ$  (H-Aggregat) eine Aufspaltung von  $2500 \text{ cm}^{-1}$  bei einem Abstand von  $0.4 \text{ nm}$  in guter Übereinstimmung mit dem eigenen Wert [176].

Die mit der Dimerisierung verbundene Volumen- ( $\Delta V_D$ ) und Enthalpieänderung ( $\Delta H_D$ ) erhält man über die entsprechenden van' t Hoff-Gleichungen:

$$[\partial \ln(K_D) / \partial p]_T = -\Delta V_D / (R \cdot T) + \Delta n_D \cdot \kappa \quad (60),$$

$\Delta n_D$  ist die mit einer Dimerisierung verbundene Stoffmengenänderung [177] und errechnet sich zu

$$\Delta n_D = 1 - 2 = -1 \quad (61),$$

$\kappa$  ist die Kompressibilität des Lösungsmittels, in diesem Fall Wasser, bei  $1 \text{ bar}$  und  $20^\circ \text{C}$ .

$$[\partial \ln(K_D) / \partial T]_p = \Delta H_D / (R \cdot T^2) \quad (62).$$

Die Integration von Gl. 60 bzw. 62, unter der Voraussetzung konstanter  $\Delta V_D$  und  $\Delta H_D$ , liefert Geradengleichungen, aus deren Steigungstermen diese Größen berechnet werden können.

Zur Bestimmung der mit der Dimerisierung verbundenen Enthalpieänderung ist in Abb. 75 ein van't Hoff-Plot dargestellt.  $\Delta H_D$  wurde zu  $-(22.40 \pm 0.90) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt und liegt damit in einer Größenordnung, die für viele Farbstoffe offensichtlich charakteristisch ist [114-127]. Die negative Enthalpieänderung ist im wesentlichen auf die  $\pi, \pi$ -Wechselwirkungen der im Dimersandwich überlappenden Chinolinringebenen zurückzuführen.

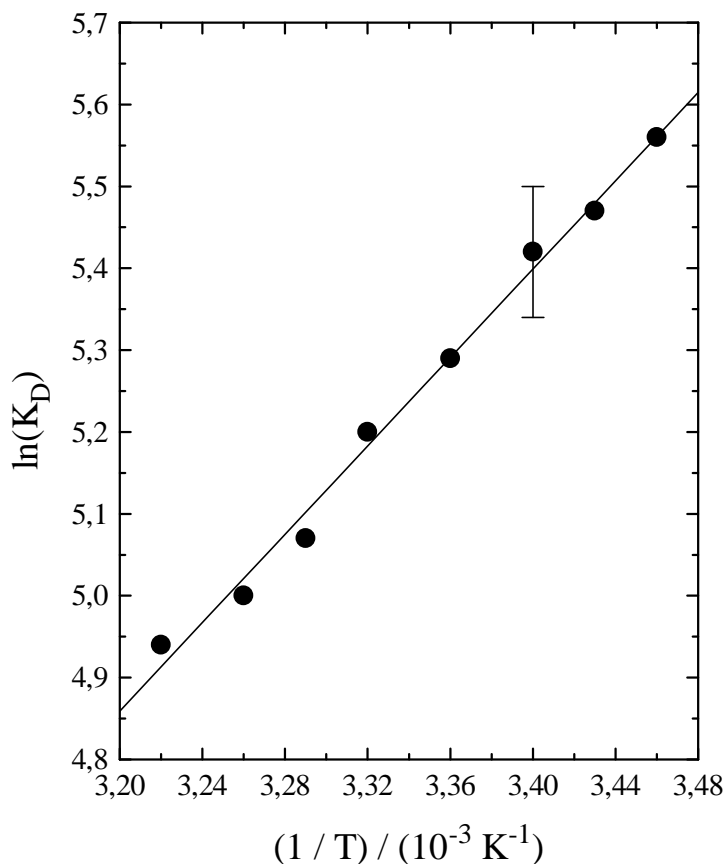


Abb. 75: van't Hoff-Auftragung für PIC in Wasser zur Bestimmung von  $\Delta H_D$

Aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten erhält man die mit der Dimerisierung verbundene Volumenänderung und kann über diese gewisse strukturelle Rückschlüsse auf das Dimere machen. Um die Druckabhängigkeit von  $K_D$  zu bestimmen, sind spektroskopische Untersuchungen unter Druck erforderlich. Hierzu wurde die in 2.1.5 beschriebene Schraubküvette in Verbindung mit Lichtleitern (Meßanordnung 2) verwendet. Wie aus Abb. 76 ersichtlich, zeigen die Werte der Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit des Druckes einen gekrümmten Verlauf. Demnach ist  $\Delta V_D = f(p)$ , bzw.  $\ln(K_D)$  keine lineare Funktion von  $p$ , was nach [178] folgendermaßen berücksichtigt werden kann:

$$\ln(K_D) = A + B \cdot p + C \cdot p^2 \quad (63),$$

wobei A und B empirische Konstanten sind. Für die Volumenänderung ergibt sich:

$$\Delta V_D = -R \cdot T \cdot [\partial \ln(K_D) / \partial p]_T + R \cdot T \cdot \Delta n_D \cdot \kappa \quad (64).$$

Eingesetzt:

$$\Delta V_D = -R \cdot T \cdot (B + 2 \cdot C \cdot p) - R \cdot T \cdot \kappa \quad (65).$$

Der numerische Wert des Kompressibilitätsterms  $R \cdot T \cdot \kappa$  beträgt im Fall einer Dimerisierung in Wasser  $-1.12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [177].  $\Delta V_D$  wird zweckmäßigerweise für 1 bar angegeben und beträgt für PIC  $-(7.90 \pm 0.30) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Diese Größenordnung ist vergleichbar mit den Ergebnissen für Heteroeximere [179-182]. Das negative Vorzeichen bedeutet, daß bei der Dimerisierung eine Volumenkontraktion erfolgt, was nach dem Le Chatelierschen Prinzip auch erwartet werden kann. Legt man nun einen Abstand von 0.34 nm der im Dimersandwich überlappenden Molekülflächen zugrunde, dann läßt sich die überlappende Molekülfläche  $A_D$  in dieser Anordnung abschätzen. Der angenommene Abstand ist ein Wert, der für viele aromatische organische Verbindungen in Lösung röntgenographisch gefunden wurde [89,90,134-136]. Über

$$A_D = -\Delta V_D / (d \cdot N_A) \quad (66),$$

erhält man eine überlappende Fläche von  $3.88 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

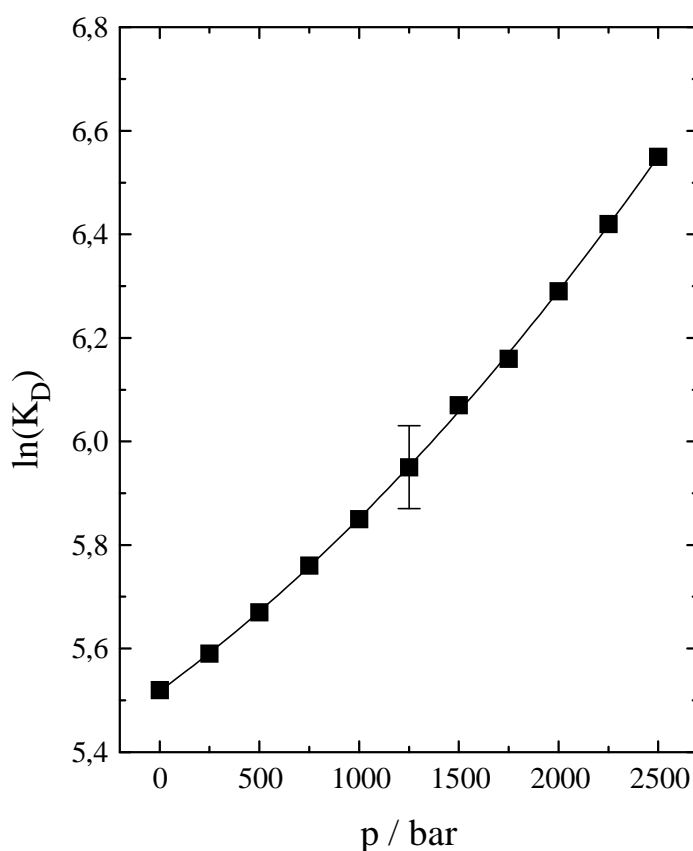


Abb. 76: van't Hoff-Auftragung für PIC in Wasser zur Bestimmung von  $\Delta V_D$  bei 20 °C (gemessen mit Schraubküvette, vgl. 2.1.5).

Zur besseren Übersicht sind die aus Temperatur- und Druckvariation gewonnenen Daten der Dimersierung in Tab. 16 zusammengestellt.

Tabelle 16: Thermodynamische Daten und Volumenkontraktion der Dimerisierung für PIC in Wasser.

Substanz	$\Delta H_D /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_D /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_D /$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta V_D /$ (cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )
PIC	-22.40 ± 0.90	-13.20 ± 0.90	-31.40 ± 6.20	-7.90 ± 0.30

Die vergleichsweise große negative Entropieänderung deutet auf einen sehr geordneten Dimersandwich und/oder einen geringen Lösungsmittelbeitrag. Da das PIC keine Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt (s. 2.3.1, Abb. 31), kann vom Lösungsmittel kein großer positiver Entropiebeitrag erwartet werden. Die Enthalpieänderung ist vergleichbar mit derjenigen des Acid Red 266 (vgl. 3.1.3.1, S. 50) bzw. anderer Cyaninfarbstoffe [115,116,121-124].

### 3.2.4 Konzentriertere Lösungen

Wie bereits erwähnt, setzt bei höher konzentrierten PIC-Lösungen oberhalb von 10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup> eine drastische Veränderung des Absorptionsspektrums ein, die mit dem Auftreten einer langwelligen, sehr schmalbandigen Absorption, der J-Bande, verbunden ist. Von besonderem Interesse ist gerade der Konzentrationsbereich, in dem diese Bande erst entsteht. Hierzu wurden relativ verdünnte Lösungen des PIC untersucht und durch Änderung von Druck bzw. Temperatur die J-Bande erzeugt bzw. zum Verschwinden gebracht. Besonders für verdünntere Lösungen (< 10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup>), kann die Entstehung der J-Bande sehr gut unter Variation des hydrostatischen Drucks beobachtet werden, wie Abb. 77 verdeutlicht.

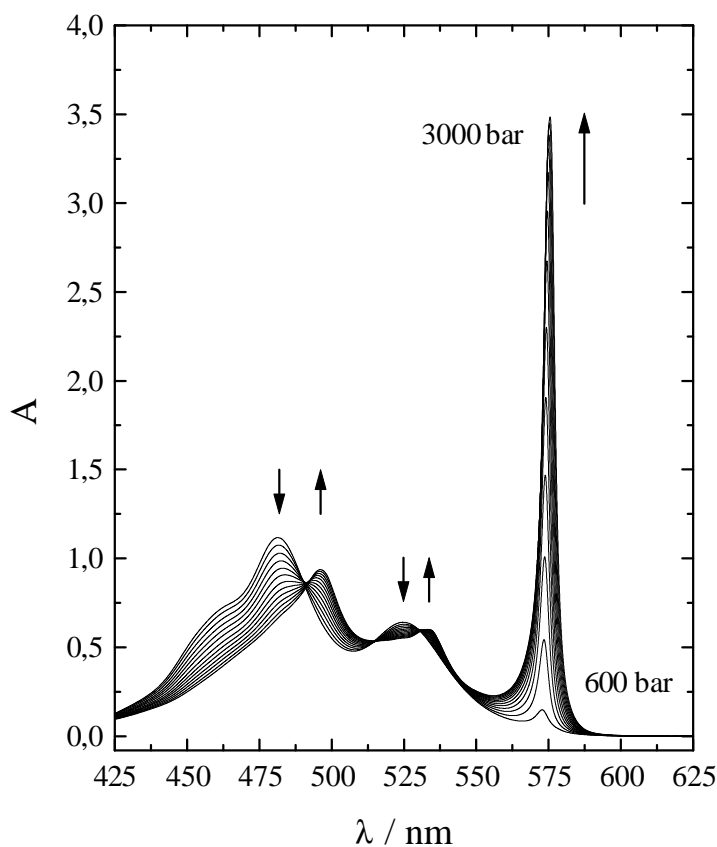


Abb. 77: Absorptionsspektren von PIC in Wasser ( $c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei verschiedenen Drücken zwischen 600 und 3000 bar und 20 °C. Die eingezeichneten Pfeile symbolisieren die Intensitätsänderungen mit steigendem Druck (gemessen mit Schraubküvette, vgl. 2.1.5).

Bemerkenswert ist an der Spektrenserie, daß sich mit steigendem Druck ein Übergang von einem offensichtlich nur aus Monomeren und Dimeren bestehenden Summenspektrum – sämtliche für Druckuntersuchungen verwendeten Lösungen waren niedrigviskos, d.h. leichtbeweglich wie Wasser – zum typischen J-Aggregatspektrum vollzieht. Mit zunehmendem Druck gewinnt die bei 600 bar praktisch kaum vorhandene J-Bande stark an Intensität, während gleichzeitig die typischen H-Banden mehr und mehr verschwinden. Die isosbestischen Punkte sprechen für ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei spektroskopisch unterscheidbaren Spezies.

Da jedoch ein kontinuierlicher Übergang von Dimeren zu höhermolekularen Aggregaten wahrscheinlicher ist als ein nahezu diskreter, ist denkbar, daß die beobachteten spektralen Veränderungen eher mit einem Strukturwechsel bereits größerer Aggregate erklärt werden können. Wie in dieser Arbeit am Beispiel des Acid Red 266 gezeigt werden konnte, können die spektroskopisch als Dimere interpretierten Spezies bereits stark aggregiert vorliegen (vgl. 3.1.4.6). Größere Aggregate als Dimere, die aber die gleiche Geometrie wie diese aufweisen, können dann, wie bereits in 3.1.4.8 erwähnt, nicht von diesen unterschieden werden. Erst bei

einer Änderung ihrer Struktur, also des Versetzungswinkels  $\alpha$ , wie in Abb. 78 dargestellt, ist eine Änderung des Absorptionsspektrums zu beobachten. Im Fall des PIC ist denkbar, daß der Versetzungswinkel der H-Aggregate ( $\alpha > 54.7^\circ$ ), durch eine Umstrukturierung der H-Aggregate kleiner als  $54.7^\circ$  wird, so daß im Absorptionsspektrum ein gegenüber den Monomeren rotverschobenes Signal, wie die J-Bande, beobachtet werden kann.

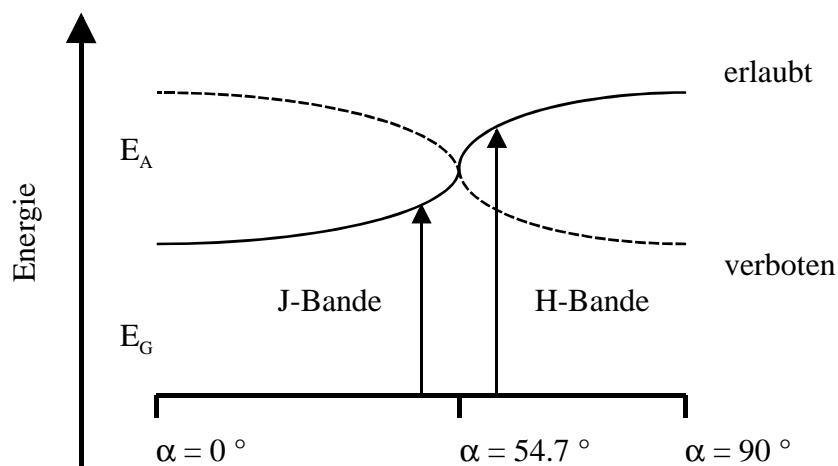


Abb. 78: Energiediagramm zur Erklärung des Absorptionsverhaltens durch eine Änderung der Aggregatstruktur.

In diesem Fall hat man ebenfalls ein Gleichgewicht, allerdings zwischen zwei unterschiedlichen Aggregatstrukturen. Ein solcher Strukturwechsel kann zwangloser das Auftreten der J-Bande erklären, da kein übermäßiges Wachstum der Aggregate innerhalb eines engen Konzentrationsbereichs angenommen werden muß. Wie die eigenen Untersuchungen zeigen, erfolgt der Übergang von H- zu J-Aggregaten in einer Konzentrationsdekade und nicht bei einer kritischen Konzentration. Der Strukturwechsel einzelner Aggregate sollte ab einer jeweils kritischen Länge erfolgen. Da aber die Längenverteilung der Aggregate sehr wahrscheinlich polydispers ist (vgl. 3.1.4.6 und 3.1.4.7), erhöht sich vermutlich mit steigender Konzentration der Anteil der J-Aggregate.

Ein Strukturwechsel könnte auch durch die Zusammenlagerung mehrerer kleinerer Aggregate erzwungen werden. Gaves und Rose fanden auf der Basis von  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen heraus, daß in den J-Aggregaten die aromatischen Molekülflächen weniger stark überlappen als in den H-Aggregaten, was mit einer Winkeländerung nach Abb. 78 vereinbar ist [166]. Weiter fanden die Autoren, daß eine hochaggregierte PIC-Lösung der Konzentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  im Temperaturbereich von 35 bis  $60^\circ\text{C}$  nur eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen zeigt, während sich die Absorptionsspektren unter gleichen Bedingungen drastisch ändern.

Eine mögliche Strukturänderung, die mit vielen bisherigen experimentellen Befunden vereinbar ist, wäre eine Spiralisierung linearer Aggregate zu einer Helix oder einem helikalen Band. Nach Maurus und Bird [88] wird das J-Aggregatspektrum des PIC sogar als spektroskopisches Indiz für das Vorliegen einer Helix angesehen. Sie stützen ihre

Überlegungen auf die Arbeiten von von Tinoco et al. über das Absorptionsverhalten helikaler Polymere [183]. Die Übergänge der beiden kurzwelligen Aggregatbanden um 532 und 495 nm sind zudem senkrecht zum Übergang der J-Bande polarisiert wie von Scheibe an strömenden Lösungen und von anderen Autoren mittels CD-Spektroskopie bewiesen werden konnte, was mit einer Helix vereinbar ist [83,86-88,183,185]. Eigene Messungen mittels Derivativspektroskopie konnten noch deutlicher als in [88] zeigen, daß die beiden intensivsten kurzwelligen Banden\* um etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$  voneinander separiert sind, was der gleichen fundamentalen Schwingungswellenzahl der Monomeren bzw. Dimeren entspricht. Stryer und Blout konnten durch Versetzen von PIC mit Polyglutaminsäure den Farbstoffmolekülen eine chirale Orientierung durch das Polymere aufprägen, wie die Autoren mittels CD-Spektroskopie zeigen konnten [185]. Für helikale Aggregate existieren in der Literatur zahlreiche Beispiele [186-189].

### 3.2.5 Aggregatgrößen

Angaben hinsichtlich der Aggregatgröße differieren in der älteren wie auch in der jüngeren Literatur stark. Von Scheibe wurde aufgrund von Fluoreszenzlöschexperimenten eine Aggregationszahl von 1000000 abgeschätzt [190]. Je nach Untersuchungsmethode ermittelte der gleiche Autor auch Werte von 3 [174] sowie 150 bis 500 [153]. Michelbacher [191] und Ecker [173] bestimmten Aggregatgrößen von 4 bzw. 40. Neuere Arbeiten liefern Werte von 2 bis 50000 [192,193]. Diese erheblichen Schwankungen lassen sich größtenteils auf die unterschiedlichen Meßmethoden zurückführen, die bei der Bestimmung der Aggregationszahlen verwendet wurden, zudem wurden Konzentrationseffekte selten berücksichtigt.

Im folgenden wird über zwei spektroskopische Methoden berichtet, Aggregatgrößen zu ermitteln. Ansatzpunkt für diese Aggregatgrößenbestimmungen ist eine Analogiebetrachtung zwischen dem klassischen Micellwachstum [194] und der Bildung von J-Aggregaten. In beiden Fällen stehen Monomere im Gleichgewicht mit aggregierten Spezies, so daß dieser Zusammenhang über ein MWG beschrieben werden kann.

$$K_J = c_J / c_M^N \quad (67),$$

wobei  $K_J$  die Gleichgewichtskonstante der J-Aggregation ist,  $c_J$  und  $c_M$  die Konzentrationen der J-Aggregate bzw. der Monomeren sind und  $N$  die Anzahl der Monomeren, die ein J-Aggregat aufbauen.

Die Konzentration der J-Aggregate ist der Extinktion proportional und kann somit durch diese ersetzt werden:

$$c_J = A_J / (\epsilon_J \cdot d) \quad (68),$$

---

\* Die dazwischenliegenden Banden konnten von Cooper durch Tieftemperaturspektren bei 77 K dem J-Aggregat zugeordnet werden. Bei derart tiefen Temperaturen ist bei einigen PIC-Halogeniden eine Aufspaltung der J-Bande beobachtet worden, die durch zwei Strukturisomere der J-Aggregate verursacht werden können [195,196].

dabei ist  $\epsilon_J$  der Extinktionskoeffizient der J-Aggregate und  $d$  die Schichtdicke.

Die mit der Aggregation verbundenen Volumen- und Enthalpieänderungen lassen sich über die entsprechenden van't Hoff-Gleichungen bestimmen:

$$[\partial \ln(K_J / \partial p)]_T = -\Delta V_J / (R \cdot T) + (1 - N) \cdot \kappa \quad (69),$$

bzw.

$$[\partial \ln(K_J / \partial T)]_p = \Delta H_J / (R \cdot T^2) \quad (70).$$

Unter der Annahme, daß  $N$  im auszuwertenden Druck- oder Temperaturbereich konstant ist, ebenso wie  $\ln(c_M)$  wegen  $c_M \gg c_J$  sowie  $\Delta V_J$  bzw.  $\Delta H_J$ , lassen sich die Gleichungen integrieren und man erhält:

$$\ln(K_J) \approx \ln(A_J / d) = [-\Delta V_J / (R \cdot T) + (1 - N) \cdot \kappa] \cdot p + \text{const.} = m_p \cdot p + \text{const.} \quad (71),$$

bzw.

$$\ln(K_J) \approx \ln(A_J / d) = (-\Delta H_J / R) \cdot (1 / T) + \text{const.} = m_T \cdot (1 / T) + \text{const.} \quad (72).$$

Der jeweilige Klammerausdruck  $m_p$  bzw.  $m_T$  auf der rechten Seite stellt die entsprechende Geradensteigung bei Auftragung von  $\ln(A_J/d)$  gegen  $p$  bzw.  $1/T$  dar (s. Abb. 79 bzw. 80). Aus diesem läßt sich indirekt über die Größen  $\Delta V_D$  bzw.  $\Delta H_D$  die mittlere Aggregationszahl bestimmen, wobei folgende Näherung erforderlich ist:

$$\Delta V_J = (N - 1) \cdot \Delta V_D \quad (73),$$

bzw.

$$\Delta H_J = (N - 1) \cdot \Delta H_D \quad (74).$$

Für die Aggregationszahlen ergibt sich:

$$N = 1 - m_p \cdot R \cdot T / (\Delta V_D + R \cdot T \cdot \kappa) \quad (75),$$

bzw.

$$N = 1 - m_T \cdot R / \Delta H_D \quad (76).$$



Die Abb. 79 und 80 zeigen, daß bei einer Auftragung der Meßdaten nach Gl. 71 und 72 ein linearer Bereich existiert, innerhalb dessen die gemachten Näherungen offensichtlich zulässig sind. Für die Auswertung wurde nur dieser Bereich herangezogen.

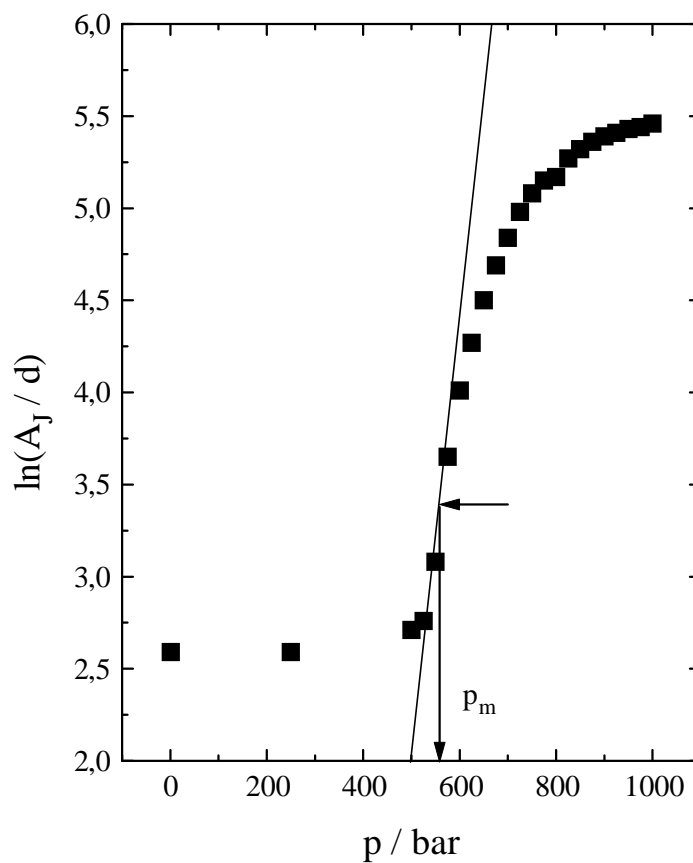


Abb. 79: van't Hoff-Auftragung für  $5.4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  PIC in Wasser zur Bestimmung von  $\Delta V_J$  ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (Zur Erklärung von  $P_m$  s. S. 96).

