

## 71. Neue Sulfobutyl-haltige Bis(dimethinmerocyanin)-Farbstoffe mit isolierten Chromophoren im Molekül und deren Aggregationsverhalten in wässriger Lösung

von Manfred Kussler und Heinz Balli\*

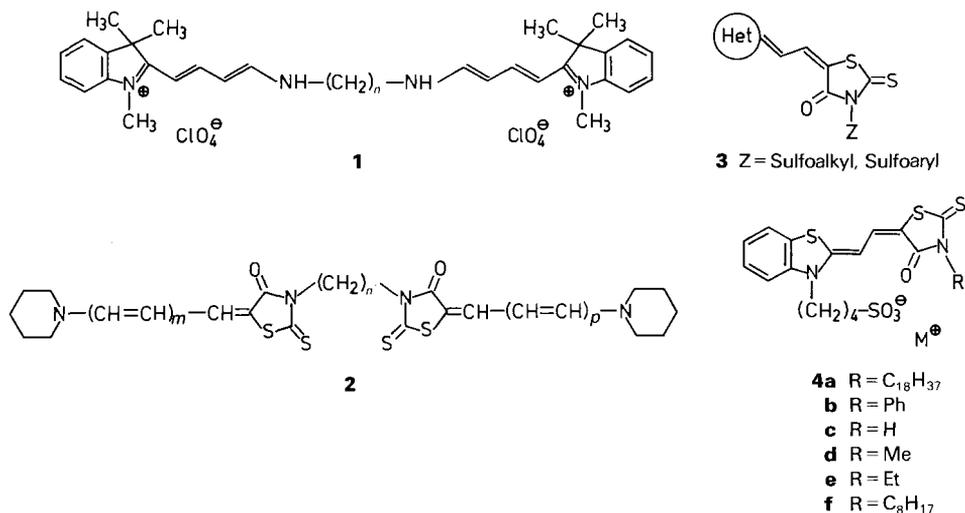
Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannis-Vorstadt 10, CH-4056 Basel

(17.III.89)

### Novel Bis(dimethinemerocyanine) Dyes with Isolated Chromophores in the Molecule Containing the Sulfobutyl Group and their Aggregation Tendency in Aqueous Solution

The bis(dimethinemerocyanine) dyes **7a–c** with chromophores separated by a polymethylene chain as 'isolator' are synthesized in good yield. Their aggregation tendency in organic solvents, organic solvents/H<sub>2</sub>O mixtures, and in H<sub>2</sub>O is investigated. In organic solvents, the dyes **7a–b** show a splitted absorption band, due to interaction of the two chromophores of the dye. In H<sub>2</sub>O, **7a** exhibits an intense absorption band at 496 nm ( $\epsilon = 224\,300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) with a small width ( $\bar{\nu}_{1/2} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) and shoulders at 552 and 580 nm. In presence of starch, this absorption band shifts to 617 nm, probably due to J-aggregation. The dye **7b** shows the same spectral behaviour as **7a**. In contrast, **7c** exhibits an absorption band without splitting in organic solvents; the interaction of the chromophores has disappeared. In H<sub>2</sub>O and in H<sub>2</sub>O containing starch, **7c** shows a wide absorption band, due to interaction of the chromophores of the dye.

**1. Problemstellung.** – Vor einiger Zeit berichteten *Kiprianov* und Mitarbeiter [1–9], dass Farbstoff-Moleküle mit zwei Chromophoren, die durch eine gesättigte Kohlenwasserstoff-Kette voneinander getrennt sind, in Lösung untereinander Wechselwirkung zei-

