

Zusammenfassung

Ionoide organische Farbstoffe zeigen insbesondere in wässriger Lösung ein komplexes Aggregationsverhalten. Zur Aufklärung dieses Verhaltens werden die unterschiedlichsten Meß-Verfahren 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}F -NMR- und der UV/VIS-Spektroskopie sowie der statischen Lichtstreuung, untersucht.

Die Ergebnisse der ^{19}F -NMR- und der UV/VIS-Spektroskopie lassen sich im Sinne eines Monomer/Dimer-Gleichgewichts interpretieren. Die mit beiden Meßmethoden ermittelte freie Enthalpie der Dimerisierung liegt 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 Lichtstreuemessungen ergaben Aggregatgrößen, die weit über denen eines Dimers 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 Lichtstreuemessungen 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 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 ΔV

zugänglich. Die Diskussion der ΔV -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 bestimmten ΔV -Werte wurden durch die ebenfalls deutlich unterschiedlichen, aus spektroskopischen Untersuchungen bei Normaldruck ermittelten Twistwinkel β 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 ΔV -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 α 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.