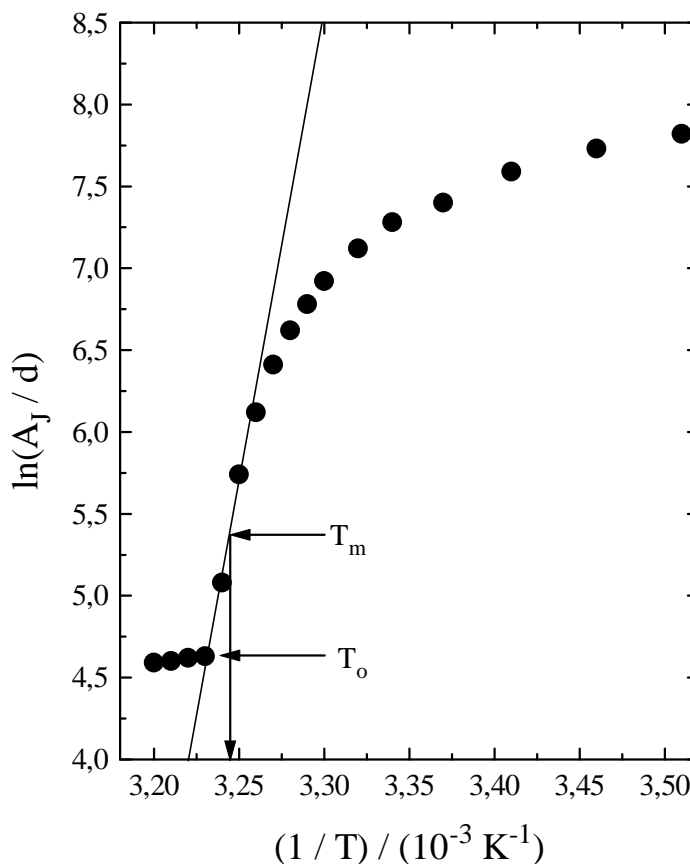


Abb 80: van't Hoff-Auftragung für  $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  PIC in Wasser zur Bestimmung von  $\Delta H_J$ . (Zur Erklärung von  $T_m$  und  $T_o$  s. S. 97).

Die auf diese Weise bestimmten Aggregatgrößen beziehen sich nur auf den Entstehungsbereich der J-Aggregate in einem noch nicht gelierten Zustand der Proben und müssen als Mittelwerte aufgefaßt werden, da eine monodisperse Größenverteilung äußerst unwahrscheinlich ist (vgl. 3.1.4.6 und 3.1.4.7).

Einige Autoren haben den Einwand erhoben, daß spektroskopisch bestimmte Aggregationszahlen nicht der physikalischen Aggregatlänge  $N_{\text{phys}}$  entsprechen, sondern vielmehr einer sog. Delokalisationslänge  $N_{\text{del}}$ . Diese stellt die Anzahl der Moleküle dar, über die sich ein Exziton, also die Anregungsenergie, hinwegbewegt. Von Horng und Quitevis [179] wurden PIC-Lösungen mit einem Polyelektrolyten, der Polyvinylsulfonsäure, versetzt und spektroskopiert. Es wurde ebenfalls eine J-Bande des adsorbierten PIC beobachtet. Über die Belegung des Polyelektrolyten konnte sehr genau die mittlere Aggregatgröße bestimmt werden. Desweiteren konnte aus photophysikalischen Parametern die Delokalisationslänge der Aggregate ermittelt werden und somit ein direkter Vergleich zwischen beiden Größen angestellt werden.

Der Vergleich zeigte, daß  $N_{\text{phys}} = 87$  zwar größer als  $N_{\text{del}} = 5$  ist, aber offensichtlich zur Entstehung der J-Bande im Fall von PIC relativ kleine Aggregationszahlen ausreichen. Eine

entsprechende Orientierung der Moleküle untereinander, wie z.B. durch den Polyelektrolyten vorgegeben, erscheint für das Auftreten der J-Bande viel entscheidender zu sein als die Länge. In Abb. 81 sind die aus der Druckvariation ermittelten Delokalisationslängen  $N_{\text{del}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Offensichtlich nimmt diese linear mit der Konzentration zu, was bezüglich der physikalischen Aggregatlänge zu erwarten wäre. Diese liegen mit etwa 20 bis 60 in einer Größenordnung, die auch für  $N_{\text{phys}}$  durchaus realistisch erscheint.

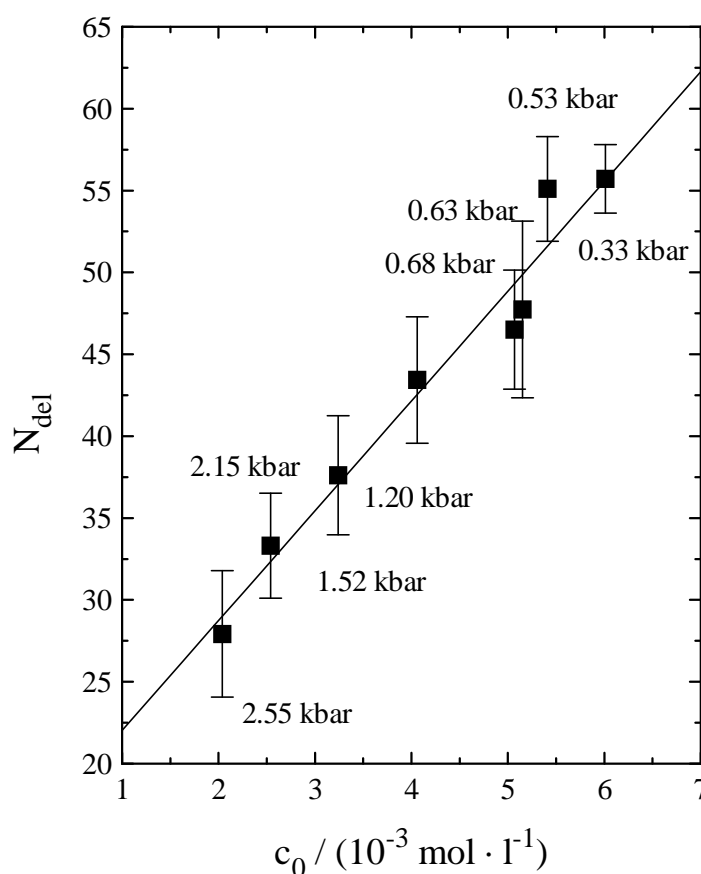


Abb. 81: Delokalisationslänge  $N_{\text{del}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration. (Die jeweiligen Drucke, bei denen  $N_{\text{del}}$  ermittelt wurde sind eingetragen).

Die aus der Temperaturvariation erhaltenen Delokalisationslängen sind in Abb. 82 dargestellt. Dort ist kein einfacher Trend zu erkennen, offensichtlich treten zwei entgegengesetzt wirkende Effekte auf. Bei niedrigen Temperaturen und Konzentrationen sind die Delokalisationslängen größer als bei höheren Temperaturen und Konzentrationen. Qualitativ ist dies verständlich, da höhere Temperaturen der Ordnung entgegen wirken. Tiefere Temperaturen reduzieren die Beweglichkeit bzw. das Vibrationsvermögen der Aggregate, so daß die Exzitonen über einen größeren Bereich delokalisieren können. Ungefähr oberhalb von  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  nimmt  $N_{\text{del}}$  mit steigender Konzentration und trotz höherer Temperaturen wieder zu.

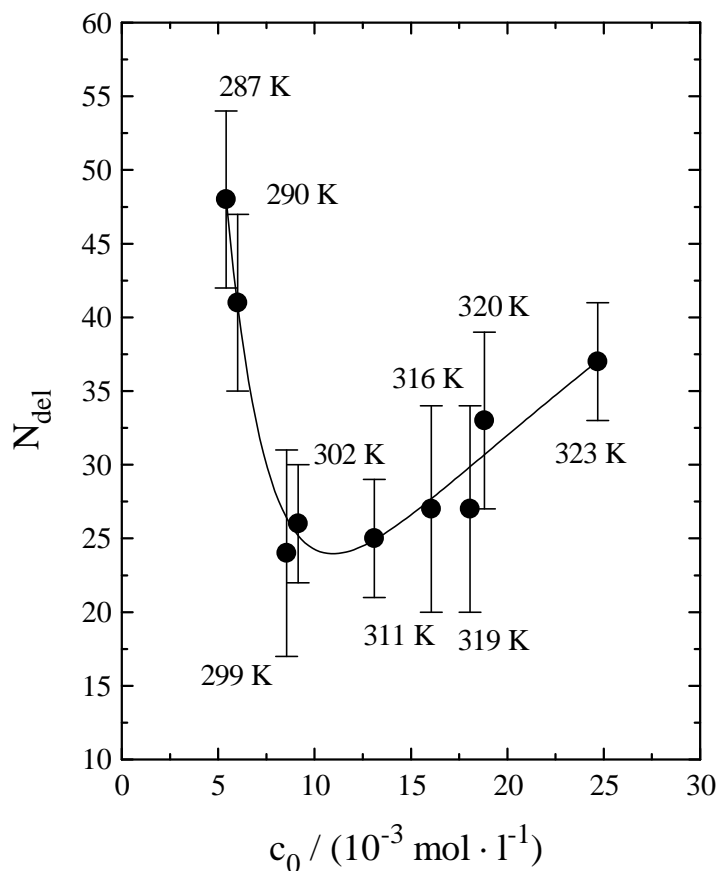


Abb. 82: Delokalisationslängen  $N_{\text{del}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration. (Die jeweiligen Temperaturen, bei denen  $N_{\text{del}}$  bestimmt wurde, sind eingetragen).

Die über Druck- bzw. Temperaturvariation untersuchten Konzentrationsbereiche decken den gesamten Entstehungsbereich der J-Aggregate ab und schließen einander an. Die gewonnenen Delokalisationslängen liegen in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung. Nach theoretischen Überlegungen Dinters sind für die Entstehung der J-Bande des PIC für eine Konzentration von  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  9 bzw. 20 Monomere pro Aggregat ausreichend [198,199].

Andere Autoren haben versucht, Aggregationszahlen aus der Halbwertsbreite entsprechender J-Banden für verschiedene Farbstoffe zu bestimmen und finden im allgemeinen sehr kleine Werte [124]. Für das PIC sollte deshalb eine Abschätzung der Aggregatgröße nach dieser Methode erfolgen, um eine Vergleichbarkeit mit den vorherigen Ergebnissen zu prüfen. Nach [17] hängt die Halbwertsbreite mit der Aggregatgröße folgendermaßen zusammen:

$$\Delta v_{1/2,J} = \Delta v_{1/2,M} / \sqrt{N} \quad (77),$$

wobei  $\Delta v_{1/2,J}$  die Halbwertsbreite der J-Bande,  $\Delta v_{1/2,M}$  die Halbwertsbreite des Monomeren ( $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $N$  die Zahl der Monomeren pro Aggregatgröße bedeuten. Ursprünglich ist

diese Gleichung für physikalische Aggregatlängen hergeleitet worden und findet auch heute noch in dieser Bedeutung Anwendung. Nach [17] sollte  $N$  jedoch besser als  $N_{\text{del}}$  interpretiert werden.

Da  $N$  von der Temperatur abhängig ist, wie in Abb. 82 gezeigt, sollte nach Gl. 77 auch eine Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite zu beobachten sein. Dies wurde exemplarisch für eine Konzentration untersucht, wie in Abb. 83 dargestellt.

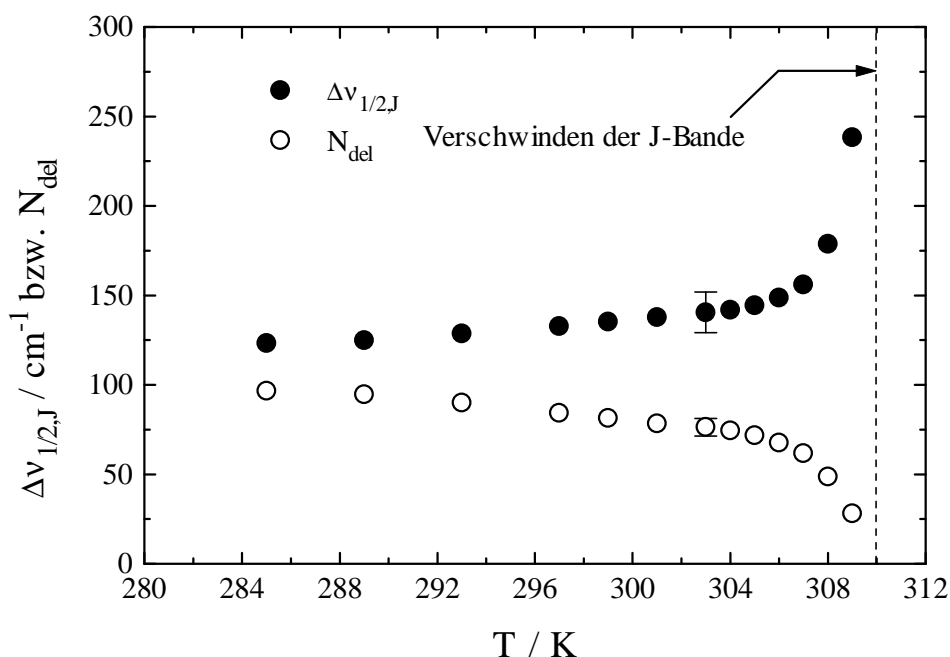


Abb. 83: Halbwertsbreite  $\Delta v_J$  in Abhängigkeit der Temperatur für  $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  PIC in Wasser.

Mit steigender Temperatur nimmt die Halbwertsbreite zunächst linear, später hyperbolisch zu. Berechnet man die Delokalisationslängen nach Gl. 77, dann erhält man für  $N_{\text{del}}$  praktisch die gleiche Größenordnung wie über das MWG. Beim Verschwinden der J-Bande bei 310 bzw. 311 K stimmen die beiden auf verschiedene Weise bestimmten Werte für  $N_{\text{del}}$  mit 23 bzw. 24 sogar quantitativ überein (vgl. Abb. 82). Andere Autoren geben für PIC Werte von 56 bis 100 für die Delokalisationslängen an, die über andere als in diesem Kapitel beschriebene Methoden bestimmt wurden [17,200-202].

Im Rahmen der Aggregationszahlbestimmung für das PIC konnten Zustandsdiagramme für das Auftreten bzw. Verschwinden der J-Bande in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration bzw. erstmalig auch in Abhängigkeit von Druck und Konzentration aufgenommen werden (s. Abb. 84 und 85). Dazu wurden für verschiedene Konzentrationen aus den Diagrammen, wie sie in den Abb. 79 und 80 exemplarisch für jeweils eine Konzentration dargestellt sind, die Drucke  $p_m$  bzw. die Temperaturen  $T_m$  als Mittelwerte aus den Druck- bzw. Temperaturintervallen der zur Auswertung verwendeten linearen Bereiche bestimmt.

Aus Abb. 84 entnimmt man, daß selbst bei Konzentrationen, bei denen bei Normaldruck noch keine J-Bande vorhanden ist, diese bei entsprechend hohem Druck erzeugt werden kann. Mit steigender Konzentration ist ein immer geringerer Druck erforderlich, um diese Bande zu erhalten. Die kleinen Fehlerbalken demonstrieren die gute Reproduzierbarkeit dieser mehrfach wiederholten Messungen. Nach den Ausführungen zu Anfang dieses Abschnitts, läßt sich dieses Diagramm im Sinne eines Strukturwechsels der Aggregate interpretieren. Die J-Aggregate sollten im Vergleich zu den H-Aggregaten eine kompaktere Bauweise besitzen, da ihre Bildung unter dem Einfluß des Druckes erzwungen werden kann, ihre Existenz unter Druck somit die stabilere ist. Die Erzeugung von J-Banden konnte zudem durch entsprechende Kompression von Langmuir-Blodgett-Filmen amphiphil modifizierter Cyaninfarbstoffe demonstriert werden [203,204].

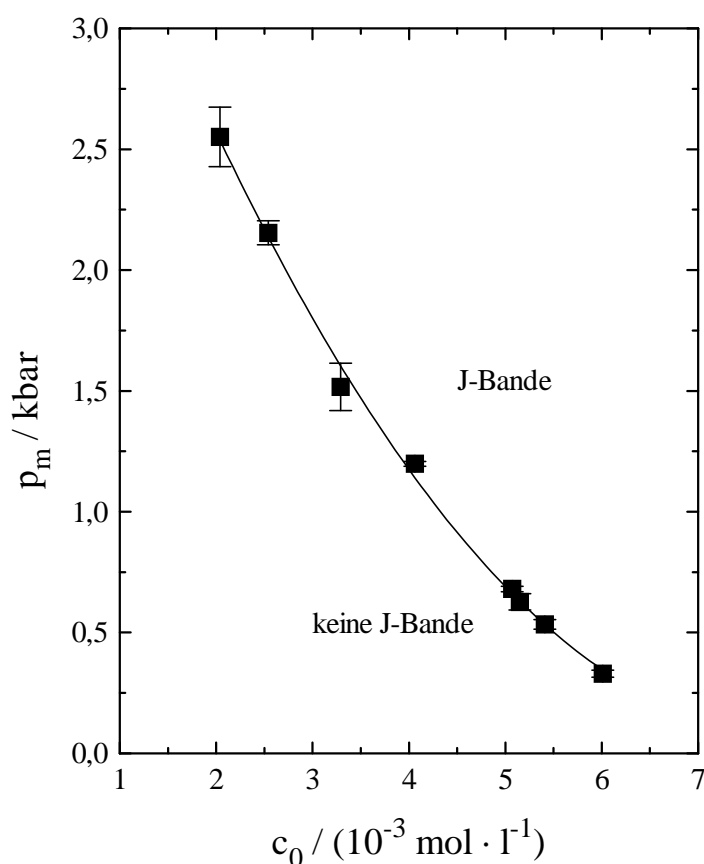


Abb. 84: Druck-Konzentrationsdiagramm der J-Bande wässriger PIC-Lösungen (gemessen mit Schraubküvette, vgl. 2.1.5) bei konstanter Temperatur (20 °C).

Wie in Abb. 85 dargestellt, erhält man ebenfalls ein Zustandsdiagramm für das Verschwinden bzw. Auftreten der J-Bande in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration.

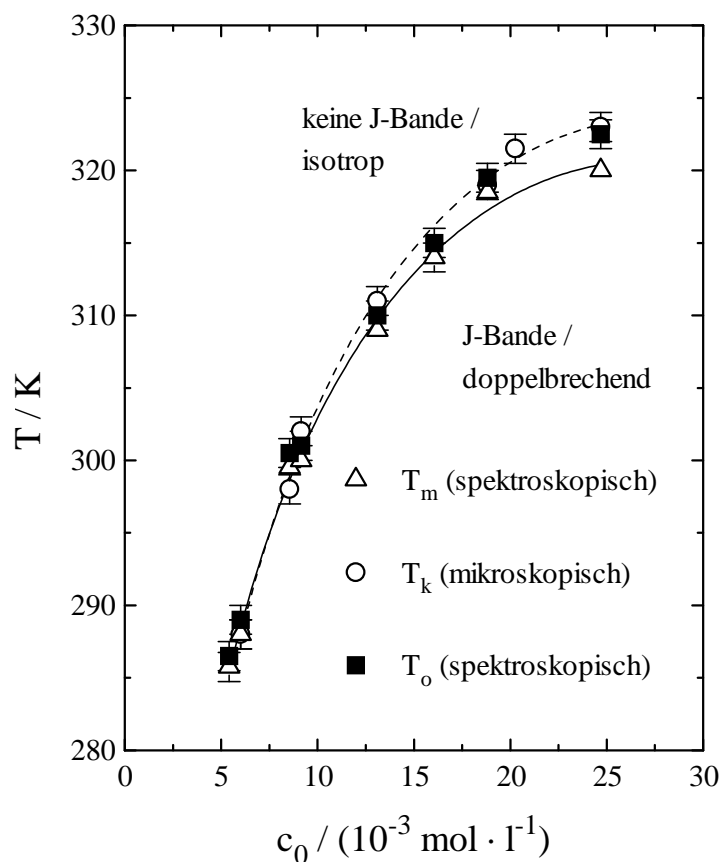


Abb. 85: Temperatur-Konzentrationsdiagramm der J-Bande für wässrige PIC-Lösungen bei konstantem Druck (1bar).

Nach Abb. 85 ist mit steigender Konzentration eine immer höhere Temperatur erforderlich, um die J-Bande zum Verschwinden zu bringen. Begleitende polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen, daß praktisch das Verschwinden der J-Bande mit dem Verschwinden der Doppelbrechung unter Berücksichtigung des Meßfehlers zusammenfällt. Die Temperatur, bei der die J-Bande praktisch verschwindet, ist mit  $T_o$  bezeichnet, sie entspricht der oberen Temperatur im ausgewerteten Intervall nach Abb. 80, während  $T_m$  der mittleren Temperatur dieses Intervalls entspricht.  $T_k$  ist die polarisationsmikroskopisch bestimmte Klärtemperatur.

### 3.2.6 Flüssigkristalline Eigenschaften

Im Zusammenhang mit dem Auftreten der J-Bande beim PIC wird auch ein starker Anstieg der Viskosität beobachtet [174]. Lösungen oberhalb  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  sind, wie bereits erwähnt, gelartig erstarrt. Zudem sind diese Lösungen doppelbrechend, wie die Beobachtungen mittels gekreuzter Polarisatoren zeigen. Es ist deshalb von einigen Autoren vermutet worden, daß die Gelierung des PIC als Flüssigkristallphasenbildung zu deuten ist [84,85]. Polarisations-

mikroskopische Untersuchungen solcher gelartigen Proben zeigen eine für nematische Phasen typische Schlierentextur\* [205].

Die Frage, ob es sich beim PIC um eine im thermodynamischen Sinn stabile nematische lyotrope Phase handelt, ist schwer zu beantworten und bislang auch noch nicht eindeutig geklärt worden. Die Ergebnisse der Polarisationsmikroskopie allein reichen als Entscheidungskriterium für das Auftreten einer lyotropen Phase nicht aus. Es gibt einige Beispiele für doppelbrechende Gele, die bislang nicht als flüssigkristallin im eigentlichen Sinne eingeordnet wurden [206,207]. Zudem ist eine störungsfreie Präparation der Proben im Fall des PIC nur schwer zu vermeiden, so daß eine beobachtete Schlierentextur auch immer eine Folge äußerer Einflüsse auf die Probe sein kann, die eine gewisse Orientierung der Probe verursachen. So läßt sich beispielsweise Gelatine unter dem Polarisationsmikroskop untersuchen und zeigt zunächst eine völlig isotrope Erscheinung. Schert man aber das Deckglas gegen die Probe, erhält man ebenfalls eine Schlierentextur, die aber hier eindeutig auf eine äußere Störung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind einige experimentelle Ergebnisse hinsichtlich flüssigkristallinen Verhaltens zusammengestellt, die aber auch keine eindeutige Zuordnung erlauben. Abb. 86 zeigt die unter Zuhilfenahme von Polarisationsfolien aufgenommenen Spektren von J-aggregiertem PIC. Hierzu wurde eine Probe zwischen die Glasplatten einer Schraubküvette (s. 2.2.3) gebracht und durch festes Verschrauben des Gehäusedeckels gesichert. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt eine solche Probe eine Schlierentextur. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erkennt man Domänen unterschiedlicher Ordnung. Die Probe läßt sich nun so in den Heiztisch (s. 2.2.2) einbauen, daß z.B. eine maximale Anzahl mehr oder weniger gleichgeordneter Domänen parallel zur Durchlaßrichtung eines Polarisators liegt, so daß bei gekreuzter Stellung der Polarisatoren die dazwischenliegende Probe maximale Helligkeit zeigt. Die Aggregate legen sich demnach bevorzugt parallel zur Glasoberfläche.

Abb. 86 demonstriert die Anisotropie geordneter Aggregate. Die Absorption der J-Bande ist fast um eine Extinktionseinheit intensiver bei parallel zur Domänenvorzugsrichtung polarisiertem Licht als bei dazu senkrechtem.

---

\* Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß auch  $S_C$ -Phasen, in denen die Moleküle bzw. Phasenbausteine in Schichten angeordnet vorliegen, Schlierentexturen ausbilden können [84,205].