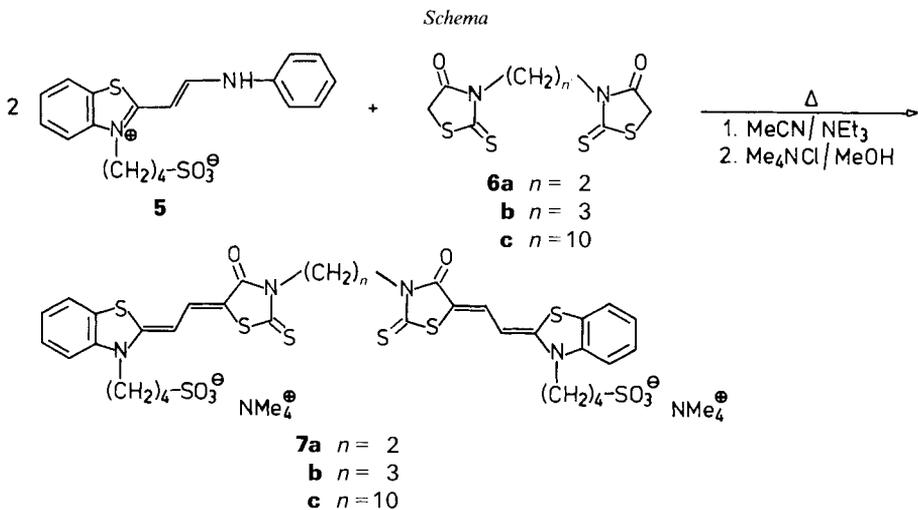


gen; dies führt zu einer Aufspaltung der Absorptionsbande. Die gleiche Aufspaltung fand *Davydov* [10] bei der Untersuchung der Absorptionsspektren von Naphthalin und Anthracen bei tiefen Temperaturen. *Kiprianov* und *Buryak* [9] untersuchten das Aggregationsverhalten der Bis(hemicyanine) **1** in Nitromethan in Abhängigkeit von der Kettenlänge des aliphatischen 'Isolators'. Sie fanden, dass die Wechselwirkung der Farbstoff-Chromophore untereinander nicht mehr zu beobachten ist, wenn die Polymethylen-Kette zwischen den Farbstoff-Molekülen 6 CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $n = 6$ ) umfasst. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangten *Swiderski* und Mitarbeiter [11] [12] bei der Untersuchung des Aggregationsverhaltens symmetrischer und unsymmetrischer Bis(merocyanin)-Farbstoffe **2** in Aceton. Hingegen ist das spektrale Verhalten von Bis(dimethinmerocyanin)-Farbstoffen in H<sub>2</sub>O sowie in organischem Solvens/H<sub>2</sub>O in der Literatur nicht beschrieben.

Kürzlich berichteten wir, dass die Dimethinmerocyanin-Farbstoffe **3**, deren Donor-Teilchromophor eine langkettige Alkyl-Gruppe besitzt und über die 2-Position über eine Dimethin-Gruppe mit (Sulfoalkyl)- bzw. (Sulfoaryl)rhodaninen verknüpft ist, in H<sub>2</sub>O sowie in organischem Solvens/H<sub>2</sub>O J-Aggregation zeigen [13–15]. Bei Vertauschen von Sulfoalkyl-Gruppe und langkettigem Alkyl-Substituenten in Donor- und Akzeptor-Teilchromophor beobachtet man in H<sub>2</sub>O bei Merocyanin-Farbstoff **4a** ebenfalls eine J-Bande, bei den Farbstoffen **4b–e** hingegen eine K-Bande [16]. Das kürzlich hergestellte Octyl-Derivat **4f** zeigt in H<sub>2</sub>O ebenfalls eine K-Bande bei 543 nm [17].

Es ist daher von Interesse, das Aggregationsverhalten der Sulfobutyl-haltigen Bis(dimethinmerocyanin)-Farbstoffe **7a–c** in H<sub>2</sub>O und in organischem Solvens/H<sub>2</sub>O zu untersuchen. Ebenso wird die Wechselwirkung der Farbstoff-Chromophore in organischen Solventien in Abhängigkeit von der Polymethylen-Kettenlänge des aliphatischen 'Isolators' überprüft.

**2. Synthesen.** – Die Bis(dimethinmerocyanin)-Farbstoffe **7a–c** sind aus (2-Anilinovinyl)betain **5** [16] und den Rhodaninen **6a–c** [11] [18] in MeCN in Gegenwart von Et<sub>3</sub>N in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (*Schema*).



**3. Aggregationsverhalten der Farbstoffe 7a–c.** – Das spektrale Verhalten des Farbstoffes **7a** in DMSO, MeOH, H<sub>2</sub>O sowie in DMSO/H<sub>2</sub>O und MeOH/H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung ist in *Tab. 1* zusammengefasst (s. auch *Fig. 1* und *2*).