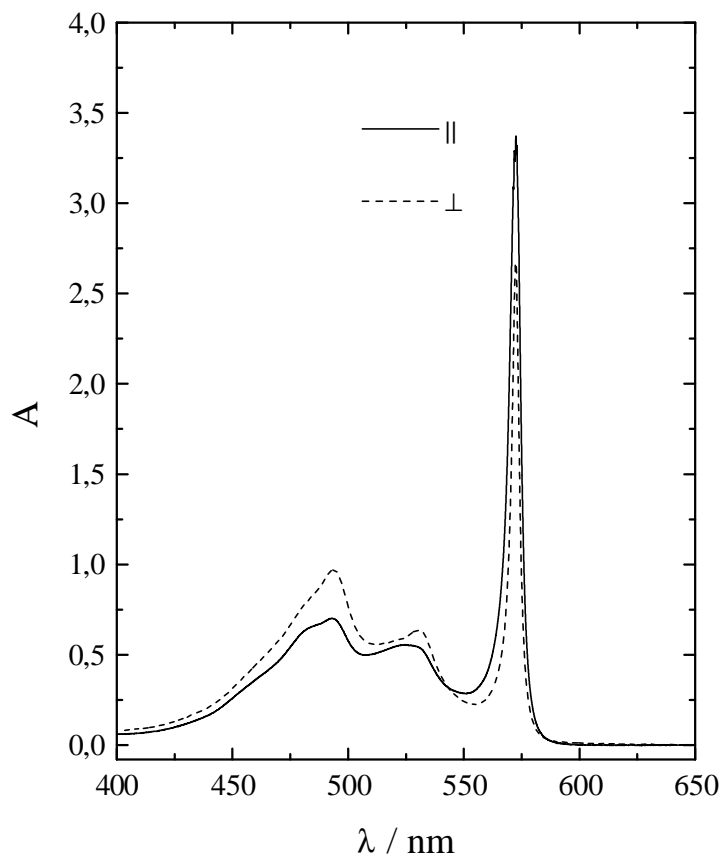


Abb. 86: Absorptionsspektren von  $13 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  PIC in Wasser mit polarisiertem Licht bei  $12 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Da das Übergangsdipolmoment der J-Bande in Längsrichtung der Aggregatachse liegt, sind die Aggregate innerhalb der Domänen parallel zueinander orientiert. Diese Domänen können somit aus lateral zusammengelagerten Aggregaten bestehen.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit des linearen Dichroismus der J-Bande bei  $573 \text{ nm}$ , der definiert ist als

$$\text{LD} = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (78),$$

wobei  $A_{\parallel}$  die Absorption parallel zur Domänenvorzugsrichtung und  $A_{\perp}$  die dazu senkrechte ist, so erhält man für eine ausgerichtete Probe einen Verlauf, wie in Abb. 87 dargestellt.

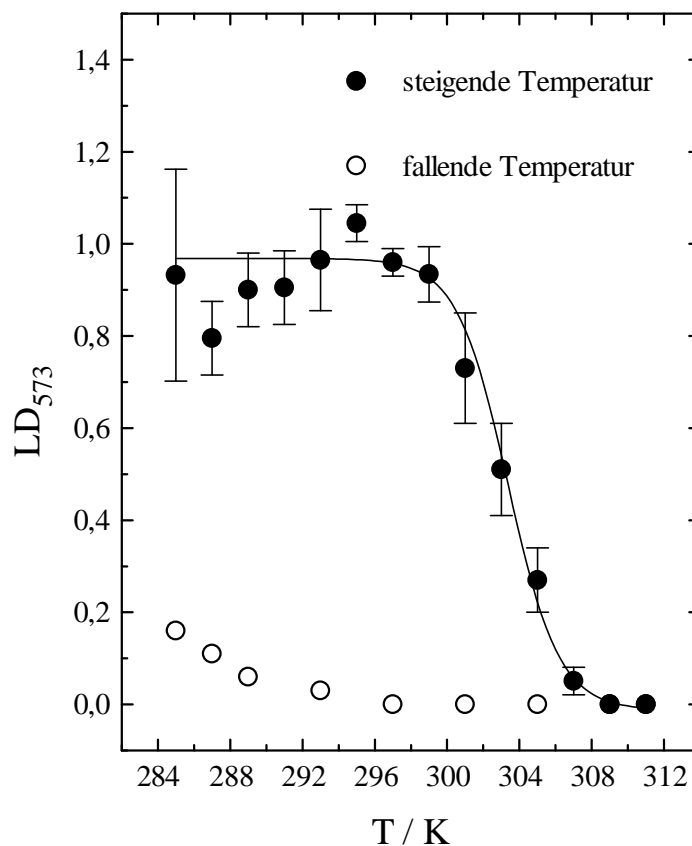


Abb. 87: Temperaturabhängigkeit des linearen Dichroismus der J-Bande bei 573 nm  $LD_{573}$  für  $13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  PIC in Wasser gemessen mit steigender und fallender Temperatur.

Beginnt man bei tieferen Temperaturen, dann bleibt der lineare Dichroismus über einen kleinen Temperaturbereich weitgehend erhalten, um dann bei höheren Temperaturen bei Annäherung an den isotropen Bereich zunehmend abzusinken. Ist die Probe bis in den isotropen Bereich aufgeheizt worden, dann ist die Ausgangsorientierung verloren gegangen und man beobachtet mit fallender Temperatur erst bei tieferen Temperaturen einen schwachen Anstieg des linearen Dichroismus.

Um die Existenz einer möglichen lyotropen nematischen Phase zu überprüfen, wurden für eine konzentrierte PIC-Lösung in  $D_2O$  für zwei verschiedene Temperaturen  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen, die in Abb. 88 in dargestellt sind.

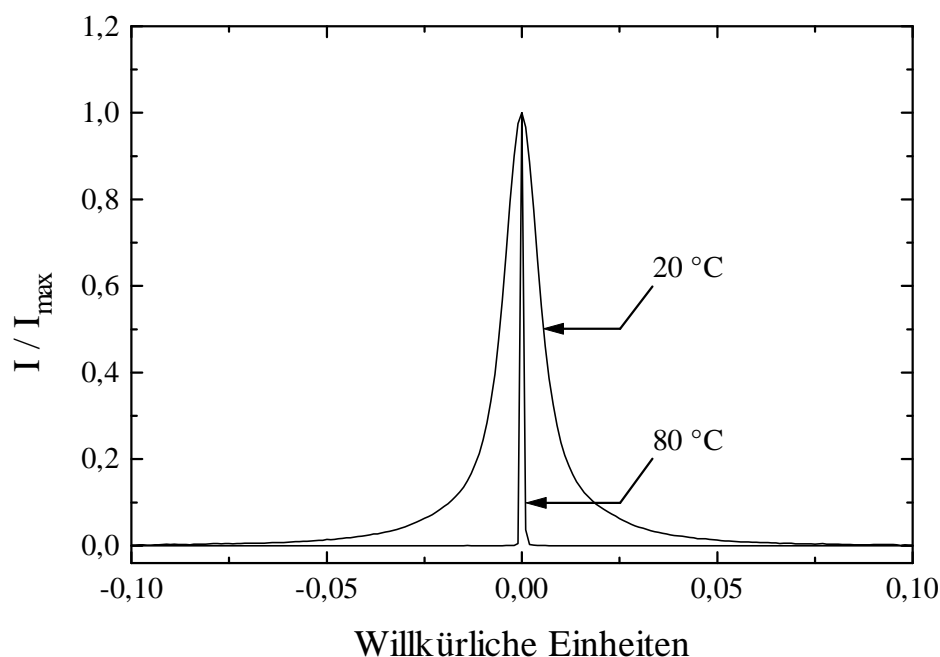


Abb. 88: Normierte  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren von  $30 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  PIC in  $\text{D}_2\text{O}$  bei zwei verschiedenen Temperaturen.

Obwohl die Konzentration der Probe in einem Bereich liegt, in dem nach Ansicht einiger Autoren eine flüssigkristalline Phase vorliegen soll [84,85], konnte keine für eine nematische lyotrope Phase zu erwartende Dublettaufspaltung beobachtet werden. Das Ausbleiben dieser Aufspaltung kann jedoch an der noch immer vergleichsweise geringen Konzentration der Farbstofflösung liegen, höher konzentrierte Lösungen lassen sich direkt nicht mehr herstellen. Erst wenn das Verhältnis von gebundenem zu freiem  $\text{D}_2\text{O}$  groß genug wird, (gebunden an geordnete Strukturen) wird eine Aufspaltung meßbar. Im Gegensatz zum PIC zeigen bereits niedriger konzentrierte Lösungen ( $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) des Cyaninfarbstoffs DYE A meßbare Aufspaltungen [89] der in smektischen Schichten angeordneten Aggregate.

Auffällig ist der Unterschied in den Halbwertsbreiten der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren. Bei 20 °C ist die Halbwertsbreite des Signals, das sehr gut durch ein Lorentzprofil angepaßt werden kann, etwa 10 mal so groß wie die bei 80 °C. Da die Probe bei der tieferen Temperatur gelartig erstarrt vorliegt, ist die Beweglichkeit der  $\text{D}_2\text{O}$  Moleküle erheblich stärker eingeschränkt als im isotropen Zustand bei 80 °C. Ein Vergleich mit einer 5%-igen Gelatine-Lösung zeigte ein qualitativ ähnliches Ergebnis.

Wie bereits erwähnt, zeigen gelierte Proben des PIC unter dem Polarisationsmikroskop Schlierentexturen, die im allgemeinen für nematische Phasen typisch sind. Liegt tatsächlich eine nematische Phase vor, so kann in dieser durch die Gegenwart chiraler Substanzen eine cholesterische Phase induziert werden. Aus diesem Grund, wurden die Chloridionen des PIC gegen Tartrat ausgetauscht, da eine direkte Zugabe dieses Salzes zu PIC-Lösungen immer zu einem mehr oder weniger schnellem Auskristallisieren der Substanz führte, wobei der

Gelzustand verloren ging. Zwischen den Texturen von gelierten PIC-Chlorid und PIC-Tartrat Proben war kein Unterschied feststellbar. Für eine cholesterische Phase wäre eine Streifen- oder Fingerprinttextur [67] zu erwarten gewesen, ihr Ausbleiben kann jedoch nicht als Beweis für die Nichtexistenz einer nematischen Phase gewertet werden.

In diesem Zusammenhang stellt sich eine weitere sehr grundsätzliche Frage, ob Farbstofflösungen, die bei entsprechenden Konzentrationen gelieren bzw. geordnete Strukturen zeigen, überhaupt als thermodynamisch im Gleichgewicht befindlich angesehen werden können, oder ob diese einem metasibilen Zustand entsprechen, der einer „verzögerten Kristallisation“ entspricht. Die für einige Azofarbstoffe gemachten Beobachtungen des Alterns von Lösungen [33,43] zielen in diese Richtung.

### 3.2.7 Abschließende Betrachtungen

Aufgrund der eigenen Messungen und zahlreicher Literaturbefunde erscheint folgendes Aggregationsverhalten des PIC sinnvoll und wahrscheinlich. In verdünnten Lösungen der Konzentration  $10^{-6}$  bis  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  existiert ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und H-Aggregaten, wobei die H-Aggregate aus Dimeren und Oligomeren gleicher Bauweise bestehen sollten. Oberhalb von  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , sollte für entsprechend lange H-Aggregate eine Umstrukturierung in J-Aggregate eintreten. Diese erfolgt kontinuierlich im Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Zwar wird als typische Konzentration für das Auftreten der J-Bande oftmals  $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  genannt, aber bei dieser Konzentration ist diese Bande bereits intensiv ausgebildet.

Die Daten, die für eine „Dimerisierung“ ermittelt wurden, sind wie im Fall des Acid Red 266 als mittlere Größen anzusehen, die auf eine Wechselwirkung der unmittelbaren Nachbarn zurückgehen. Im folgenden der Arbeit wird zwar am Begriff der Dimerisierung festgehalten, jedoch immer auf seine eigentliche Bedeutung aufmerksam gemacht.

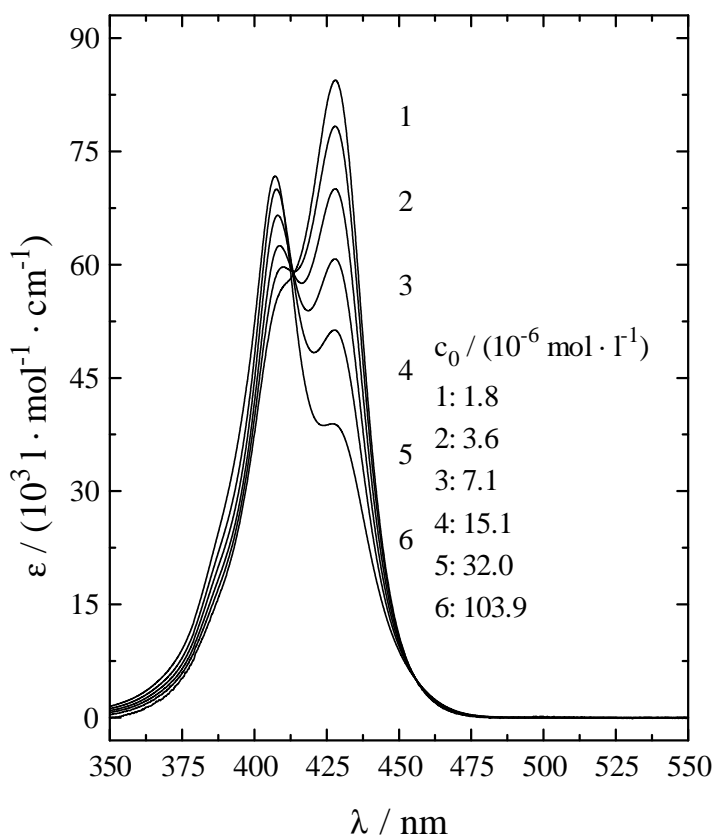
Wie viele experimentelle Befunde nahelegen, unter anderem auch das von Koch [208] untersuchte rheologische Verhalten konzentrierter PIC Lösungen, spricht für das eines transienten Netzwerks [209,210], wahrscheinlich aus stäbchenförmigen J-Aggregaten. Diese Stäbchen werden bei entsprechend niedrigen Konzentrationen vermutlich zunächst isoliert vorliegen, mit steigender Konzentration wahrscheinlich lateral aggregieren (vgl. 3.1.4.7) und darüber hinaus verzweigen, wie auch von Rehage [84] vorgeschlagen. So läßt sich der ausgeprägte Gelcharakter höher konzentrierter PIC-Lösungen erklären, ebenso das Auftreten von Texturen, die für flüssigkristalline Phasen typisch sind. Im Fall eines dreidimensionalen Netzwerks läßt sich gut verstehen, daß durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise durch Scherung, geordnete Bereiche entstehen, die auf einer erzwungenen Ausrichtung von Aggregaten beruhen und im polarisationsmikroskopischen Erscheinungsbild nicht von einer thermodynamisch stabilen Phase zu unterscheiden sind. Kürzlich wurde über die Ähnlichkeit eines unter dem Polarisationsmikroskop zu beobachtenden flüssigkristallinen Erscheinungsbildes fibrillärer Gelatine- und Kollagenproben berichtet [211]. Diese Ähnlichkeit allein beweist jedoch noch keine thermodynamische Stabilität.

Im gelierten Zustand des PIC sind im Fall einer ausgeprägten Lateralaggregation sehr große Aggregationszahlen zu erwarten, die in Größenordnungen von 1000 und darüber liegen können. In diesem Fall wird ein Unterschied zwischen  $N_{\text{phys}}$  und  $N_{\text{del}}$  maximal sein. Für geringer konzentrierte Lösungen, die noch nicht gelartig erstarrt sind, werden überwiegend isolierte Aggregate spektroskopisch erfaßt, so daß die Diskrepanz zwischen  $N_{\text{phys}}$  und  $N_{\text{del}}$  geringer wird. Im Entstehungsbereich der J-Bande könnten  $N_{\text{phys}}$  und  $N_{\text{del}}$  sogar gleich werden, so daß die eigenen spektroskopisch bestimmten Delokalisationslängen von 20 bis 60 auch durchaus als realistische Werte für die tatsächlichen Aggregatgrößen angesehen werden können.

### 3.3 Aggregationsverhalten von DYE A

#### 3.3.1 Verdünnte Lösungen

Die durch eine Konzentrationserhöhung bewirkte Spektralverschiebung von wässrigen Lösungen des Farbstoffs DYE A ist der des PIC analog. Im relativ niedrigen Konzentrationsbereich erscheint eine relativ zum Monomeren blauverschobene H-Bande, wie in Abb. 89 dargestellt.



**Abb. 89:** Absorptionsspektren wässriger Lösungen von DYE A für verschiedene Konzentrationen bei 20 °C.

Für DYE A lässt sich ebenso wie auf bereits zuvor beschriebene Weise eine Spektrenzerlegung vornehmen, die auf der Annahme eines Gleichgewichts zwischen zwei spektroskopisch unterscheidbaren Spezies beruht. Das Ergebnis einer solchen Zerlegung ist in Abb. 90 dargestellt, wobei  $\epsilon_M(\lambda)$  in Methanol gemessen, vorgegeben wurde, da in Wasser aufgrund zu starker Aggregation immer ein aggregierter Anteil zu erwarten war.  $\epsilon_{M,\max}$  wurde in diesem Lösungsmittel zu  $(94000 \pm 4000) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt.

Das Monomerspektrum lässt sich durch eine Summe symmetrischer Gaußbanden beschreiben:

$$\epsilon_M = \sum_{i=0}^3 \epsilon_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_i)^2 / \Delta\nu_{1/2,i}^2] \quad (79),$$

wobei  $\epsilon_M$  der Extinktionskoeffizient des Monomeren ist,  $\epsilon_i$  sind die Extinktionskoeffizienten der einzelnen Komponenten,  $\nu$  ist die Wellenzahl,  $\nu_i$  sind die Wellenzahlen der jeweiligen Schwingungsübergänge und  $\Delta\nu_{1/2,i} = 1200 \text{ cm}^{-1}$  ist die Halbwertsbreite, die für alle Übergänge als gleich angenommen wurde. Die Wellenzahlen der Schwingungsübergänge können über die fundamentale Schwingungswellenzahl  $\Delta\nu_{\text{vib}}$  ausgedrückt werden:

$$\nu_i = \nu_0 + i \cdot \Delta\nu_{\text{vib}} = 23364 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1200 \text{ cm}^{-1} \quad (80).$$

$\nu_0$  ist der langwelligste Übergang, der hierbei wahrscheinlich auch dem 0,0-Übergang entspricht, was für viele Cyaninfarbstoffe charakteristisch ist [115].

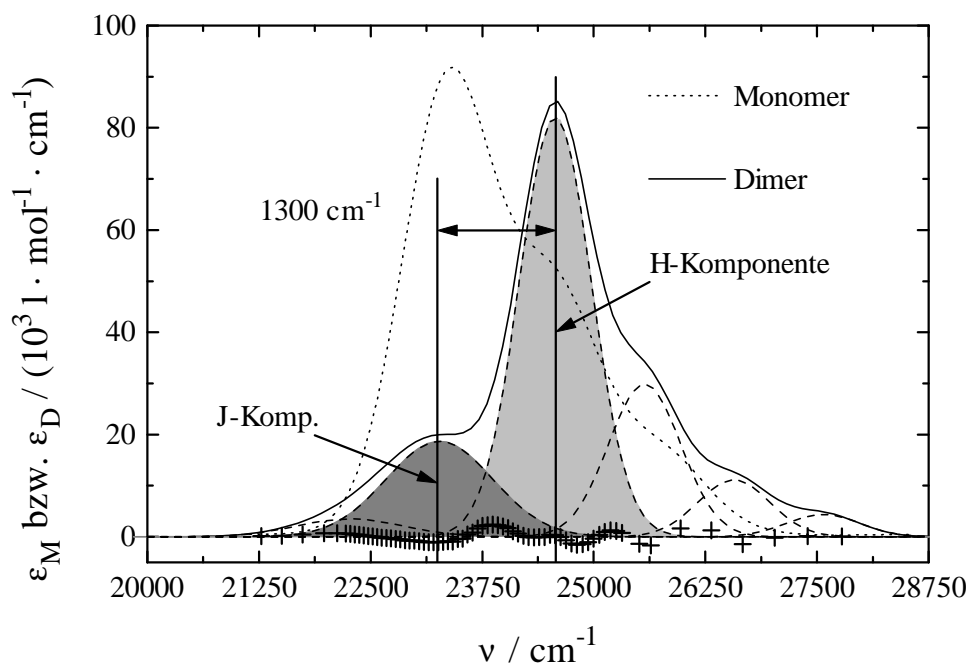


Abb. 90: Absorptionsspektren der Monomeren (.....) nach Gl. 79 bzw. 80 und der Dimeren (—) nach Gl. 81-83 für DYE A in Wasser bei 20 °C. (----) Einzelkomponenten der Dimeren. (+) Differenz zwischen dem nach Gl. 20 erhaltenen und nach Gl. 81-83 angepasstem Dimerenspektrum. Der Abstand der beiden fett eingezeichneten vertikalen Linien entspricht der Dimerenaufspaltung.

Wie beim PIC findet man zwei isosbestische Punkte (s. Abb. 89 und 90). Diese liegen um 22100 und 25500  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 452 und 392 nm. Im Gegensatz zum PIC besitzt das Dimerenspektrum im Absorptionsgebiet der Monomeren um 23400  $\text{cm}^{-1}$  eine ausgeprägte Schulter, die weiter aufgetrennt werden kann. Das gesamte Spektrum läßt sich aus einer Summe symmetrischer Gaußbanden zusammensetzen, deren Bandenschwerpunkte um 1000  $\text{cm}^{-1}$  voneinander separiert sind. Das Spektrum teilt sich in einen lang- und kurzwelligeren Teil, die um 1300  $\text{cm}^{-1}$ , der Dimerenaufspaltung getrennt sind (s. vertikale Linien, Abb. 90). Diese ist nur halb so groß wie die des PIC (2100  $\text{cm}^{-1}$ , vgl. 3.2.3), weshalb hierbei sehr wahrscheinlich der Fall mittlerer vibronischer Kopplung in Bezug auf die intermolekulare Wechselwirkung vorliegt. Unter Vorbehalt lassen sich im Rahmen der Exzitonentheorie (starke Kopplung) einige Parameter wie Interplanarabstand und Twistwinkel abschätzen, wie für andere Systeme (z. B. Rhodamin B) gleichen Kopplungstyps durchgeführt wurde [125]. In diesem Fall lieferten die einfache Exzitonentheorie als auch eine präzisere Methode nach Fulton et al. [212,213] vergleichbare Ergebnisse, was die Wechselwirkungsenergie betrifft [152].

Das Dimerenspektrum läßt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\varepsilon_D = \sum_{i=0}^1 \varepsilon_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_i)^2 / \Delta v_{1/2,i}^2] + \sum_{j=0}^3 \varepsilon_j \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (v - v_j)^2 / \Delta v_{1/2,j}^2] \quad (81),$$

wobei  $\varepsilon_D$  der Extinktionskoeffizient der Dimeren ist,  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  die jeweiligen Extinktionskoeffizienten des langwelligen (i) bzw. kurzwelligen (j) Teils des Spektrums darstellen,  $v$  die Wellenzahl,  $v_i$  und  $v_j$  die jeweiligen Bandenschwerpunkte,  $\Delta v_{1/2,i} = 1400 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta v_{1/2,j} = 950 \text{ cm}^{-1}$  die jeweiligen Halbwertsbreiten und  $\Delta v_{\text{vib}}$  die fundamentale Schwingungswellenzahl bedeuten.

$$v_i = v_J + i \cdot \Delta v_{\text{vib}} = 22270 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1000 \text{ cm}^{-1} \quad (82),$$

bzw.

$$v_j = v_H + j \cdot \Delta v_{\text{vib}} = 24570 \text{ cm}^{-1} + j \cdot 1000 \text{ cm}^{-1} \quad (83).$$

Aus dem Verhältnis der Oszillatorstärken können Twistwinkel und Interplanarabstand berechnet werden. Diese Ergebnisse sind in Tab. 17 zusammengefaßt.

Tabelle 17: Spektroskopische Daten für DYE A in Wasser (20 °C).

Substanz	$f_H$	$f_J$	$\Delta v_{H,J} / \text{cm}^{-1}$	$\beta / ^\circ$	R / nm
DYE A	0.359	0.120	1300	60	0.71



Der relativ große Twistwinkel ist schwer mit dem bisherigen Strukturvorschlag von Tiddy zu vereinen (vgl. Abb. 11 auf S. 8). Eine Anordnung der Moleküle in Form von Fischgrätenaggregaten (vgl. Abb. 14 auf S. 11), erscheint aufgrund der spektroskopischen Befunde wahrscheinlicher. Die Existenz einer smektischen Phase für DYE A [89] ist ebenfalls mit beiden Alternativmodellen als Phasenbausteinen denkbar. Ein zu großer Winkel könnte möglicherweise auch durch die Anwendung der einfachen Exzitonentheorie bedingt werden, allerdings sprechen die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Druckuntersuchungen eher für einen großen Winkel.

In Analogie zum PIC tritt ebenfalls im kurzwelligen Teil des Dimerenspektrums gegenüber dem Monomerspektrum eine Bandenverschmälerung ein, wie die Halbwertsbreiten belegen (s. S. 105).

Die mit der Dimerisierung verbundenen Größen wie z.B. Enthalpie- und Volumenänderung können unter der Annahme eines MWG aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt werden. Die entsprechenden van't Hoff-Auftragungen sind in den Abb. 91 und 92 dargestellt.

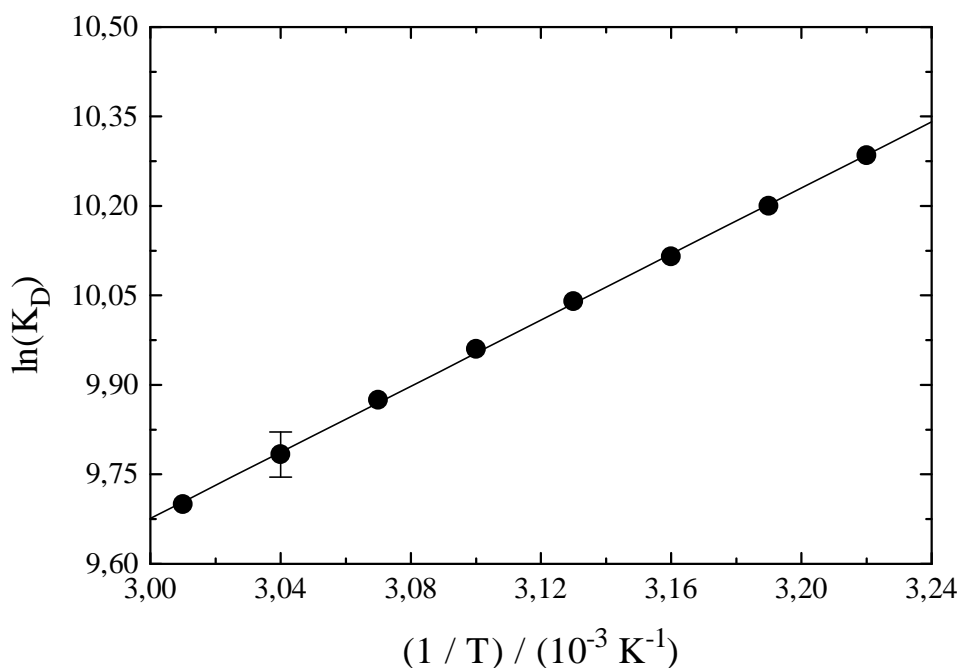


Abb. 91: van't Hoff-Auftragung für DYE A in Wasser zur Bestimmung der Enthalpieänderung der Dimerisierung.

Die Enthalpieänderung der Dimerisierung ist mit  $-(23.50 \pm 0.50) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  im Rahmen des Meßfehlers genau so groß wie die des PIC  $-(22.40 \pm 0.90) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur und Größe ist zu erwarten, daß die  $\pi$ ,  $\pi$ -Wechselwirkungen, die den Hauptbeitrag zur Enthalpieänderung leisten, ebenfalls von gleicher Größe sind.

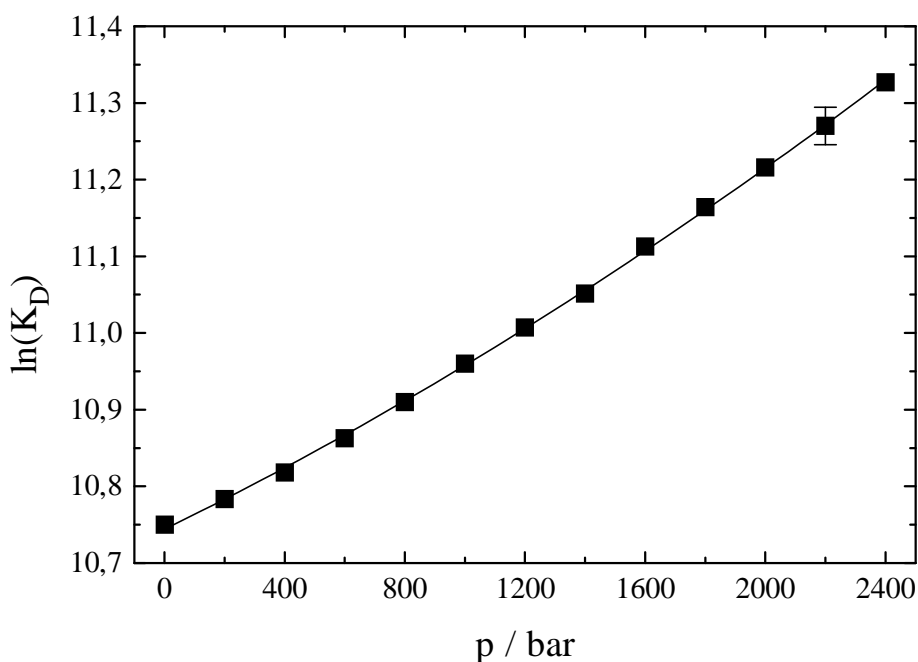


Abb. 92: van't Hoff-Auftragung für DYE A in Wasser zur Bestimmung der Volumenänderung bei der Dimerisierung bei 20 °C (gemessen mit PTFE-Stempelküvette, vgl. 2.1.4).

Wie man Abb. 92 entnimmt, ist ebenso wie beim PIC der Verlauf der Meßwerte für  $\ln(K_D)$  als Funktion des Druckes gekrümmt. Deshalb muß, wie in 3.2.2 beschrieben, die mit der Dimerisierung verbundene Volumenänderung nach Gl. 65 berechnet werden. Diese ergibt für DYE A bei 1 bar  $-(5.80 \pm 0.20) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und ist kleiner als die des PIC, aber ebenfalls negativ, wie zu erwarten war. Wendet man die gleichen Überlegungen wie beim PIC in Bezug auf die Überlappungsfläche im Dimersandwich nach Gl. 66 an, so erhält man einen Wert von  $2.60 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  bei einem als konstant angenommenen Interplanarabstand von 0.34 nm. In Übereinstimmung mit einer gegenüber dem PIC kleineren Überlappungsfläche ist der im Vergleich zum PIC größere Twistwinkel von 60 ° (Bei Parallelorientierung der Moleküle ist der Twistwinkel null und die Überlappungsfläche maximal).

Zur besseren Übersicht sind die für die Dimerisierung ermittelten Daten in Tab. 18 zusammengestellt.

Tabelle 18: Thermodynamische Daten und Volumenänderung der Dimerisierung von DYE A.

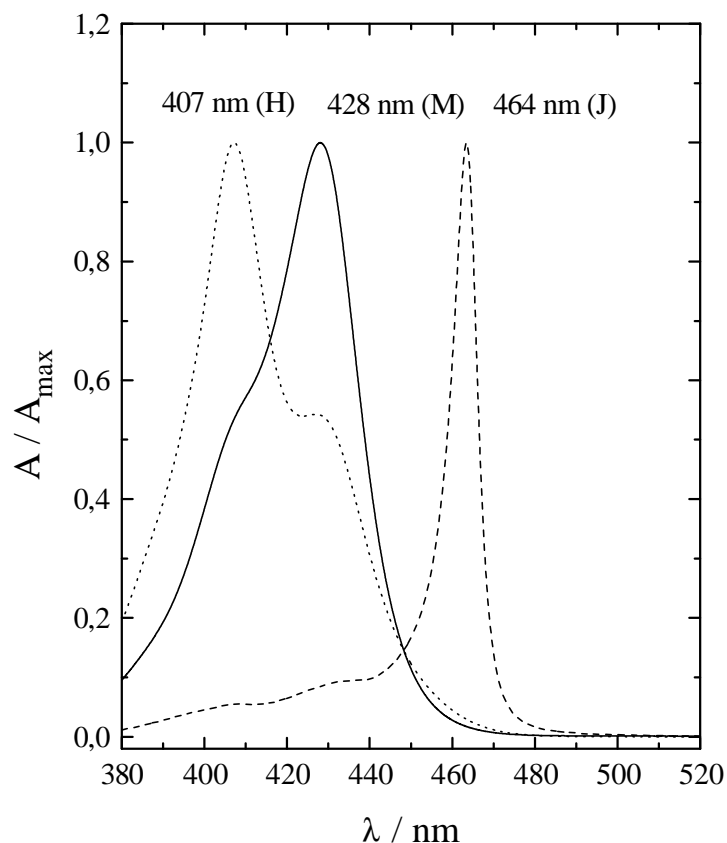
Substanz	$\Delta H_D /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_D /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_D /$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta V_D /$ (cm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> )
DYE A	$-23.50 \pm 0.50$	$-26.30 \pm 0.30$	$-9.60 \pm 2.80$	$-5.80 \pm 0.20$

Die in Tab. 18 aufgelisteten Daten liegen in vergleichbarer Größenordnung wie die des PIC, mit Ausnahme der Entropieänderung. Diese ist für DYE A viel weniger negativ. Der wesentliche Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich in den Sulfopropylgruppen zu suchen, die

im Gegensatz zu den Ethylgruppen des PIC Ladungen tragen (vgl. Abb. 30 und 32 auf S. 29). Dadurch kann DYE A verstärkt Wassermoleküle in seiner Hydrathülle binden. Bei einer Aggregation wird offensichtlich ein Teil dieser Wassermoleküle freigesetzt, so daß die damit verbundene positive Entropieänderung die negative der eigentlichen Farbstoffaggregation abschwächt. Auch wenn aufgrund der eigenen Messungen kein direkter Nachweis für das Vorliegen höherer Aggregate als Dimerer erbracht werden kann, erscheint es im Rahmen der bisherigen Diskussion wahrscheinlicher, daß Dimere ebenfalls nicht von höheren Oligomeren gleicher Bauweise unterschieden werden können.

### 3.3.2 Konzentriertere Lösungen

Der Übergang von den H- zu den J-Aggregaten wird sehr wahrscheinlich ähnlich wie im Fall des PIC durch eine Umstrukturierung erfolgen. DYE A zeigt ebenfalls in einem weiten Konzentrationsbereich ( $\sim 10^{-6}$  bis  $\sim 10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup>) ein für H-Aggregate, bei höheren Konzentrationen ein für J-Aggregate typisches Spektrum, wie in Abb. 93 dargestellt.



**Abb. 93:** Normierte Absorptionsspektren von DYE A in Wasser für verschiedene Konzentrationen. (—) Monomere,  $10^{-6}$  mol·l<sup>-1</sup> (20 °C), (····) H-Aggregate,  $10^{-4}$  mol·l<sup>-1</sup> (20 °C), (----) J-Aggregate,  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup> (12 °C). (Die jeweiligen Wellenlängen maximaler Absorption sowie die zugehörigen Bandenbezeichnungen sind im Diagramm eingetragen).

Gegenüber den übrigen kurzwelligen Absorptionen, die vermutlich Monomeren, H-Aggregaten und dem J-Aggregat zuzuordnen sind, dominiert bei entsprechend hohen Konzentrationen die J-Bande. Da die Reproduzierbarkeit der Intensität der J-Bande im Fall von DYE A in Abhängigkeit von Druck bzw. Temperatur im Gegensatz zum PIC nicht gewährleistet war, blieben weitere Untersuchungen auf eine Bestimmung der Delokalisationslängen aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der J-Bande nach Gl. 77 beschränkt.

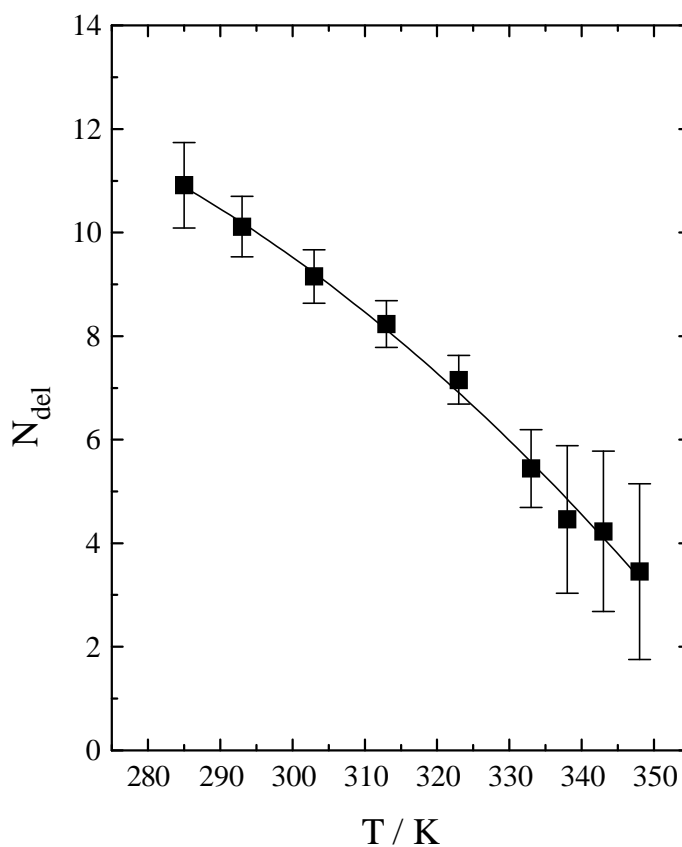


Abb. 94: Delokalisationslänge  $N_{\text{del}}$  für DYE A in J-aggregierter Form in Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur ( $c_0 = 7.20 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der J-Bande des DYE A bestimmten Delokalisationslängen sind im Gegensatz zum PIC mit Werten zwischen 3 und 11 kleiner, was mit der größeren Halbwertsbreite der J-Bande ( $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ ) dieses Farbstoffs in Zusammenhang steht. Die Konzentration der untersuchten Lösung liegt schon im flüssig-kristallinen Bereich, so daß die physikalischen Aggregatgrößen hierbei wesentlich größer als die Delokalisationslängen sein sollten.

Die bisherigen Untersuchungen der Cyaninfarbstoffe konzentrierten sich auf das Aggregationsverhalten, wobei die im Rahmen der Hochdruckexperimente beobachteten Wellenlängenverschiebungen in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

## 3.4 Spektralverschiebungen der Cyaninfarbstoffe unter Druck

### 3.4.1 Problemstellung

Bislang existieren nur wenige Arbeiten über die Druckabhängigkeit der Absorptionswellenzahl von J-Banden aggregierter Cyaninfarbstoffe. In diesen wurde eine lineare Abhängigkeit der Absorptionswellenzahl vom Druck beschrieben [214,215]. Für die in dieser Arbeit untersuchten Cyaninfarbstoffe sollte deshalb ebenfalls eine Untersuchung hinsichtlich der Charakteristik der Wellenzahlverschiebungen erfolgen.

Ferner wurde von Chan und Lindrum [214] für Cyaninfarbstoffe eine Methode vorgeschlagen, die dipolare Kopplungskonstante  $J$  (vgl. S. 12) mit Hilfe von Druckexperimenten zu bestimmen. Die Bedeutung dieser Größe liegt darin, daß sie Aussagen über die Breite des Exzitonenbandes\* von J-Banden zuläßt, das Ausmaß der Wechselwirkung zwischen den Molekülen beschreibt sowie Abschätzungen der Delokalisationslänge  $N_{del}$  der Exzitonen ermöglicht [202]. Zur Erinnerung sei nochmals die Gleichung für  $J$  angegeben (vgl. S. 12):

$$J = (M^2 / R^3) \cdot [1 - 3 \cdot \cos^2(\alpha)] \quad (1).$$

$M$  ist das Übergangsdipolmoment,  $R$  der Interplanarabstand und  $\alpha$  der Versetzungswinkel.

Nach [214] basiert die Methode auf dem Effekt, daß die Wellenzahl der J-Bande unter dem Einfluß des Druckes eine Rotverschiebung zeigt, die mit einer Abstandsverringern der Moleküle innerhalb der Aggregate in Zusammenhang gebracht wird über Gl. 84:

$$d\Delta\nu / dp = 2.4 \cdot \kappa \cdot J \quad (84).$$

wobei  $d\Delta\nu/dp$  dem Druckkoeffizienten und  $\kappa$  der Kompressibilität des Lösungsmittels entsprechen. Unter  $\Delta\nu$  versteht man die Differenz zwischen der Wellenzahl des Absorptionsmaximums bei Normaldruck  $\nu_0$  und derjenigen bei einem beliebigen Druck  $p$ , die mit  $\nu$  bezeichnet ist:

$$\Delta\nu(p) = \nu_0 - \nu(p) \quad (85).$$

Da diese Methode jedoch keinen Lösungsmittelbeitrag zur beobachteten Rotverschiebung berücksichtigt und aus Gründen, die später (in 3.4.6) noch eingehend diskutiert werden, fragwürdig erscheint, soll in den folgenden Abschnitten eine Diskussion der eigenen Untersuchungen an Cyaninfarbstoffen im Vergleich mit den Ergebnissen von Chan und Lindrum [214] sowie von Spitz und Dähne [215] erfolgen.

Für die Untersuchungen standen vier verschiedene Cyaninfarbstoffe zur Verfügung. Diese wurden einmal in Ethylenglykol als Lösungsmittel untersucht, um das Verhalten der Mono-

---

\* Die Breite des Exzitonenbandes beträgt  $4.2 \cdot J$  [202].

meren zu beobachten. Zur Charakterisierung des Druckverhaltens der J-Banden der aggregierten Farbstoffe wurde Wasser als Lösungsmittel gewählt.

Zunächst soll ein kurzer Überblick über theoretische Ansätze zur Beschreibung von Spektralverschiebungen sowie deren Druckabhängigkeit angegeben werden.

### 3.4.2 Theoretische Ansätze zur Wellenzahlverschiebung

Nach Bayliss wird die Wechselwirkung zwischen Absorber- und Lösungsmittelmolekülen, die nur auf Dispersionswechselwirkungen beschränkt bleiben, über den Brechungsindex des Lösungsmittels erfaßt [216].

$$-\Delta\nu \propto f_M / a^3 \cdot (n^2 - 1) / (2n^2 + 1) \quad (86).$$

Hierbei befinden sich die als punktförmig angenommenen Absorberdipole in einem als kugelförmig angenommenen Hohlraumvolumen  $a^3$  der sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle.  $f_M$  ist die Oszillatorstärke der Monomeren. Da dieses Volumen vom Druck beeinflusst wird, ausgedrückt über Gl. 87:

$$1 / a^3 \propto \rho \quad (87),$$

folgt nach [217,218]:

$$-\Delta\nu \propto f_M \cdot (\rho / \rho_0) \cdot [(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)] \quad (88).$$

Um von der Einheit der Dichte unabhängig zu sein, wird der dimensionslose Ausdruck  $\rho/\rho_0$  verwendet. Das in Gl. 88 angegebene Produkt aus relativer Dichte und Baylissparameter  $f(n) = (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  wird mit  $F(n)$  abgekürzt:

$$F(n) = \rho / \rho_0 \cdot (n^2 - 1) / (2n^2 + 1) \quad (89).$$

Die Druckabhängigkeit der Absorptionswellenzahl wird somit über die Dichte und den Brechungsindex des Mediums berücksichtigt. Gl. 88 ist Grundlage der Auswertung der im folgenden beschriebenen Ergebnisse. Um die eigenen Resultate mit denen in [214] sowie in [215] vergleichen zu können, wurden die druckinduzierten Wellenzahlverschiebungen zusätzlich über einen Ansatz nach G. 90 mittels linearer Regression bestimmt:

$$-\Delta\nu = a + b \cdot p \quad (90),$$

wobei  $a$  und  $b$  empirische Konstanten sind.

Gl. 88 ist streng genommen nur gültig für unpolare Absorber in unpolaren Lösungsmitteln. Von West et al. [219] konnte gezeigt werden, daß für viele Cyaninfarbstoffe eine Beziehung

wie Gl. 86 offensichtlich allgemeine Gültigkeit besitzt. Die Tatsache, daß bei diesen Farbstoffen der 0,0-Übergang am intensivsten ausgeprägt ist und im Fall einer Fluoreszenzfähigkeit nur eine geringe Stokes-Verschiebung beobachtet wird, zeigt, daß zwischen Grund- und angeregtem Zustand nur ein geringer Unterschied des Dipolmoments besteht. Demnach sind Effekte, die auf einer Umgruppierung der Solvathülle während der elektronischen Anregung beruhen, nur von untergeordneter Bedeutung. Gl. 88 bietet den Vorteil der Einfachheit unter Berücksichtigung der wesentlichen physikalischen Einflußgrößen, die für die beobachteten Spektralverschiebungen verantwortlich sind.

### 3.4.3 Druckabhängigkeit der Brechungsindizes

Da Lösungsmiteleinflüsse auf die druckinduzierten Spektralverschiebungen berücksichtigt werden sollten, waren die Druckabhängigkeiten der Brechungsindizes für beide Lösungsmittel von Interesse. Die Werte für Wasser liegen tabelliert vor, die für Ethylenglykol hingegen nicht, können aber nach Gibson und Loeffler über eine semiempirische Beziehung vom Typ einer Tait-Gleichung berechnet werden [220]:

$$-\Delta V / V_0 = 1 - \rho_0 / \rho = C \cdot \log[(B + p) / (B + p_0)] \quad (92).$$

wobei  $\Delta V/V_0$  die relative Volumenänderung ist,  $\rho$  die Dichte und  $p$  der Druck. Sämtliche Größen mit Index 0 beziehen sich auf Normaldruck.  $B$  und  $C$  sind Konstanten,  $B = 2.544$  kbar und  $C = 0.21763$  für  $T = 25$  °C.

Nach Lorentz-Lorenz gilt für viele Lösungsmittel [221,222]:

$$(n^2 - 1) / (n^2 + 2) = k \cdot \rho \quad (93),$$

wobei  $n$  der Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Die Konstante  $k$  wurde ermittelt zu  $0.23163 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Somit kann der Brechungsindex für Ethylenglykol über die Dichte als Funktion des Druckes berechnet werden.



### 3.4.4 Ergebnisse

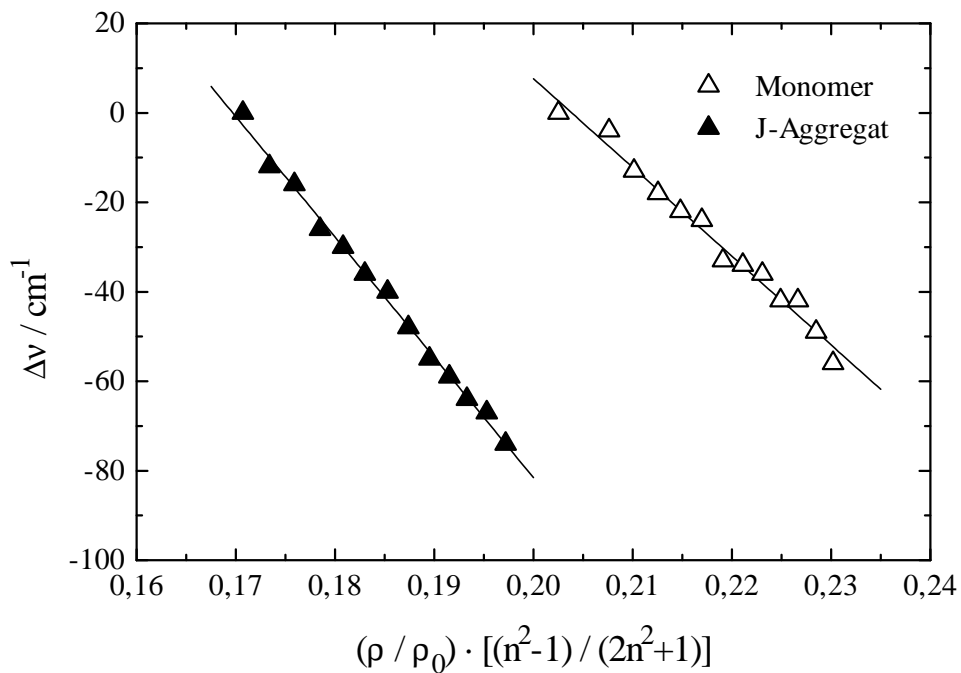


Abb. 95: Druckinduzierte Rotverschiebung  $\Delta\nu$  der Wellenzahlen der J-Aggregate in Wasser und der Monomeren in Ethylenglykol in Abhängigkeit vom dichteabhängigen Baylissparameter am Beispiel des Cyaninfarbstoffs DYE A bei 20 °C.

Eine Auftragung der entsprechenden druckinduzierten Wellenzahlverschiebung  $\Delta\nu$  über dem Druck  $p$  ergibt ebenfalls eine lineare Abhängigkeit im untersuchten Druckbereich (s. Abb. 96).

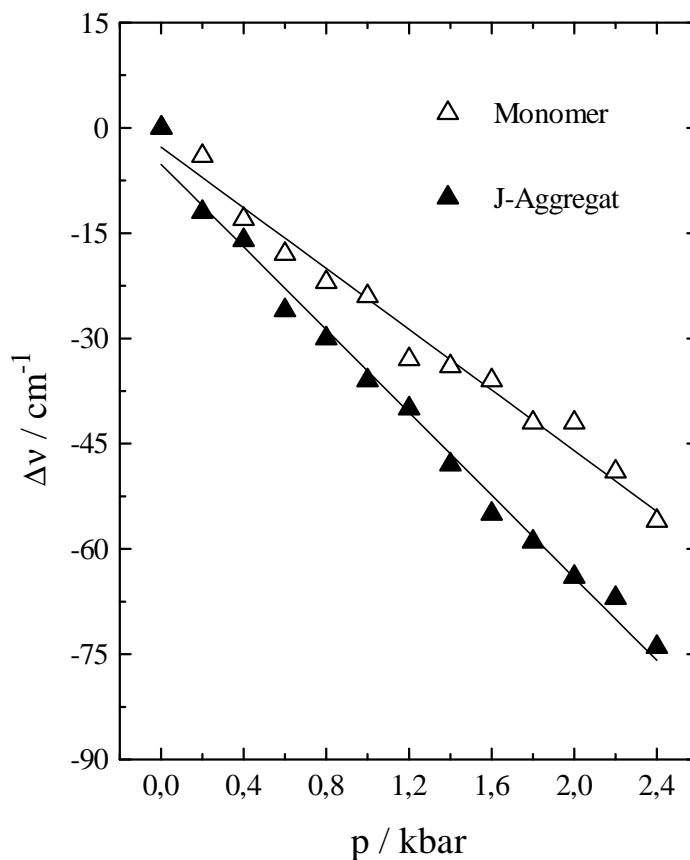


Abb. 96: Druckinduzierte Rotverschiebung  $\Delta v$  der Wellenzahlen der J-Aggregate in Wasser und der Monomeren in Ethylenglykol in Abhängigkeit des Druckes am Beispiel des DYE A bei 20 °C.

In Tab. 19 sind die Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$  sowie  $d\Delta v/dF(n)$  der untersuchten Cyaninfarbstoffe zusammengestellt.

Tabelle 19: Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$  und  $d\Delta v/dF(n)$  monomerer und J-aggregierter Cyaninfarbstoffe.

Substanz	$-[d\Delta v / dF(n)] / \text{cm}^{-1}$ Monomer	$-[d\Delta v / dF(n)] / \text{cm}^{-1}$ J-Aggregat	$-(d\Delta v / dp) / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$ Monomer	$-(d\Delta v / dp) / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$ J-Aggregat
PIC	$2144 \pm 139$	$2655 \pm 44$	$23.77 \pm 0.79$	$29.18 \pm 0.28$
DYE A	$1984 \pm 80$	$2691 \pm 55$	$21.62 \pm 0.94$	$29.45 \pm 0.91$
DYE D	$1809 \pm 74$	$2834 \pm 61$	$19.83 \pm 0.59$	$31.16 \pm 0.42$
DYE C	$2125 \pm 73$	$3109 \pm 57$	$23.24 \pm 0.69$	$34.10 \pm 0.78$

Nach Tab. 19 fallen die Rotverschiebungen der Aggregate größer als die der Monomeren aus. Um hierfür eine Erklärung zu finden, wird im folgenden versucht, Zusammenhänge zwischen der dipolaren Kopplungskonstante sowie der Oszillatorstärke und dem jeweiligen Druckkoeffizienten bzw.  $d\Delta\nu/dF(n)$  zu prüfen. Hierzu müssen die dipolaren Kopplungskonstanten bekannt sein. Diese lassen sich näherungsweise aus den bei Normaldruck gemessenen Absorptionsspektren bestimmen [223]:

$$\nu_J = \nu_M + 2 \cdot J \cdot \cos[\pi / (N + 1)] \quad (93),$$

wobei  $\nu_J$  und  $\nu_M$  die Wellenzahlen maximaler Absorption der J-Aggregate bzw. der Monomeren sind. N ist die Anzahl der Monomeren pro Aggregat. Für  $N \gg 1$  wird aus Gl. 93:

$$\nu_J \approx \nu_M + 2 \cdot J \quad (94).$$

Die auf diese Weise bestimmte Kopplungskonstante enthält noch einen Lösungsmittelbeitrag, der jedoch unbekannt ist. Um diesen Unterschied zur reinen dipolaren Kopplungskonstante J hervorzuheben, wird die nach Gl. 94 bestimmte Kopplungskonstante im folgenden als  $\Delta E_{M,J}/2$  bezeichnet.

Desweiteren wurden die Oszillatorstärken der Monomeren  $f_M$  ermittelt über:

$$f_M = 4.32 \cdot 10^{-9} \cdot \int \epsilon(\nu) \cdot d\nu \quad (95).$$

Diese sind zusammen mit den dipolaren Kopplungskonstanten in Tab. 20 aufgelistet.

Tabelle 20: Kopplungskonstanten  $\Delta E_{M,J}/2$ , Oszillatorstärken  $f_M$ , Druckkoeffizienten  $d\Delta\nu/dp$  und  $d\Delta\nu/dF(n)$  für die untersuchten Cyaninfarbstoffe.

Substanz	$-(\Delta E_{M,J} / 2) /$ $\text{cm}^{-1}$	$f_M$	$-(d\Delta\nu / dp) /$ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$	$-[d\Delta\nu / dF(n)] /$ $\text{cm}^{-1}$
PIC	834	0.75	$23.77 \pm 0.79$	$2655 \pm 44$
DYE A	883	0.81	$21.62 \pm 0.94$	$2691 \pm 55$
DYE D	1056	0.80	$19.83 \pm 0.59$	$2834 \pm 61$
DYE C	1308	0.97	$23.24 \pm 0.69$	$3109 \pm 57$

Nach Tab. 20 findet man folgenden Trend:

- Je größer die Oszillatorstärke (Ausnahme DYE D) bzw. je größer die dipolare Kopplungskonstante, desto größer ist der jeweilige Druckkoeffizient.

Die Zusammenhänge zwischen der dipolaren Kopplungskonstante und den Druckkoeffizienten sind in der folgenden Abb. 97 veranschaulicht.

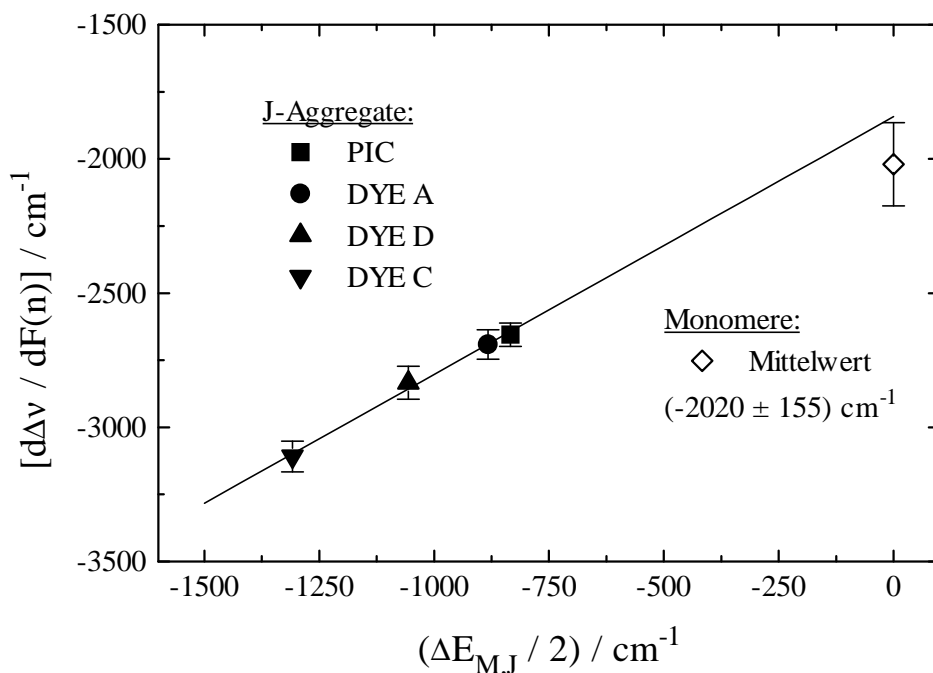


Abb. 97:  $d\Delta\nu/dF(n)$  der J-Aggregate in Wasser in Abhängigkeit von der dipolaren Kopplungskonstante  $\Delta E_{J,M}/2$  und Mittelwert für  $d\Delta\nu/dF(n)$  der Monomeren in Ethylenglykol.

Wie man Abb. 97 entnimmt, zeigen die  $d\Delta\nu/dF(n)$ -Werte der J-Aggregate einen Zusammenhang mit der dipolaren Kopplungskonstanten. Die Extrapolation der den Verlauf dieser Werte beschreibenden Gerade (Abb. 97) auf  $\Delta E_{M,J}/2 = 0$  ergibt fast den Mittelwert  $(2020 \pm 155) \text{cm}^{-1}$  der  $d\Delta\nu/dF(n)$ -Werte der Monomeren. Eine Kopplungskonstante von null entspricht dem Grenzfall nicht miteinander wechselwirkender Moleküle, wie nach Gl. 1 für sehr große Abstände zu erwarten ist.

Für die Oszillatorstärken erhält man ebenfalls eine direkte Proportionalität zwischen  $d\Delta\nu/dF(n)$  und  $f_M$ , jedoch nur im Fall der J-Aggregate (vgl. Tab. 20).

1.) Das Übergangsdipolmoment ist mit der Oszillatorstärke verknüpft:

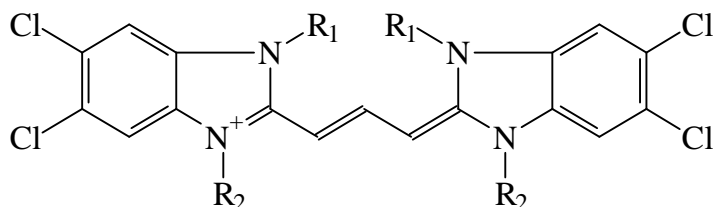
$$M^2 \propto f_M \quad (96).$$

Die Definitionsgleichung der dipolaren Kopplungskonstante (Gl. 1) beinhaltet das Quadrat des Übergangsdipolmoments der Monomeren und ist somit direkt proportional zur Oszillatorstärke der Monomeren.

2.) Nach Bayliss ist die Wellenzahlverschiebung für intensive Übergänge ( $f > 0.1$ ) der Oszillatorstärke direkt proportional:

$$-\Delta v \propto f_M \quad (97).$$

### 3.4.5 Vergleich mit den Ergebnissen von Dähne und Spitz



**Abb. 98:** Strukturformeln des TDBC (1) und einiger Derivate (2), (3), (4). (1):  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = (CH_2)_4SO_3^-$ , (2):  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = (CH_2)_3COO^-$ , (3):  $R_1 = C_4H_9$ ,  $R_2 = (CH_2)_3COO^-$ , (4):  $R_1 = C_8H_{17}$ ,  $R_2 = (CH_2)_3COO^-$ .

Dähne und Spitz untersuchten die TDBC-Derivate in einem wesentlich größeren Druckbereich (0.001 bis 50 kbar) als in dieser Arbeit und fanden für die monomeren Farbstoffe ein anderes Druckverhalten der Wellenzahlverschiebung als für die aggregierten. Während die Monomeren bis etwa 15 kbar eine lineare Rotverschiebung mit dem Druck zeigen, die für alle von ihnen untersuchten Farbstoffe im Rahmen der Meßgenauigkeit als gleich angegeben wird, in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, liefern die aggregierten verschieden große. Die Unterschiede in den Rotverschiebungen führen sie auf eine unterschiedliche Aggregatstruktur zurück. Demnach sollen zylinderförmige Aggregate eine größere Druckempfindlichkeit besitzen als lineare oder Mauerwerk-Aggregate (vgl. Tab. 21). Diese Begründung kann aufgrund der eigenen Untersuchungen nicht bestätigt werden, da bei den eigenen Farbstoffen bereits innerhalb eines Strukturtyps (Mauerwerkaggregate bei DYE A, C, D) größere Unterschiede auftreten, wie man Tab. 20 entnehmen kann.

Tabelle 21: Kopplungskonstanten  $\Delta E_{M,J}/2^*$  und Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$  für monomere und aggregierte Formen des TDBC einiger Derivate nach [215].

Substanz	Strukturtyp	$-(\Delta E_{M,J} / 2) /$ $cm^{-1}$	$-(d\Delta v / dp) /$ $(cm^{-1} \cdot kbar^{-1})$ Monomer	$-(d\Delta v / dp) /$ $(cm^{-1} \cdot kbar^{-1})$ Aggregat
1 = TDBC	Mauerwerk	1079	11	12.2
2	Mauerwerk	1194	11	18.1
3	Zylinder	1061	11	29.0
4	Zylinder	1333	11	29.0

\* Die Werte für  $\Delta E_{M,J}/2$  wurden ebenfalls aus Absorptionsspektren bei Normaldruck bestimmt.

Wie aus Tabelle 21 ersichtlich, besteht bei den TDBC-Derivaten kein Zusammenhang zwischen  $\Delta E_{M,J}/2$  und dem Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$ . Die Druckkoeffizienten sind jedoch von vergleichbarer Größe wie die der eigenen Messungen.

### 3.4.6 Vergleich mit den Daten nach Chan und Lindrum

Tabelle 22: Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$  für die aggregierten Farbstoffe PIC und TDBC nach [214]:

Substanz	$-(d\Delta v / dp) / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$	Druckbereich / kbar
PIC	$20 \pm 2$	0.001 - 40
TDBC	10	0.001 - 40

Von Chan und Lindrum wurde, wie bereits in 3.4.1 erwähnt, vorgeschlagen, die dipolare Kopplungskonstante  $J$  aus den Druckkoeffizienten über Gl. 84 zu ermitteln.

Die Anwendung dieser Gleichung setzt zum einen voraus, daß die Kompressibilität des Aggregats gleich der Kompressibilität des Lösungsmittels ist, was sicherlich nicht zulässig ist, da das Aggregat eher als Festkörper einzuordnen ist. Zum anderen wird  $\kappa$  als druckunabhängig angesehen. Das ist für Lösungsmittel wie Glyzerin, Ethylenglykol oder Wasser nicht der Fall, wie Abb. 99 verdeutlicht.

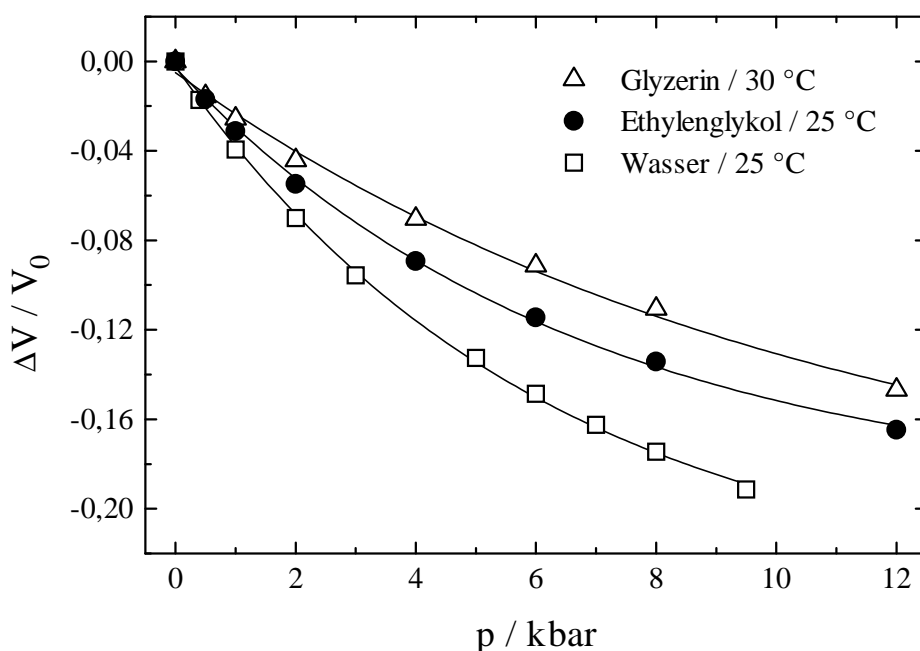


Abb. 99: Relative Volumenänderung  $\Delta V/V_0$  in Abhängigkeit vom Druck für drei verschiedene Flüssigkeiten. Daten für Glyzerin und Wasser nach [224], für Ethylenglykol nach [220].

Chan und Lindrum bestimmten die Kompressibilität ihres Lösungsmittelgemisches (Ethylenglykol/Wasser = 1:1) experimentell aus der Verformung des Dichtungsringes ihrer Diamant-

Amboßzelle und erhielten so einen linearen Verlauf für  $\Delta V/V$  mit dem Druck, woraus sie eine Kompressibilität von  $8.2 \cdot 10^{-3} \text{ kbar}^{-1}$  über Gl. 98

$$\Delta V / V = - \kappa \cdot \Delta p \quad (98).$$

ermittelten. Mit dieser erhielten sie dann für die dipolare Kopplungskonstante des TDBC einen Wert von  $510 \text{ cm}^{-1}$ . Diesen verglichen sie mit dem Literaturwert des PIC, der mit  $630 \text{ cm}^{-1}$  angegeben wurde [154]. Wendet man jedoch ihre Bestimmungsmethode für J auf das PIC an, welches in deren Arbeit zwar untersucht aber nicht diskutiert wurde, erhält man  $1020 \text{ cm}^{-1}$ , einen Wert, der um fast 50 % vom Literaturwert abweicht. Bestimmt man die Kopplungskonstante für TDBC und PIC näherungsweise wie zuvor beschrieben aus den Absorptionsspektren bei Normaldruck (vgl. Tab. 21), so erhält man Werte von 1079 bzw.  $834 \text{ cm}^{-1}$ .

Diese weichen ebenfalls deutlich von den nach Chan und Lindrum bestimmten ab. Deren Methode zur Ermittlung von J aus Messungen unter Druck weist demnach sehr wahrscheinlich einen systematischen Fehler auf, der sicherlich auch in der fragwürdigen Bestimmung der Kompressibilität liegt. Dähne und Spitz konnten für das TDBC mit  $J = 508 \text{ cm}^{-1}$  zwar Chan und Lindrum bestätigen, jedoch haben auch sie auf die gleiche fragwürdige Weise die Kompressibilität bestimmt [215].

Vergleicht man die Druckkoeffizienten  $d\Delta v/dp$  für PIC, die von Chan und Lindrum über einen sehr großen Druckbereich bestimmt wurden, mit dem in dieser Arbeit für niedrigere Drucke erhaltenen, so ist auffällig, daß der eigene Wert um etwa 45 % größer ist. Das kann zum einen auf unterschiedliche Meßgenauigkeiten der Apparaturen zurückgeführt werden. Die Genauigkeit in der Bestimmung des Druckes wird bei Chan und Lindrum mit  $\pm 0.3 \text{ kbar}$  angegeben (Amboßapparat), während bei den eigenen Messungen der maximale Fehler in der Druckbestimmung (Bourdon-Manometer) bei  $\pm 0.005 \text{ kbar}$  liegt. Zudem ist eine leichte Krümmung im Verlauf der Rotverschiebung mit dem Druck denkbar. Bei nur relativ wenigen Meßwerten in einem sehr großen Druckbereich wie bei Chan und Lindrum kann eine Linearität vorgetäuscht werden. Da die Krümmung mit steigendem Druck vermutlich immer geringer wird, ähnlich wie die Kompressibilitäten vieler Substanzen, wird als Mittelwert über den gesamten Druckbereich immer ein kleinerer Druckkoeffizient erhalten als in einem kleineren Druckintervall bis 2.4 kbar wie es bei den eigenen Messungen der Fall ist.

Nach Chan und Lindrum wird die Rotverschiebung allein auf eine Abstandsänderung der Farbstoffmoleküle untereinander innerhalb der Aggregate zurückgeführt, wobei Lösungsmiteleinflüsse zwar erwähnt, aber nicht berücksichtigt werden. Erst in einer späteren Arbeit ist von Chan und Hallock ein Lösungsmittelbeitrag eingehender diskutiert worden [225]. Im Vergleich zu den Messungen von Chan und Lindrum sollte höherer Druck auch die Wechselwirkung zwischen Farbstoff- und Lösungsmittelmolekülen verstärken und somit ebenfalls einen Beitrag zur Rotverschiebung leisten. Bei Drucken unterhalb von 3 kbar ist eine Abstandsverringerng der Moleküle innerhalb der Aggregate sicherlich von untergeordneter

Bedeutung. Oberhalb von 10 kbar wird sich sehr wahrscheinlich die interplanare Abstandsverringerng auf die Rotverschiebung bemerkbar machen.

### 3.4.7 Zusammenfassende Bemerkungen

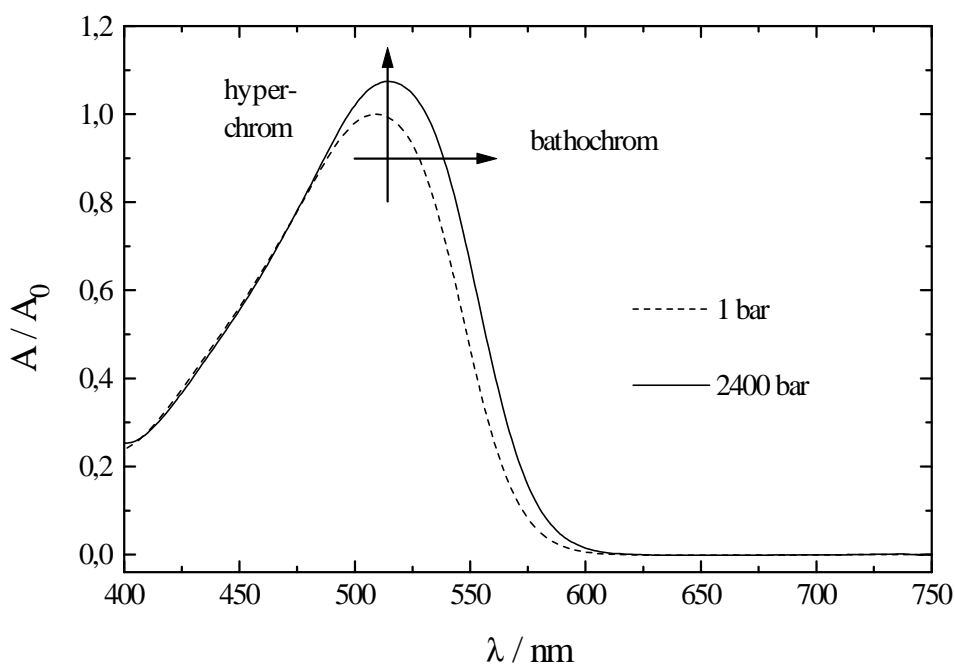
- Für die in dieser Arbeit untersuchten Cyaninfarbstoffe wurde versucht ein Lösungsmiteleinfluß auf die druckinduzierte Rotverschiebung des Absorptionsmaximums durch einen modifizierten Ansatz nach Bayliss (Gl. 88) zu berücksichtigen. Nach diesem sollte die Größe der beobachteten Rotverschiebung für Monomere und J-Aggregate der Oszillatorstärke proportional sein. Dieses Verhalten wurde nur für die J-Aggregate gefunden.
- Trotz verschiedenen Molekülbaus sind die Druckkoeffizienten nach Gl. 90 der monomeren Farbstoffe praktisch gleich. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Ergebnissen in [214] sowie in [215] überein.
- Zwischen den Größen  $d\Delta\nu/dp$  bzw.  $d\Delta\nu/dF(n)$  und der dipolaren Kopplungskonstante  $\Delta E_{M,J}/2$  wurde ein linearer Zusammenhang nur für die J-aggregierten Farbstoffe gefunden. Demzufolge scheint die dipolare Kopplungskonstante einen entscheidenden Einfluß auf die Größe der Rotverschiebung zu nehmen. Allerdings wurde ein solcher Zusammenhang nur für die vier in dieser Arbeit untersuchten Cyaninfarbstoffe gefunden.
- Die nach Gl. 90 bestimmten Druckkoeffizienten, sowohl für Monomere als auch für J-Aggregate, liegen in vergleichbarer Größenordnung wie die in [214] und in [215] bestimmten, d.h. zwischen  $20$  bzw.  $30 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{kbar}^{-1}$  für Monomere bzw. J-Aggregate.
- Unterschiede in den Aggregatstrukturen als Erklärung für die verschieden großen Druckkoeffizienten der J-aggregierten Farbstoffe, wie in [215] diskutiert, konnten für die eigenen Messungen nicht bestätigt werden.
- Eine Bestimmung der Kopplungskonstante aus der Messung der druckinduzierten Rotverschiebung von J-Banden, wie in [214] und in [215] vorgeschlagen, erscheint aufgrund der Ergebnisse und Diskussion des Abschnitts 3.4.6 nicht gerechtfertigt.



## 3.5 Spektralverschiebungen der Azofarbstoffe unter Druck

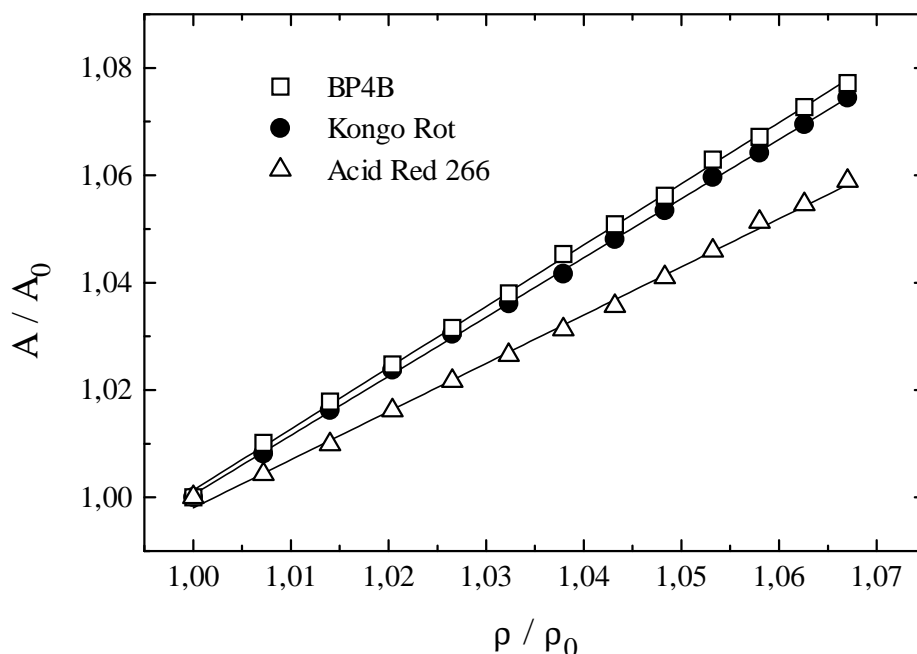
### 3.5.1 Untersuchungen in Ethylenglykol

Da das spektroskopische Verhalten der drei untersuchten Azofarbstoffe (Acid Red 266, BP4B und Kongo Rot) sehr ähnlich ist, soll deren Beschreibung zusammen erfolgen. Zunächst werden die druckinduzierten Wellenlängenverschiebungen der molekulardispers gelösten Farbstoffe untersucht. Aus diesem Grund wurde Ethylenglykol als Lösungsmittel gewählt. Zur Spektroskopie unter Hochdruck wurde die in 2.1.4 beschriebene PTFE-Stempelkuvette verwendet.



**Abb. 100:** Relative Absorption  $A/A_0$  von Kongo Rot in Ethylenglykol ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei 1 bar und 2400 bar ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Die eingezeichneten Pfeile geben die Richtung der Verschiebung mit steigendem Druck an.

Das spektroskopische Verhalten der Azofarbstoffe in Ethylenglykol läßt sich relativ einfach interpretieren, da für diese im verwendeten Lösungsmittel Aggregationseffekte auszuschließen sind. Man beobachtet, daß mit steigendem Druck sowohl die Intensität als auch die spektrale Lage des Absorptionsmaximums beeinflusst werden (vgl. Abb. 100). Steigender Druck bewirkt eine Rotverschiebung, wie in Abb. 100 für eine Druckerhöhung von 2400 bar dargestellt. Abb. 101 zeigt für alle drei Farbstoffe eine direkte Proportionalität zwischen der relativen Absorption und der relativen Dichte.



**Abb. 101:** Normierte Absorption (Absorptionsmaximum) auf  $p_0 = 1$  bar als Funktion der relativen Dichte  $\rho/\rho_0$  des Ethylenglykols für drei Azofarbstoffe in einem Druckbereich von 1 bis 2400 bar ( $T = 20^\circ$ ).

Ein Intensitätszuwachs erscheint plausibel, da mit zunehmendem Druck die Dichte des Lösungsmittels anwächst und somit ein Konzentrationsanstieg erfolgt.

Da die Absorptionsspektren von Azofarbstoffen im allgemeinen jedoch relativ wenig strukturiert sind und demzufolge relativ breite Absorptionsmaxima aufweisen, ist die beobachtete Rotverschiebung unter Druck nicht immer eindeutig zu interpretieren. Das Maximum kann sich aus mehreren Komponenten zusammensetzen, die jeweils unterschiedliche Verschiebungen mit dem Druck zeigen können.

Um dieser Fragestellung nachzugehen, wurde, wie zuvor für das Acid Red beschrieben, auch für BP4B und Kongo Rot eine Spektrenzerlegung durchgeführt, wobei exemplarisch nur das Ergebnis für Kongo Rot dargestellt ist. Grundlage dieser Zerlegung ist die Annahme, daß das Spektrum einem Elektronenübergang zuzuordnen ist, der eine Schwingungsprogression einer einzigen Fundamentalschwingung besitzt. Diese läßt sich aus den Derivativspektren 4. Ordnung entnehmen (vgl. hierzu auch Abb. 103).

$$A(\nu) / A_{\max} = \sum_{i=0}^5 A_i \cdot \exp[-4 \cdot \ln(2) \cdot (\nu - \nu_i)^2 / \Delta\nu_{1/2,i}^2] \quad (99),$$

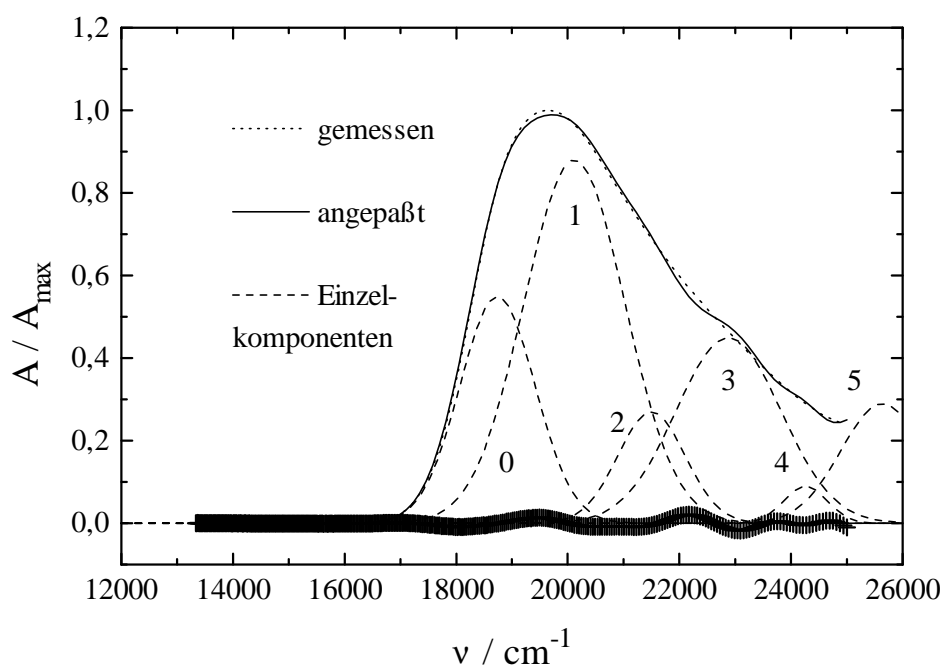
$A_i$  sind die jeweiligen normierten Absorptionen,  $\nu$  ist die Wellenzahl,  $\nu_i$  sind die Wellenzahlen der jeweiligen Absorptionsmaxima und  $\Delta\nu_{1/2,i}$  sind die jeweiligen Halbwertsbreiten.

Die Wellenzahlen der einzelnen Maxima lassen sich mit der fundamentalen Schwingungswellenzahl in Zusammenhang bringen:

$$\nu_i = \nu_0 + i \cdot \Delta\nu_{\text{vib}} = 18740 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1380 \text{ cm}^{-1} \quad (100).$$

Für BP4B läßt sich in analoger Weise ansetzen:

$$\nu_i = \nu_0 + i \cdot \Delta\nu_{\text{vib}} = 18590 \text{ cm}^{-1} + i \cdot 1400 \text{ cm}^{-1} \quad (101).$$



**Abb. 102:** Relatives Absorptionsspektrum  $A/A_{\text{max}}$  von Kongo Rot in Ethylenglykol ( $T = 20$  °C). (.....) gemessen, (—) angepaßt mit Gl. 99 bzw. 100. (----) Einzelkomponenten nach Gl. 99 bzw. 100. (+) Differenz zwischen gemessenem und angepaßtem Spektrum.

Für jeden Druck (in 200 bar Schritten) wurden aus den registrierten Spektren die 4. Ableitungen gebildet und die jeweiligen druckinduzierten Verschiebungen der Komponenten ermittelt. In Abb. 103 sind exemplarisch die Derivativspektren 4. Ordnung des Farbstoffs Kongo Rot für zwei verschiedene Drucke dargestellt.

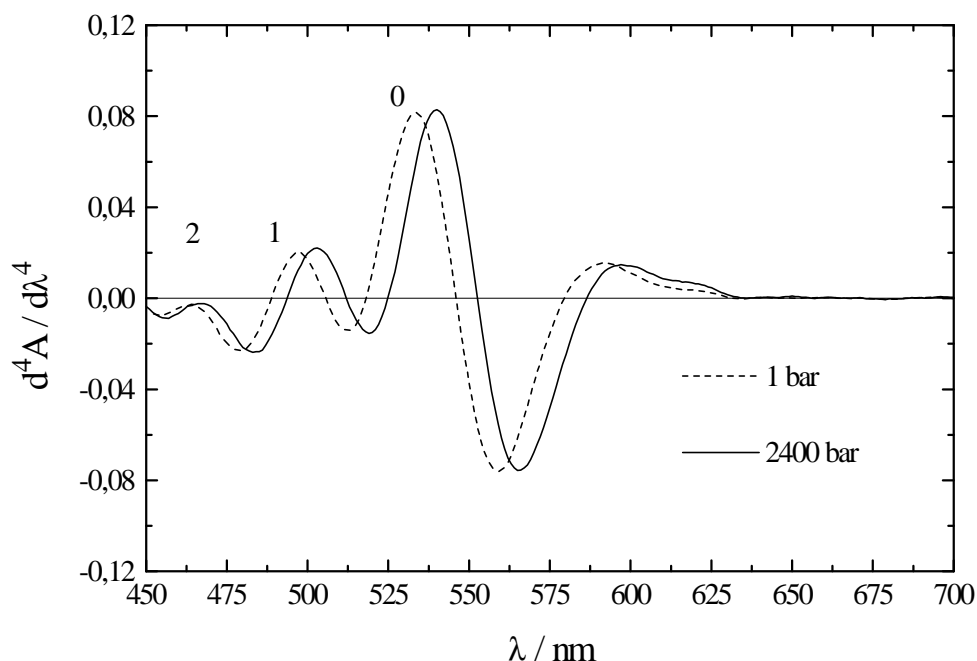


Abb. 103: Derivativspektrum 4. Ordnung für Kongo Rot ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in Ethylenglykol bei 1 und 2400 bar ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Es zeigt sich, daß das gemessene (effektive) Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm im wesentlichen aus drei Komponenten besteht, wobei die dritte Komponente im Fall von Acid Red 266 noch gut (vgl. Abb. 44 auf S. 42), für BP4B und Kongo Rot jedoch nicht mehr hinreichend aufgelöst werden kann. Alle drei bzw. zwei Maxima werden unter Druck zudem um denselben Betrag im Rahmen des experimentellen Fehlers rotverschoben, wodurch die Zugehörigkeit zum selben Elektronenübergang bestätigt wird (s. Tab. 23).

Die Druckkoeffizienten der effektiven Maxima unterscheiden sich hingegen für Acid Red 266 und BP4B deutlicher von denen ihrer Komponenten, während beim Kongo Rot die größte Übereinstimmung zwischen diesen zu finden ist (vgl. Tab. 23). Demzufolge müssen sich bei ersteren die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander mit dem Druck ändern, wodurch die Unterschiede in den Druckkoeffizienten erklärt werden können.

Die druckinduzierten Wellenzahlverschiebungen wurden mittels der in 3.4.2 angegebenen Gl. 90 bestimmt. Diese Auftragung liefert geringfügig bessere Linearitäten als eine von  $\Delta\nu$  über dem modifizierten Baylissparameter  $F(n)$  nach Gl. 88. Die nach Gl. 90 bestimmten Druckkoeffizienten sind in Tab. 23 zusammengestellt.

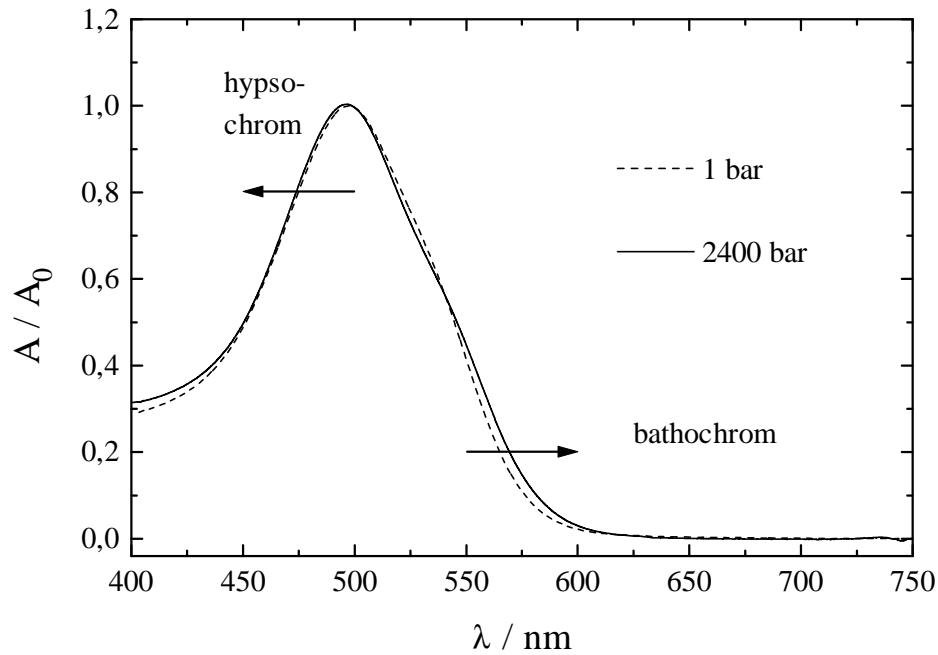
Tabelle 23: Druckkoeffizienten  $d\Delta\nu/dp$  der Absorptionswellenzahlen der Komponenten (0), (1) und (2) sowie des Absorptionsmaximums (Index max) von Acid Red 266, BP4B und Kongo Rot in Ethylenglykol ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Substanz:	$(d\Delta\nu_0 / dp) /$ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$	$(d\Delta\nu_1 / dp) /$ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$	$(d\Delta\nu_2 / dp) /$ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$	$(d\Delta\nu_{\text{max}} / dp) /$ $(\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$
Acid Red 266	$-20 \pm 4$	$-23 \pm 5$	$-22 \pm 3$	$-39 \pm 8$
BP4B	$-96 \pm 5$	$-110 \pm 8$	---	$-75 \pm 10$
Kongo Rot	$-99 \pm 5$	$-87 \pm 7$	---	$-85 \pm 9$

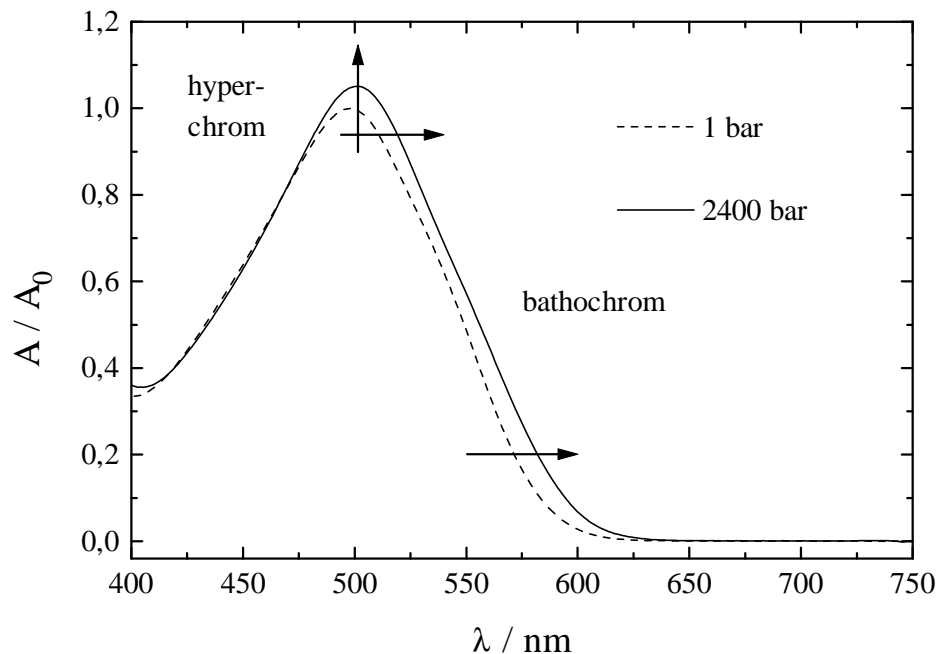
Im Vergleich zu den Cyaninfarbstoffen (vgl. 3.4), zeigen BP4B und Kongo Rot erheblich größere Druckkoeffizienten, während beim Acid Red 266 die Werte von vergleichbarer Größe sind. Ein Grund hierfür könnte in der größeren Flexibilität der Moleküle liegen (vgl. Abb. 35 bis 37 auf S. 30 und 31). Beim Acid Red 266 ist eine größere Starrheit des Moleküls durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu erwarten (s. Abb. 46 auf S. 43).

### 3.5.2 Untersuchungen in Wasser

Die druckinduzierten Spektralverschiebungen der drei Azofarbstoffe in Wasser sind komplizierter zu interpretieren als im Fall des Lösungsmittels Ethylenglykol, da sich zusätzlich Aggregationseffekte bemerkbar machen. Die dadurch bedingten Wellenlängenverschiebungen überlagern sich den druckinduzierten. Da konzentrationsabhängige Effekte zu erwarten sind, wurden jeweils zwei verschieden konzentrierte Lösungen ( $35 \cdot 10^{-6}$  und  $350 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) unter Druck untersucht, um exemplarisch die Trends zu erfassen. Zur Darstellung dieser Effekte sind jedoch die Spektren der geringeren Konzentration ausreichend.



**Abb. 104:** Relative Absorptionsspektren von Acid Red 266 in Wasser ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei 1 und 2400 bar ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Abb. 105:** Relative Absorptionsspektren von BP4B in Wasser ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei 1 und 2400 bar ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Wie die Abb. 104 und 105 zeigen, finden sowohl für Acid Red 266 als auch für BP4B mit steigendem Druck bathochrome Verschiebungen statt. Beim Acid Red 266 beobachtet man im Gegensatz zu den beiden anderen Azofarbstoffen eine hypsochrome Verschiebung des Ab-

sorptionsmaximums. Im langwelligen Spektralbereich wird in beiden Fällen deutlich eine Schulter ausgebildet, die sich sehr wahrscheinlich als J-Komponente identifizieren lässt (vgl. 3.1.3.1 und 3.1.3.2). Beim Acid Red 266 verschiebt sich das Absorptionsmaximum nur geringfügig ins Blaue, während die Intensität nahezu konstant bleibt. Beim BP4B hingegen verschiebt sich dieses ins Rote und gewinnt mit steigendem Druck an Intensität. Den genauen Verlauf der relativen Absorption in Abhängigkeit der relativen Dichte beschreibt Abb. 108. Im Fall des Kongo Rot zeigt sich eine spektroskopische Besonderheit im Vergleich zu den anderen beiden Azofarbstoffen, wie Abb. 106 demonstriert.

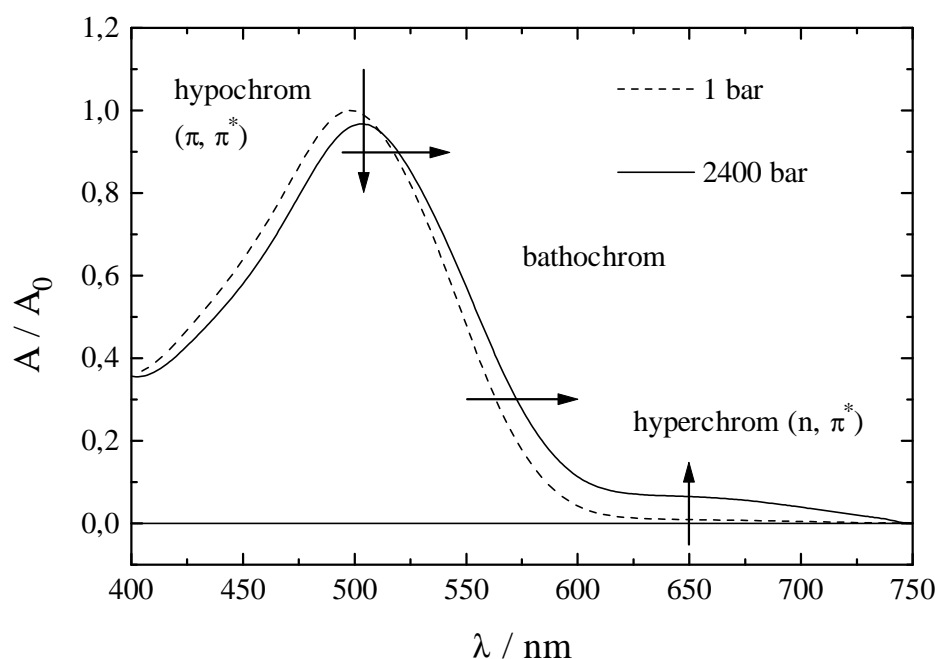


Abb. 106: Relative Absorptionsspektren von Kongo Rot in Wasser ( $35 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei 1 und 2400 bar ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Im langwelligen Absorptionsgebiet gewinnt eine sehr breite und wenig strukturierte schwache Absorptionsbande mit steigender Dichte mehr und mehr an Intensität. Diese Zunahme der relativen Absorption ist offensichtlich mit einer Intensitätsabnahme des Absorptionsmaximums verknüpft. Aufgrund der Lage und geringen Intensität handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Dieser ist bei Normaldruck äußerst schwach ausgeprägt, wie Abb. 106 zeigt. Die mit steigendem Druck beobachtete Intensitätszunahme des  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs mit einhergehender Abnahme des viel intensiveren  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs kann wahrscheinlich auf ein „Intensitätsborgen“ zurückgeführt werden [226,227]. Dabei gewinnt der eigentlich symmetrieverbotene  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang Intensität vom voll erlaubten  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Eine Strukturänderung des Farbstoffmoleküls unter Druck, möglicherweise eine  $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Konfigurationsänderung, könnte das Symmetrieverbot ebenfalls lockern. Im allgemeinen sind die  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von  $\text{cis}$ -Azoverbindungen gegenüber denjenigen von  $\text{trans}$ -Azoverbindungen intensiver, da durch die nicht  $\text{co-planare}$   $\text{cis}$ -Konformation eine

Mischung der  $n$ - und  $\pi$ -Orbitale ermöglicht wird [228]. Möglicherweise steht die Abwesenheit der Methylgruppen des Biphenylrings beim Kongorot mit dieser Beobachtung in Zusammenhang, da BP4B keinen solchen Effekt zeigt (vgl. Abb. 36 und 37 auf S. 31).

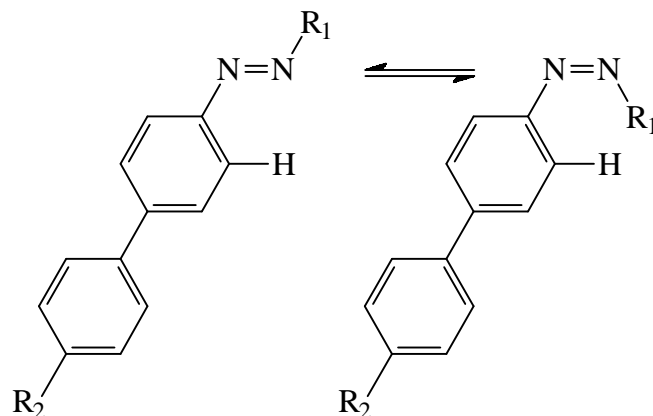


Abb. 107: cis-trans-Isomerie für Kongo Rot. Links: trans, rechts: cis. Zur Erklärung von  $R_1$  und  $R_2$  s. Abb. 37 auf S. 31.

Da beim Kongo Rot die sterische Hinderung zwischen den H-Atomen des Biphenylrings mit dem Rest  $R_1$  bzw. den freien Elektronenpaaren am Stickstoff der Azogruppe geringer ausfällt als beim BP4B, das die räumlich anspruchsvolleren  $\text{CH}_3$ -Gruppen besitzt, ist eine cis-Konformation denkbar. Für BP4B wurde eine trans Konformation mittels Tripos-Kraftfeld Simulation wahrscheinlich gemacht [229]. Drickamer et al. berichteten über druckinduziertes Intensitätsborgen bei linearen Polyenen [230].



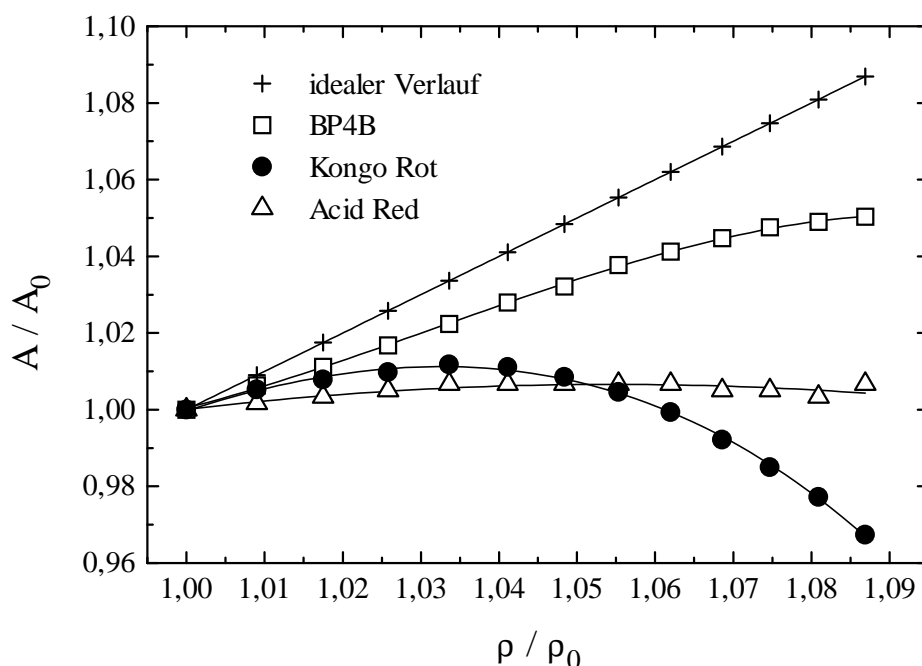


Abb. 108: Relative Absorption  $A/A_0$  des Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der relativen Dichte des Wassers für drei Azofarbstoffe ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Man entnimmt Abb. 108, daß alle drei Farbstoffe in Wasser vom idealen Verlauf, d.h. von einem Verlauf ohne Aggregation (s. (+) in Abb. 108), abweichen. Während BP4B den größten Anstieg der relativen Absorption mit der Dichte zeigt, verlaufen die Werte für Acid Red 266 nahezu druckunabhängig. Im Fall von Kongo Rot erhält man bis etwa 1.035 (1000 bar) einen leichten Anstieg, darüber aber einen immer stärkeren Abfall mit wachsender Dichte.

Tabelle 24: Druckkoeffizienten der Absorptionswellenzahlen der lang- (0) und kurzwelligen Komponente (1) sowie des Absorptionsmaximums (Index max) für Acid Red 266, BP4B und Kongo Rot in Wasser bei zwei verschiedenen Konzentrationen.

Substanz:	Konz. / ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$-(d\Delta\nu_0 / dp) /$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1}$ )	$-(d\Delta\nu_1 / dp) /$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1}$ )	$-(d\Delta\nu_{\text{max}} / dp) /$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1}$ )
Acid Red 266	35	$92 \pm 4$	$4 \pm 3$	$22 \pm 4$
BP4B	35	$167 \pm 3$	$37 \pm 6$	$58 \pm 6$
Kongo Rot	35	$132 \pm 9$	$79 \pm 7$	$81 \pm 7$
Acid Red 266	350	$62 \pm 4$	$\pm 0$	$21 \pm 5$
BP4B	350	$142 \pm 5$	$12 \pm 5$	$51 \pm 6$
Kongo Rot	350	$111 \pm 11$	$73 \pm 11$	$69 \pm 8$

Nach Tab. 24 lassen sich die wesentlichen Trends folgendermaßen zusammenfassen:

- Die langwellige Komponente (0) besitzt einen größeren Druckkoeffizienten als die kurzwellige (1).
- Eine Konzentrationserhöhung um den Faktor 10 hat im Rahmen des Meßfehlers keinen Einfluß auf den Druckkoeffizienten des effektiven Absorptionsmaximums, wohl aber auf den der einzelnen Komponenten. Der Druckkoeffizient für (0) wird kleiner mit steigender Konzentration.

Eine Erklärung dieser Effekte wird durch Abb. 109 erleichtert. Hierbei sind die Wellenzahldifferenzen zwischen den Komponenten (0) mit  $\nu_0$  und (1) mit  $\nu_1$  bzw. (1) mit  $\nu_1$  und (2)  $\nu_2$  mit als  $\Delta\nu_{0,1}$  bzw.  $\Delta\nu_{1,2}$  dargestellt (vgl. hierzu Abb. 103).

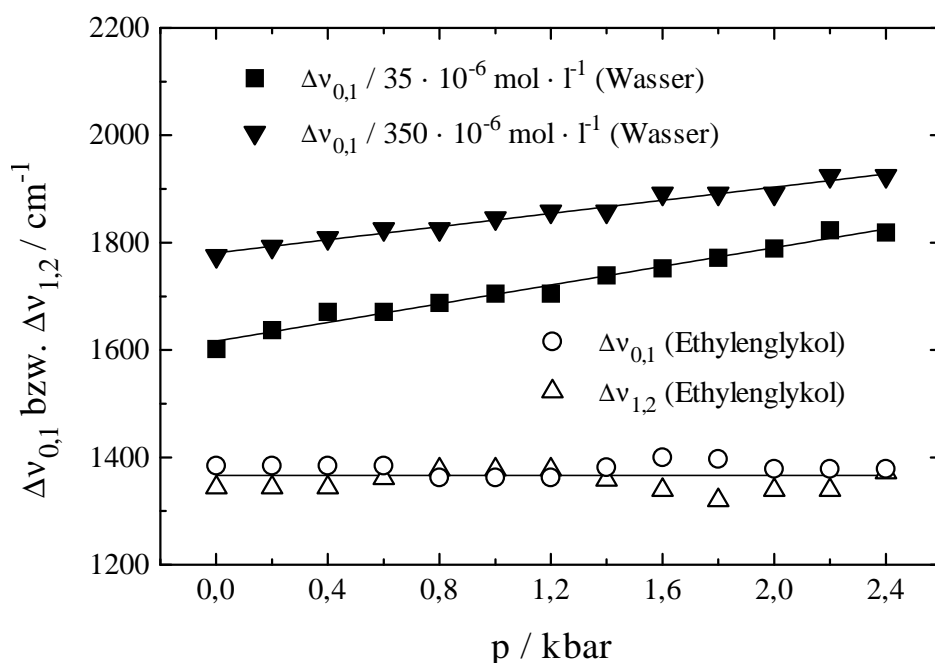


Abb. 109: Wellenzahldifferenzen der Schwingungsübergänge von Acid Red 266 in Ethylenglykol und Wasser für zwei verschiedene Konzentrationen in Abhängigkeit vom Druck ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Für den molekulardispersen Fall (Ethylenglykol) ist  $\Delta\nu_{0,1} = \Delta\nu_{1,2}$  und vom Druck unabhängig. Diese Wellenzahldifferenzen entsprechen der fundamentalen Schwingungswellenzahl  $\Delta\nu_{\text{vib}}$ . Im aggregierten Fall (Wasser) ist  $\Delta\nu_{1,2}$  zum einen größer als  $\Delta\nu_{\text{vib}}$  und zum anderen sowohl druck- als auch konzentrationsabhängig. Nach Abb. 109 nimmt  $\Delta\nu_{0,1}$  mit steigendem Druck zu. Es ist demnach wahrscheinlich, daß  $\Delta\nu_{0,1}$  als ein Mischsignal aus  $\Delta\nu_{\text{vib}}$  nicht aggregierter Monomerer und der „Dimerenaufspaltung“  $\Delta\nu_{\text{H,D}}$  angesehen werden muß (vgl. 3.1.3.1 und 3.1.3.2). Steigender Druck sowie eine Konzentrationserhöhung fördern die Aggregation und somit den Anteil aggregierter Spezies. Für BP4B und Kongo Rot ergeben sich prinzipiell ähnliche Kurven, weshalb auf eine entsprechende Darstellung für diese Substanzen verzichtet

wird. Der Vollständigkeit halber sind die Druckkoeffizienten der Wellenzahldifferenzen für alle drei Azofarbstoffe in Tab. 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Druckkoeffizienten der Wellenzahldifferenzen  $\Delta\nu_{0,1}$  für drei Azofarbstoffe bei zwei verschiedenen Konzentrationen in Wasser ( $T = 20\text{ °C}$ ).

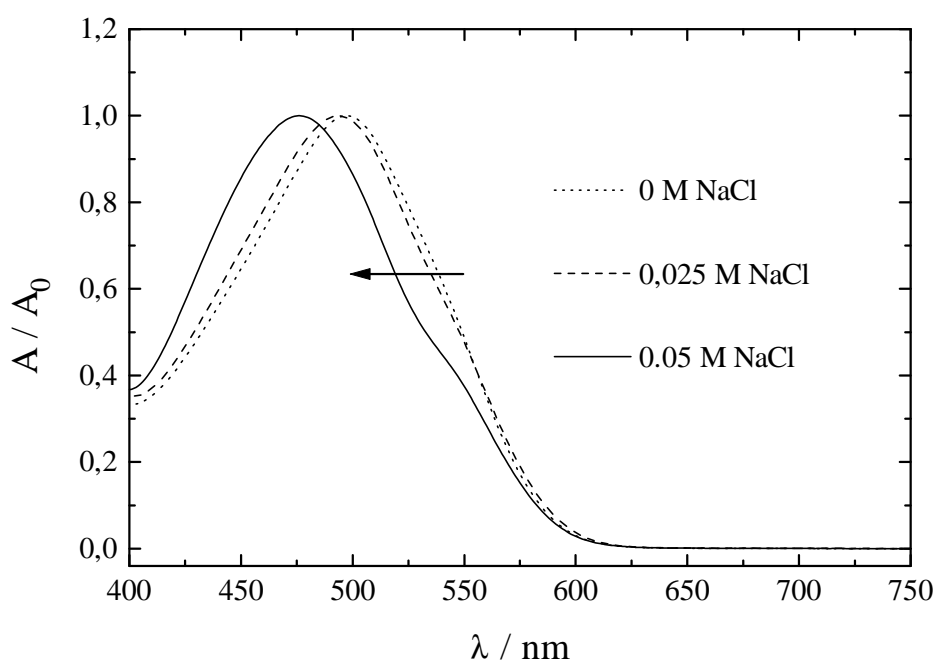
Substanz	Konz. / ( $10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$(d\Delta\nu_{0,1} / dp) / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1})$
Acid Red 266	35	$87 \pm 13$
BP4B	35	$143 \pm 10$
Kongo Rot	35	$38 \pm 13$
Acid Red 266	350	$61 \pm 3$
BP4B	350	$131 \pm 8$
Kongo Rot	350	$54 \pm 13$

- Die Druckkoeffizienten der Wellenzahldifferenzen eines Farbstoffs sind unter Berücksichtigung des Meßfehlers praktisch als gleich anzusehen, so daß offensichtlich die Konzentration nur geringen bis keinen Einfluß hat.

### 3.6 Spektralverschiebungen der Azofarbstoffe durch Elektrolytzusatz

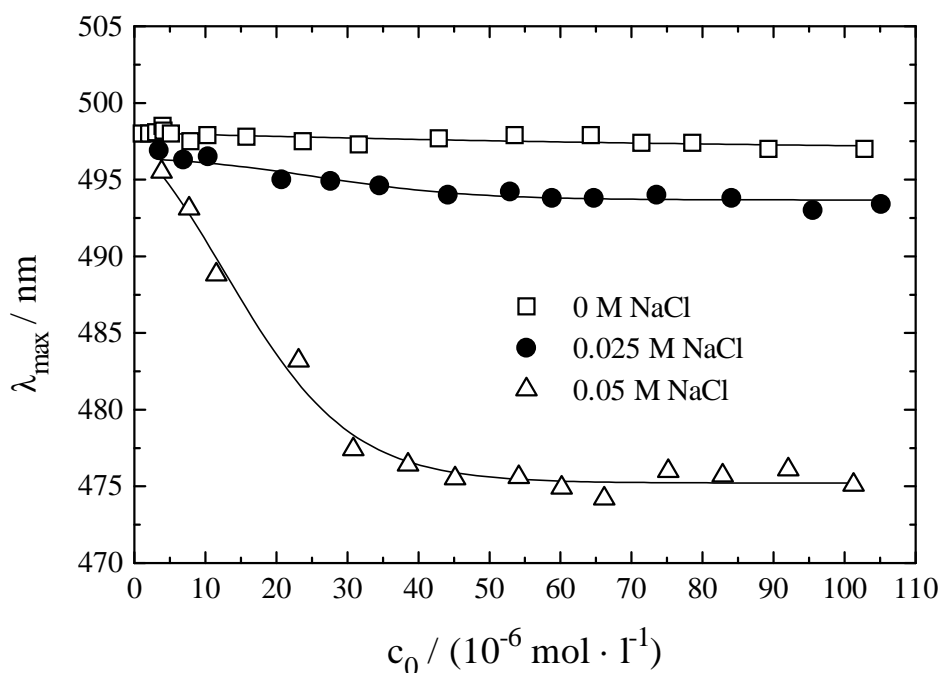
#### 3.6.1 Untersuchungen an BP4B und Kongo Rot

Die Absorptionsspektren von BP4B und Kongo Rot zeigen bei unterschiedlichen Salzgehalten, aber gleicher Farbstoffkonzentration, einen deutlichen Einfluß der Salzkonzentration auf die Lage des Absorptionsmaximums. Mit wachsendem Salzgehalt wird diese zunehmend hypsochrom verschoben, während im langwelligen Spektralbereich deutlich eine Schulter hervortritt. Abb. 110 zeigt exemplarisch diese Effekte für BP4B. Im Fall von Kongo Rot sind diese ähnlich, aber weniger stark ausgeprägt.



**Abb. 110:** Relative Absorption  $A/A_0$  des Absorptionsmaximums von BP4B in Wasser bei verschiedenen Elektrolytgehalten und gleicher Farbstoffkonzentration von  $100 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Erhöht man bei gleichem Salzgehalt die Farbstoffkonzentration, so beobachtet man eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (Abb. 111). Diese erreicht offensichtlich bei dem höchsten Elektrolytgehalt einen Grenzwert von etwa 475 nm (487 nm für Kongo Rot), ähnlich wie im Fall des Acid Red 266 (vgl. Abb. 54 und 111).



**Abb. 111:** Wellenlängenlage der Absorptionsmaxima  $\lambda_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von der Konzentration  $c_0$  für BP4B in Wasser bei verschiedenen Elektrolytgehalten ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die beobachteten hypsochromen Wellenlängeverschiebungen deuten auf eine Aggregation der Moleküle in Stapelform. Da der Anteil aggregierter Moleküle mit einem kurzwelligen Absorptionsmaximum durch steigende Farbstoffkonzentration erhöht wird, verschiebt sich das effektive Maximum, das sich aus Absorptionsanteilen aggregierter und nicht aggregierter Spezies zusammensetzt, zunehmend ins Blaue (vgl. Kap. 3.1.3.2).

Wie beim Acid Red 266 findet man für die jeweiligen wellenlängenabhängigen Absorptionsmaxima eine lineare Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration, d.h. unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums erhält man ein konstantes Absorptionsvermögen der Aggregate (s. Abb. 112 und Tab. 26). Diese Erscheinung zeigen alle drei in dieser Arbeit untersuchten Azofarbstoffe.

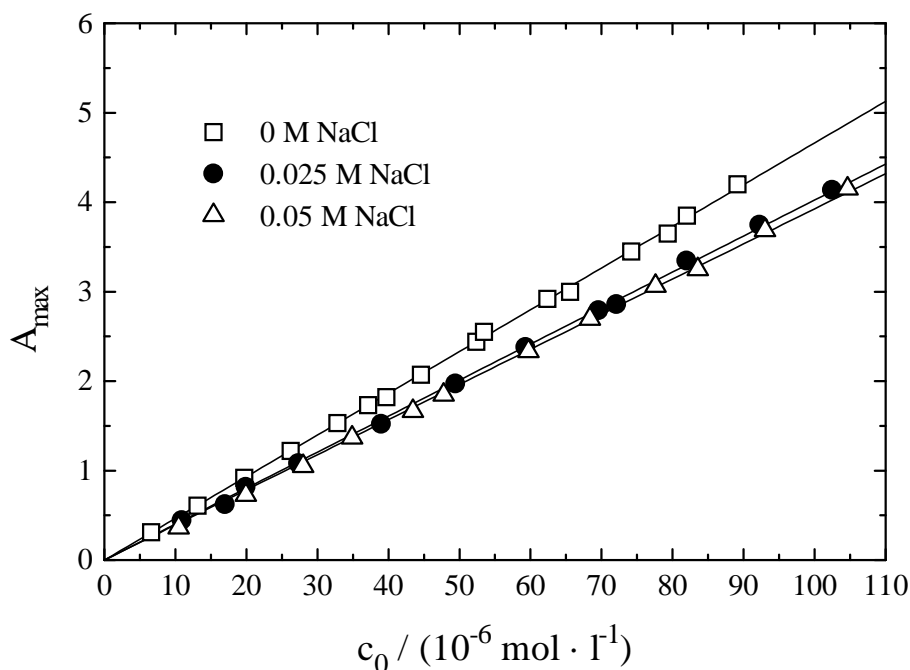


Abb. 112: Absorption  $A_{\text{max}}$  in Abhängigkeit von der Farbstoffkonzentration  $c_0$  für Kongo Rot in Wasser bei verschiedenen Elektrolytgehalten ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Mit steigendem Salzgehalt verringert sich die maximale Absorption, d.h. man beobachtet eine hypochrome Verschiebung der Intensität, die ebenfalls auf eine Aggregation der Farbstoffmoleküle in Form von Stapelaggregaten hindeutet, wie im Fall des Acid Red 266. Eine Zusammenstellung der Extinktionskoeffizienten zeigt Tabelle 26:

Tabelle 26: Extinktionskoeffizienten für BP4B und Kongo Rot in Wasser bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .)

Substanz	Salzgehalt / ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	$\epsilon / (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
BP4B	0	48400
„	0.025	43800
„	0.05	34300
Kongo Rot	0	46600
„	0.025	40200
„	0.05	39300

Ein etwas genauerer Einblick in die spektralen Veränderungen gelingt im Fall von BP4B mittels Derivativspektroskopie.

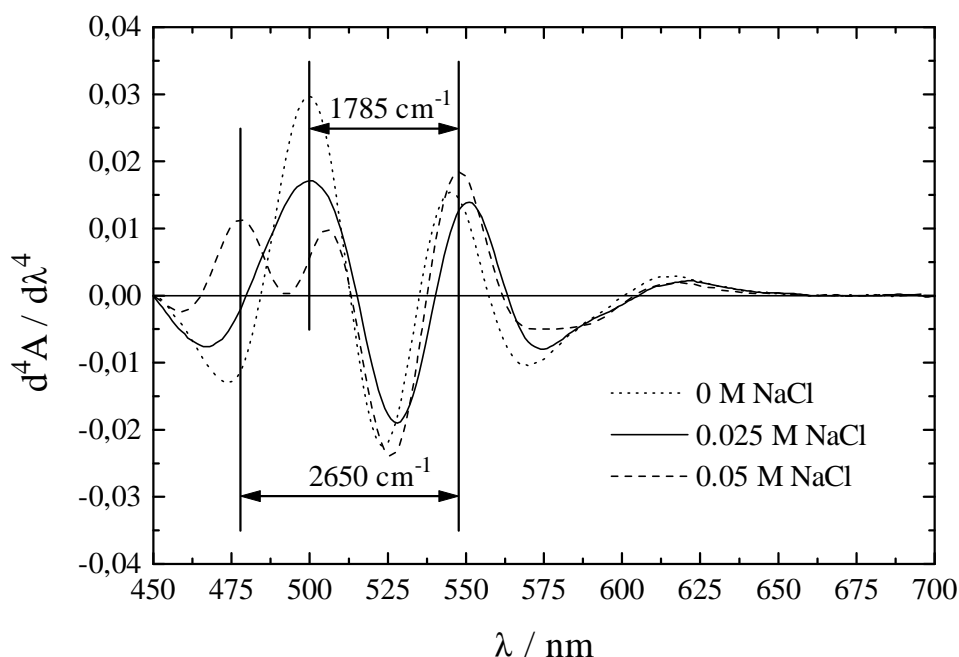


Abb. 113: Derivativspektren 4. Ordnung von BP4B in Wasser bei unterschiedlichem Elektrolytzusatz und fester Farbstoffkonzentration von  $100 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Während im langwelligen Absorptionsbereich die Komponente um 550 nm im wesentlichen in Form und Lage bei verschiedenen Salzgehalten unverändert bleibt, nimmt im kurzwelligen Absorptionsgebiet die Breite der Bande zu. Bei der höchsten Salzkonzentration trennt sich diese jedoch in zwei Komponenten auf. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als daß damit die zuvor geäußerte Vermutung eines im Kurzwelligen angesiedelten Mischsignals tatsächlich als solches nachgewiesen werden kann. Die Bandenverbreiterung geht somit auf die Entstehung einer weiteren Komponente bzw. deren konzentrationsabhängiger und elektrolytgehaltabhängiger Wellenlängenverschiebung zurück.

Die Wellenzahldifferenz zwischen lang- und kurzwelligster Komponente in Abb. 113 beträgt in elektrolytfreier Lösung rund  $1790 \text{ cm}^{-1}$ , in 0,05 M NaCl rund  $2650 \text{ cm}^{-1}$  und liegt damit oberhalb der für BP4B in Ethylenglykol gefundenen Schwingungswellenzahl ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Demnach setzt sich die gemessene (effektive) Wellenzahldifferenz aus  $\Delta\nu_{\text{vib}}$  (nicht aggregierter Anteil) und  $\Delta\nu_{\text{H,J}}$  (aggregierter Anteil) zusammen. Der relativ große Wert für die Wellenzahldifferenz des BP4B läßt sich auf den Elektrolytgehalt zurückführen, wie für Acid Red 266 diskutiert wurde ( $\Delta\nu_{\text{H,J}} = 3330 \text{ cm}^{-1}$  in 0,1 M NaCl,  $\Delta\nu_{\text{H,J}} = 2100 \text{ cm}^{-1}$  ohne Elektrolyt). Die aus dem Derivativspektrum ermittelte Wellenlänge der kurzwelligsten Komponente liegt mit 477,5 nm in vergleichbarer Größenordnung wie der Grenzwert der Wellenlänge des effektiven Absorptionsmaximums (475 nm).

## 4. Zusammenfassung

Ionoide organische Farbstoffe zeigen insbesondere in wäßriger Lösung ein komplexes Aggregationsverhalten. Zur Aufklärung dieses Verhaltens werden die unterschiedlichsten Meßverfahren eingesetzt, die zwar in sich konsistente Ergebnisse liefern, jedoch im Vergleich miteinander zu widersprechenden Resultaten zu führen scheinen.

In dieser Arbeit wurde daher am Beispiel des ionoiden Azofarbstoffs Acid Red 266 der Einfluß von Konzentration, Temperatur und Druck auf dessen Aggregationsverhalten mit Hilfe dreier sehr verschiedener Meßverfahren, der  $^{19}\text{F}$ -NMR- und der UV/VIS-Spektroskopie und der statischen Lichtstreuung, untersucht.

Die Ergebnisse der  $^{19}\text{F}$ -NMR- und der UV/VIS-Spektroskopie lassen sich im Sinne eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts interpretieren. Die mit beiden Meßmethoden ermittelten freien Enthalpien der Dimerisierung liegen in vergleichbarer Größenordnung von etwa  $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Die UV/VIS-spektroskopisch bestimmte Enthalpie und Entropie der Dimerisierung deuten auf ein Zusammenwirken enthalpischer und entropischer Beiträge. Die positive Entropie der Dimerisierung ( $+7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) macht die Beteiligung von Wasserstoffbrückenbindungen wahrscheinlich. Unter Anwendung der Exzitonentheorie liefert die UV/VIS-Spektroskopie Angaben über den Twistwinkel ( $\sim 50^\circ$  in An- und Abwesenheit von Zusatzelektrolyt) und den Abstand der Monomereinheiten im Dimer.

Die am Acid Red 266 durchgeführten statischen Lichtstremessungen ergaben Aggregatgrößen, die weit über denen eines Dimeren liegen. Die Erklärung hierfür liegt darin, daß die Lichtstreuungsmethode die „globale Struktur“ der Aggregate, die anfangs beschriebenen Methoden jedoch „nur“ Dimere auf Grund der Wechselwirkungen nächster Nachbarn erfassen. Da die eingesetzten Methoden unterschiedliche Organisationsebenen der Aggregate erfassen, stehen die gewonnenen Ergebnisse durchaus nicht im Gegensatz zueinander, sondern ergänzen sich in vorteilhafter Weise. Die detaillierte Auswertung der Lichtstremessungen ergab folgendes Bild:

Ohne Elektrolytzusatz lassen sich die Farbstoffaggregate als wurmartige Gebilde mit Molmassen von etwa  $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  und Konturlängen von rund 300 nm beschreiben, während in Gegenwart von Elektrolyt eher eine Beschreibung als starre Stäbchen zutreffend ist. In letzterem Fall wurden um den Faktor 10 größere Molmassen und ungefähr doppelt so große Konturlängen wie in reinem Wasser erhalten. Diese Unterschiede in Gegenwart von Elektrolyt lassen sich als Längen- und Querschnittswachstum der Aggregate interpretieren.

Da sich eine Aggregation bei ionoiden Cyaninfarbstoffen durch das Auftreten einer Bande im UV/VIS-Spektrum mit sehr kleiner Halbwertsbreite, der sog. J-Bande bemerkbar machen kann, wurden die Untersuchungen, insbesondere unter hohen Drucken, auf das Pseudoisocyaninchlorid (PIC) und DYE A ausgedehnt. Für die spektroskopischen Untersuchungen unter hohem Druck mußten spezielle Küvetteneinsätze entwickelt werden. Letztere gestatten die außerordentlich genaue Aufnahme von UV/VIS-Spektren bis zu 3000 bar. Durch die Bestimmung der Druckabhängigkeit der Absorption wurden zusätzlich zur Dimerisierungsenthalpie



aus der Temperaturabhängigkeit auch die mit der Dimerisierung verbundene Volumenkontraktion  $\Delta V$  zugänglich. Die Diskussion der  $\Delta V$ -Werte zusammen mit den aus einer Spektrenzerlegung erhaltenen Twistwinkel zwischen den Monomeren machen für die J-Aggregate des PIC und DYE A eher eine Säulen- oder Fischgrätenstruktur als eine lineare oder Mauerwerkanordnung wahrscheinlich.

Die deutlichen Unterschiede der für die beiden Farbstoffe unter Druck bestimmten  $\Delta V$ -Werte wurden durch die ebenfalls deutlich unterschiedlichen, aus spektroskopischen Untersuchungen bei Normaldruck ermittelten Twistwinkel  $\beta$  nicht nur verständlich, sondern sie untermauern die experimentellen Befunde wechselseitig:

ein größerer Twistwinkel korrespondiert mit einer kleineren Überlappungsfläche zwischen benachbarten Molekülen und führt somit zu einem kleineren  $\Delta V$ -Wert.

Für das PIC wurden Temperatur-Konzentrations- sowie erstmals auch Druck-Konzentrations-Zustandsdiagramme hinsichtlich des Auftretens bzw. Verschwindens der J-Bande erstellt.

Das Auftreten der J-Bande, das in der Literatur überwiegend auf einen abrupten Anstieg der Aggregatgröße zurückgeführt wird, wird als eine Veränderung des Versetzungswinkels  $\alpha$  innerhalb der Aggregate zur Erklärung vorgeschlagen, wobei die Geometrie der Aggregate viel entscheidender ist als deren Größe. Mit steigendem Druck, bzw. fallender Temperatur, verschiebt sich das Gleichgewicht von den H- zu den J-Aggregaten.

In Ergänzung zu den obigen Untersuchungen wurden druckinduzierte spektrale Verschiebungen der Cyaninfarbstoffe daraufhin untersucht, ob eine von Chan und Lindrum vorgeschlagene Methode zur Bestimmung der dipolaren Kopplungskonstante der J-Aggregate geeignet ist. Einige Annahmen dieser Methode erwiesen sich als ungerechtfertigt, so daß diese hierfür nicht in Betracht kommt.

Eine beim Azofarbstoff Kongo Rot beobachtete Intensitätszunahme der  $n \rightarrow \pi^*$ -Bande mit dem Druck kann als trans  $\rightarrow$  cis-Konfigurationsänderung gedeutet werden.

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **102**, 1347 (1990).
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312 (1991).
- [3] M. Antonietti, C. Göltner, *Angew. Chem.* **109**, 944 (1997).
- [4] S. Laschat, *Chemie in unserer Zeit*, **31**, (2), 87 (1997).
- [5] H. Kitzerow, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **46**, (2), 206 (1998).
- [6] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner-Verlag Stuttgart, 20, (1989).
- [7] J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **101**, 872 (1989).
- [8] R. Huber, *Angew. Chem.* **101**, 849 (1989).
- [9] P. Barth, K. H. Drexhage, H. Kuhn, D. Möbius, D. Molzahn, K. Röllig, F. P. Schäfer, W. Sperling, M. M. Zwick, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim, 639 (1966).
- [10] H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* **108**, (7), 810 (1996).
- [11] G. Scheibe, *Angew. Chem.* **50** (11), 212 (1937).
- [12] G. Scheibe, L. Kandler, H. Ecker, *Naturwissenschaften*, **5**, 75 (1937), G. Scheibe, A. Mareis, H. Ecker, *Naturwissenschaften*, **29**, 475 (1937).
- [13] E. E. Jelley, *Nature*, 1009 (1936).
- [14] E. E. Jelley, *Nature*, 631 (1937).
- [15] A. H. Herz, *Advances in Colloid and Interface Science*, **8**, 237 (1977).
- [16] T. Förster, *Naturwissenschaften*, **33**, 166 (1948).
- [17] E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).
- [18] J. Franck, E. Teller, *J. chem. phys.* **6**, 18 (1938).
- [19] K. H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, 495 (1991).
- [20] Y. Wang, *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, (5), 961 (1991).
- [21] S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **217**, 77 (1992).
- [22] S. Dähne, *J. Im. Sci. Techn.* **38**, (2), 101 (1994).
- [23] W. West, B. H. Carrol, *J. Chem. Phys.* **19**, (4), 417 (1951).
- [24] D. D. Eley, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim, 600 (1966).
- [26] A. P. Piechowski, G. R. Bird, D.- L. Morel, E. L. Stogryn, *J. Phys. Chem.* **88**, 934 (1984).
- [27] D. L. Morel, E. L. Stogryn, A. K. Gosh, T. Feng, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, G. R. Bird, A. P. Piechowski, *Am. Chem. Soc.* **88**, 923 (1984).
- [28] L. M. Natoli, M. A. Ryan, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1448 (1985).
- [29] E. Coates, *J. Soc. Dyers Col.* **85**, 355 (1969).
- [30] E. Valko, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 230 (1935).
- [31] C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 245 (1935).
- [32] T. H. Morton, *Trans. Faraday soc.* **31**, 262 (1935).
- [33] S. Lehner, J. E. Smith, *J. Phys. Chem.* **40**, 1005 (1936).

- [34] A. N. Derbyshire, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 909 (1955).
- [35] E. Coates, B. Rigg, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1637 (1963).
- [36] P. J. Hillson, R. B. McKay, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 374, (1965).
- [37] M. Hida, A. Yabe, H. Murayama, M. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, (8), 1776 (1968).
- [38] A. R. Monahan, N. J. Germano, D. F. Blossey, *J. Phys. Chem.* **75**, (9), 1227 (1971).
- [39] A. R. Monahan, D. F. Blossey, *J. Phys. Chem.* **74**, (23), 4014 (1970).
- [40] D. Pugh, C. H. Giles, D. G. Duff, *J. Soc. Dyers Col.* **88**, 563 (1970).
- [41] A. R. Monahan, A. F. de Luca, A. T. Ward, *J. Org. Chem.* **36**, (24), 3838 (1971).
- [42] R. J. Ott, U. Wimer, H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Col.* **330** (1975).
- [43] R. L. Reeves, M. S. Maggio, S. A. Harkaway, *J. Phys. Chem.* **83**, (18), 2359 (1979).
- [44] M. de Vijlder, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **77**, 129 (1981).
- [45] O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, *Monatshefte Chem.* **97**, 922 (1966).
- [46] O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, *Monatshefte Chem.* **98**, 16 (1966).
- [47] O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, *Ber. Bunsenges.* **70**, (8), 904 (1966).
- [48] O. Kratky, H. Ledwinka, I. Pilz, *Makromol. Chem.* **105**, 171 (1967).
- [49] H. P. Frank, *J. Coll. Sci.* **12**, 480 (1957).
- [50] P. Alexander, K. A. Stacey, *Proc. Roy. Soc.* **A212**, 274, (1952).
- [51] A. Datyner, A. G. Flowers, M. T. Pailthorpe, *J. Coll. Int. Sci.* **74**, (1), (1980).
- [52] A. Datyner, M. T. Pailthorpe, *Int. Wool Text. Research Conference*, 585 (1980).
- [53] A. Datyner, M. T. Pailthorpe, *Dyes and Pigments*, **8**, 253 (1987).
- [54] P. Skrabal, F. Bangerter, K. Hamada, T. Iijima, *Dyes and Pigments*, **8**, 371 (1987).
- [55] K. Hamada, H. Kubota, A. Ichimura, T. Iijima, S. Amiya, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 859 (1985).
- [56] K. Hamada, S. Take, T. Iijima, S. Amiya, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **82**, 3141 (1986).
- [57] H. Urakawa, M. Oike, M. Shimode, M. Mimura, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, (11), 612 (1996).
- [58] M. Shimode, H. Urakawa, S. Yamanaka, H. Hoshino, N. Harada, K. Kajiwara, *Sen'i Gakkaishi*, **52**, (6), 293 (1996).
- [59] T. K. Attwood, J. E. Lydon, F. Jones, *Liq. Cryst.* **1**, (6), 499 (1986).
- [60] T. K. Attwood, J. E. Lydon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 349 (1984).
- [61] T. K. Attwood, J. E. Lydon, C. Hall, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* **7**, (5), 657 (1990).
- [62] D. Perahia, E. J. Wachtel, Z. Luz, *Liq. Cryst.* **9**, (4), 479 (1991).
- [63] R. A. Berg, B. A. Haxby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 93 (1970).
- [64] D. Goldfarb, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **126**, 225 (1985).
- [65] D. Perahia, Z. Luz, E. J. Wachtel, H. Zimmermann, *Liq. Cryst.* **2**, (4), 473 (1987).
- [66] S. Bonazzi, M. de Moraes, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada., *Liq. Cryst.* **10**, (4), 495 (1991).
- [67] J. E. Lydon in *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B, 983 (1998).

- [68] J. E. Lydon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **64**, 19 (1980).
- [69] T. K. Attwood, J. E. Lydon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **4**, (1), 9 (1986).
- [70] N.H. Hartshorne, G. D. Woodard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **64**, 153 (1981).
- [71] N. H. Hartshorne, G. D. Woodard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23**, 343 (1973).
- [72] R. L. Reeves, S. A. Harkaway, *J. Coll. Int. Sci.* **64**, (2), 342 (1978).
- [73] T. Takagishi, S. Fujii, N. Kuroki, *J. Coll. Int. Sci.* **94**, (1), 114 (1983).
- [74] F. Livolant, A. M. Levelut, J. Doucet, J. P. Benoit, *Nature*, **339**, 724 (1989).
- [75] M. K. Pal, B. K. Ghosh, *Makromol. Chem.* **187**, 2131 (1986).
- [76] K. Mundy, J. C. Sleep, J. E. Lydon, *Liq. Cryst.* **19**, (1), 107 (1995).
- [77] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer-Verlag, 351 (1984).
- [78] J. D. Watsen, F. H. C. Crick, *Nature*, 737 (1953).
- [79] D. J. Edwards, A. P. Ormerod, G. J. T. Tiddy, A. A. Jaber, A. Mahendrasingham, *Physical Principles of Colour Chemistry*, Academic & Professional, 83 (1990).
- [80] M. Adams, Z. Dogic, S. L. Keller, S. Fraden, *Nature*, 349 (1998).
- [81] A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 1019 (1996).
- [82] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990).
- [83] E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, F. Haimerl, *Photogr. Sci. Eng.* **18**, (4), 441 (1974).
- [84] H. Rehage, G. Platz, B. Struller, C. Thunig, *Tens. Surf. Det.* **33**, (3), 242 (1996).
- [85] H. Stegemeyer, F. Stöckel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, (1), 9 (1996).
- [86] S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **119** (1964).
- [87] S. F. Mason, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim, 143 (1966).
- [88] J. K. Maurus, G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **76**, (21), 2982 (1972).
- [89] W. J. Harrison, D. L. Mateer, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.* **100**, 2310 (1996).
- [90] G. J. T. Tiddy, D. L. Mateer, A. P. Ormerod, W. J. Harrison, D. J. Edwards, *Langmuir*, **11**, 390 (1995).
- [91] A. Pawlik, S. Kirstein, U. de Rossi, S. Dähne, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5646 (1997).
- [92] U. de Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **108**, (7) (1996).
- [93] Davidov, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York, 23 (1971).
- [94] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965).
- [95] E. G. McRae, M. Kasha, 721, *J. Chem. Phys.* **28**, 721 (1958).
- [96] E. G. McRae, *Aust. J. Chem.* **14**, 229 (1961).
- [97] E. G. McRae, *Aust. J. Chem.* **14**, 344 (1961).
- [98] E. G. McRae, *Aust. J. Chem.* **14**, 354 (1961).
- [99] V. Czikkeley, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **6**, (3), 207 (1970).
- [100] V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **6**, (1), 11 (1970).
- [101] B. C. Burdett, *Elsevier Sci. Pub.* 241 (1983).
- [102] E. Voß, *Dissertation*, Paderborn (1995).
- [103] K. Ishihara, M. Takagi, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, (2), 513 (1994).

- [104] M. Feyz, E. Kuss, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **78**, (9), 834 (1974).
- [105] P. Pollmann, J. Phys. E: Sci Instrum. **7**, 490 (1974).
- [106] T. C. Poulter, Phys. Rev. **40**, 860 (1932).
- [107] W. Böhme, K. Horn, D. Meissner, Labor Praxis, **6** (1978).
- [108] D. M. Hall, W. S. Perkins, Textile Research Journal, 923 (1971).
- [109] J.-L. Dimicoli, C. Helene, J. Am. Chem. Soc. **95**, (4), 1036 (1972).
- [110] D. J. Blears, S. S. Danyluk, J. Am. Chem. Soc. **89**, (1), 21 (1966).
- [111] A. D. Broom, M. P. Schweizer, P. O. P. Ts'o, J. Am. Chem. Soc. **98**, (14), 3612 (1966).
- [112] C. Detellier, Pierre Laszlo, Am. Chem. Soc. **102**, (3), 1135 (1979).
- [113] M. Borzo, C. Detellier, P. Laszlo, A. Paris, Am. Chem. Soc. **102**, (3), 1124 (1979).
- [114] E. Rabinowitch, L. F. Epstein, J. Am. Soc. **63**, 69 (1941).
- [115] W. West, S. Pearce, J. Phys. Chem. **69**, (6), 1894 (1964).
- [116] K. K. Rohatgi, G. S. Singhal, J. Phys. Chem. **70**, (6), 1695 (1966).
- [117] P. Mukerjee, A. K. Ghosh, J. Am. Chem. Soc. **92**, (22), 6419 (1970).
- [118] E. Braswell, Am. Chem. Soc. **88**, 3653 (1984).
- [119] T. Tanaka, H. Saijo, M. Iwasaki, K. Hamazoe, H. Fujiyama, J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan. **50**, (1) (1987).
- [120] O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers, Acc. Chem. Res. **22**, (5), 171 (1989).
- [121] T. Tanaka, M. Iwasaki, J. Im. Sci. **33**, (3), 78 (1989).
- [122] T. Matsubara, T. Tanaka, J. Im. Sci. **35**, (4), 274 (1991).
- [123] T. Tanaka, T. Matsubara, J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, **54**, (4), 493 (1991).
- [124] T. Tanaka, T. Matsubara, J. Im. Sci. Technol. **37**, (6), 585 (1993).
- [125] L. Arbeloa, P. R. Ojeda, Chem. Phys. Lett. **87**, (6), 556 (1982).
- [126] F. L. Arbeloa, I. L. Gonzalez, P. R. Ojeda, I. L. Arbeloa, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, **78**, 989 (1982).
- [127] P. R. Ojeda, I. A. K. Amashta, J. R. Ochoa, I. L. Arbeloa, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. **2**, **84**, (1), 1 (1988).
- [128] D. Voet, J. G. Voet, Biochemistry, John Wiley & Sons, Inc. 869 (1995).
- [129] E. F. McCoy, I. G. Ross, Aust. J. Chem. **15**, 573 (1962)
- [130] W. Schmidt, Optische Spektroskopie, Verlag-Chemie, 163 (1994).
- [131] I. Y. Bershtein, O. F. Ginzburg, Russian Chem. Rev. **41**, (2), 97 (1972).
- [132] R. L. Reeves, R. S. Kaiser, J. Org. Chem. **35**, (11), 3670 (1970).
- [133] G. Scheibe, Angew. Chem. **52**, (42), 631 (1939).
- [134] G. Scheibe, Z. Elektrochemie, **52**, (6), 283 (1948).
- [135] W. Hoppe, Kolloid-Zeitschrift, **101**, (3), 300 (1942).
- [136] A. I. Alexandrov, V. A. Bykov, T. V. Pashkova, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **215**, 169 (1992).
- [137] G. Nemethy, Angew. Chem. **79**, (6), 260 (1967).
- [138] C. Tanford, Science, **200**, (2), 1012 (1978).
- [139] R. B. McKay, P. J. Hillson, Trans. Faraday Soc. **61**, 1800 (1965).
- [140] B. H. Zimm, J. Chem. Phys. **16**, (12), 1099 (1948).

- [141] B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16**, (12), 1093 (1948).
- [142] A. Holtzer, *J. Polym. Sci.* **17**, 432 (1955).
- [143] G. Porod, **10**, (2), 157 (1952).
- [144] K. Huber, S. E. Ingles, A. Katzenstein, W. Schlenker, *Langmuir*, eingereicht.
- [145] B. Herzog, K. Huber, A. R. Rennie, *J. Coll. Int. Sci.* **164**, 370 (1994).
- [146] M. E. Lamm, D. M. Neville, *J. Phys. Chem.* **69**, (11), 3872 (1965).
- [147] W. H. Stork, G. J. M. Lippits, M. Mandel, *J. Phys. Chem.* **76**, (12), 1772 (1972).
- [148] T. Förster, E. König, *Zeitschrift Elektrochemie*, **344**, 61, (3) (1957).
- [149] V. Zanker, *Z. Physik. Chem.* **199**, (4), 15 (1951).
- [150] G. S. Levinson, W. T. Simpson, W. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4314 (1957).
- [151] I. L. Arbeloa, P. R. Ojeda, *Chem. Phys. Lett.* **79**, (2), 347 (1981).
- [152] M. Marietta, E. Gal, G. R. Kelly, T. Kurucsev, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **69**, 395 (1973).
- [153] G. Scheibe, *Kolloid-Zeitschrift*, **82**, (1), 1 (1938).
- [154] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **83**, 498, (3) (1981).
- [155] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 7, (1) (1982).
- [156] B. Kopainsky, J. K. Hallermeier, W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 357, (4) (1982).
- [157] W. Burchard, *Advances in Polymer Science* 48, *Static and Dynamic Light Scattering from Branched Polymers and Biopolymers*, Springer-Verlag, 58 (1983).
- [158] P. Denking, W. Burchard, *J. Polym. Sci. Polymer Phys.* **29**, 589 (1991).
- [159] E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.* **23**, 596 (1955).
- [160] R. C. Oberthür, *Makromol. Chem.* **179**, 2693 (1978).
- [161] T. J. Thomas, V. A. Bloomfield, *Nucleic Acids Research*, **11**, (6), 1919 (1983).
- [162] T. Imae, L. Gagel, C. Tunich, G. Platz, T. Iwamoto, K. Funayama, *Langmuir*, **14**, 2197 (1998).
- [163] M. Djabourov, *Physics of Finely Devided Matter, Gelation of Physical Gels: The Gelatin Gels*, Springer-Verlag, 21 (1985).
- [164] Z. Dogic, S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.* **78**, (12), 2417 (1997).
- [165] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, T. Odijk, *Macromol.* **19**, 2232 (1986).
- [166] R. E. Graves, P. I. Rose, *J. Phys. Chem.* **79**, (7), 746 (1975).
- [167] B. Dammeier, W. Hoppe, *Acta Cryst.* **B27**, 2364 (1971).
- [168] H. Yoshioka, K. Nakatsu, *Chem. Phys. Lett.* **11**, (3), 255 (1971).
- [169] G. Scheibe, F. Haimerl, W. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **35**, 3067 (1970).
- [170] H. J. Nolte, *Chem. Phys. Lett.* **31**, (1), 134 (1975).
- [171] P. O. J. Scherer, S. F. Fisher, *Chem. Physics*, **86**, 269 (1984).
- [172] B. Norden, *J. Phys. Chem.* **81**, (2), 151 (1977).
- [173] H. Ecker, *Kolloid-Zeitschrift*, **92**, (1), 35 (1940).
- [174] H. Zimmermann, G. Scheibe, *Zeitschrift Elektrochemie*, **60**, 566 (1956).
- [175] J. T. Harris, M. E. Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1419 (1954).
- [176] K. Y. Burshtein, A. A. Bagatur'yants, M. V. Alfimov, *Chem. Phys. Lett.* **239**, 195 (1995).

- [177] S. D. Hamann, *Physico-Chemical Effects of Pressure*, Butterworths Scientific Publications, 144 (1957).
- [178] S. Sawamura, Y. Taniguchi, K. Suzuki, *Spectrochimica Acta*, **42A**, (5), 669 (1986).
- [179] P. Pollmann, D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, (8), 692 (1975).
- [180] P. Pollmann, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, (12), 1071 (1973).
- [181] H. Braun, T. Förster, *Z. Phys. Chem. N.F.* **78**, 40 (1972).
- [182] H. Braun, T. Förster, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, (9 / 10), 1091 (1966).
- [183] I. Tinoco, R. W. Woody, D. F. Bradley, *J. Chem. Phys.* **38**, (6), 1317 (1962).
- [184] G. Scheibe, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag-Chemie, Weinheim, 109 (1966).
- [185] L. Stryer, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1411 (1961).
- [186] D. M. Blow, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3566 (1959).
- [187] D. M. Blow, A. Rich, **82**, *J. Am. Chem. Soc.* 3572 (1959).
- [188] A. Rich, D. M. Blow, *Nature*, 423 (1958).
- [189] T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem.* **103**, 17 (1991).
- [190] G. Scheibe, A. Schöntag, F. Katheder, *Naturwissenschaften*, **29**, 499 (1939).
- [191] E. Michlbacher, *Z. Naturforsch.* **24A**, 790 (1969).
- [192] H. Stiel, K. Teuchner, W. Becker, W. Freyer, S. Dähne, *J. Mol. Structure*, **114**, 351 (1984).
- [193] V. Sundström, T. Gillbro, R. A. Gadonas, A. Piskarskas, *J. Chem. Phys.* **89**, (5), 2754 (1988).
- [194] H. D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, Verlag Chemie, 132 (1994).
- [195] W. Cooper, *Chem. Phys. Lett.* **7**, (1), 73 (1970).
- [196] S. Murata, *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan*, **52**, (6), 24 (1989).
- [197] M.-L. Horng, E. L. Quitevis, *J. Phys. Chem.* **97**, 12408 (1993).
- [198] M. Dinter, *J. Chem. Phys.* **80**, (6), 2914 (1984).
- [199] M. Dinter, *J. Chem. Phys.* **81**, (7), 3256 (1984).
- [200] G. Juzeliunas, *Z. Phys. D, Atoms, Molecules and Clusters*, **8**, 379 (1988).
- [201] H. Fidder, J. Terpstra, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, (10), 6895 (1991).
- [202] J. Moll, S. Dähne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **102**, (16), 6362 (1995).
- [203] L. Wolthaus, A. Schaper, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **225**, 322 (1994).
- [204] K. Shinbo, F. Kaneko, S. Kobayashi, *Thin Solid Films*, **243**, 630 (1994).
- [205] P. Collings, M. Hird, *Introduction To Liquid Crystals*, Taylor & Francis, 186 (1997).
- [206] J. Borgström, P.-O. Quist, L. Piculell, *Macromolecules*, **29**, 5926 (1996).
- [207] J. C. Horton, A. M. Donald in *Physcal Networks*, Elsevier Applied Science, 159 (1990).
- [208] O. Koch, *Diplomarbeit*, Bremen (1998).
- [209] W. Burchardt, *Chem. in unserer Zeit*, **23**, (2), 37 (1989).
- [210] H. Rehage, M. Veyssie, *Angew. Chem.* **102**, 497 (1990).
- [211] D. P. Knight, *Im Sci. J.* **45**, 183 (1997).
- [212] R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **35**, (3), 1059 (1961).
- [213] R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **41**, (8), 2280 (1964).

- [214] M. Lindrum, I. Y. Chan, *J. Chem. Phys.* **104**, (14), 5359, (1996).
- [215] C. Spitz, S. Dähne, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, (5), 738, (1998).
- [216] N. S. Bayliss, *J. Chem. Phys.* **18**, (3), 292, (1950).
- [217] H.-D. Brauer, R. Schmidt, H. Kelm, *High Pressure Chemistry*, D. Reidel Puplisching, 521, (1978).
- [218] B. Y. Okamoto, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **61**, (7), 2870, (1974).
- [219] W. West, A. L. Geddes, *J. Phys. Chem.* **68**, (4), 837, (1963).
- [220] R. E. Gibson, O. H. Loeffler, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 898 (1941).
- [221] H. Eisenberg, *J. Chem. Phys.* **43** (11), 3887 (1965).
- [222] A. Zipp, W. Kauzmann, *J. Chem. Phys.* **59**, (8), (1973).
- [223] M. van Burgel, D. A. Wiersma, K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **102**, (1), 20, (1994).
- [224] Landolt Börnstein, Bd. IV, *Eigenschaften der Materie bei hohen Drucken*, Springer-Verlag, 92 (1980).
- [225] I. Y. Chan, A. J. Hallock, *J. Chem. Phys.* **107**, (22), 9297, (1997).
- [226] J. N. Murell, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Hochschultaschenbücher, 155, (1963).
- [227] P. F. Gordon, P. Gregory, *Akademie-Verlag Berlin*, 152, (1983).
- [228] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants*, Springer-Verlag, 43, (1980).
- [229] A. Loewenstein, M. Brenman, *Liq. Cryst.* **17**, (4), 499, (1994).
- [230] L. A. Brey, G. B. Schuster, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **71**, (7), 2765, (1979).



## Lebenslauf

Name	Bernd Neumann
geboren	am 17.11.1968 in Minden
Familienstand	ledig
Schulbildung	Grundschule von 1975-1979 Gymnasium von 1979-1988 (Abitur)
Studium	1988-1994 Chemiestudium an Universität-GH Paderborn  Von Mai 1994 bis November 1994 Diplomarbeit im Fachgebiet Physikalische Chemie  Seit November 1994 Dissertation im gleichen Fachgebiet
Berufliche Tätigkeit	Seit 1996 wissenschaftlicher Angestellter an der Universität- GH Paderborn