Tab. 1. UV/VIS-Daten des Farbstoffes **7a** in DMSO, MeOH, H<sub>2</sub>O, DMSO/H<sub>2</sub>O, MeOH/H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}^1$ [nm]	$\epsilon^1 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}^2$ [nm]	$\epsilon^2 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]
DMSO	548	118,0	499	99,9
DMSO/H <sub>2</sub> O 1:1	557	66,4	498	128,6
DMSO/H <sub>2</sub> O 1:3	555	35,8	498	170,8
MeOH	544	84,4	487	128,5
MeOH/H <sub>2</sub> O 9:1	548	86,1	489	132,1
MeOH/H <sub>2</sub> O 4:1	550	85,0	490	140,7
MeOH/H <sub>2</sub> O 7:3	554	73,8	492	150,7
MeOH/H <sub>2</sub> O 3:2	555	64,3	493	161,2
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:1	556	51,4	494	175,2
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:3	555	32,5	496	209,0
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:4	555	23,0	496	220,0
H <sub>2</sub> O	552	18,3	496	224,3
H <sub>2</sub> O/Stärke	617	170,9	497	31,8

<sup>a)</sup> Konzentration des Farbstoffes **7a** in DMSO und in MeOH:  $8 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in DMSO/H<sub>2</sub>O und in MeOH/H<sub>2</sub>O:  $4 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in H<sub>2</sub>O:  $4 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in H<sub>2</sub>O/Stärke:  $5 \cdot 6 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

Erwartungsgemäss zeigt **7a** in DMSO (*Kurve a* in *Fig. 1*) und in MeOH (*Kurve b* in *Fig. 1*) eine infolge Wechselwirkung der Farbstoff-Chromophore aufgespaltene Absorptionsbande, deren Habitus im wesentlichen den Dimerenspektren von Rhodamin 6G in 1,4-Dioxan sowie von Heptamethin-pyrylocyaninen in Chlorobenzol bzw. Chloroform [19–21] gleicht. In DMSO und in MeOH ist im untersuchten Konzentrationsbereich von

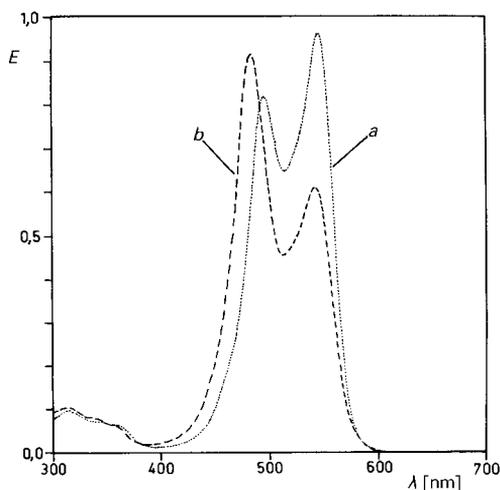


Fig. 1. UV/VIS-Spektrum von **7a** in DMSO und MeOH bei 25°. *Kurve a*: **7a** in DMSO,  $c = 8,16 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; *Kurve b*: **7a** in MeOH,  $c = 7,15 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

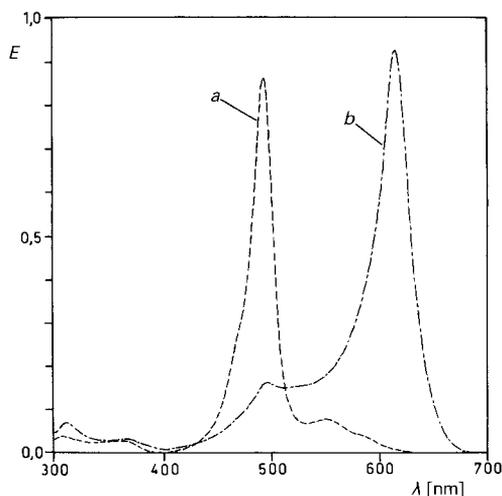


Fig. 2. UV/VIS-Spektrum von **7a** in H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung bei 25°. *Kurve a*: **7a** in H<sub>2</sub>O,  $c = 3,87 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; *Kurve b*: **7a** in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung,  $c = 5,45 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

$1,7 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  das *Lambert-Beer*'sche Gesetz erfüllt. Dies entspricht der Erwartung, da es sich bei den gelösten Farbstoff-Molekülen um über eine Ethylen-Gruppe verbrückte intramolekulare Dimerenspezies handelt. Die starke Wechselwirkung der Farbstoff-Chromophore in DMSO bzw. in MeOH zeigt sich auch deutlich in den Banden-Halbwertsbreiten:  $\tilde{\nu}_{\nu_2} = 3000 \text{ cm}^{-1}$  in DMSO und  $\tilde{\nu}_{\nu_2} = 3500 \text{ cm}^{-1}$  in MeOH.

In DMSO ist die langwellige Bande bei 548 nm intensiver als die kurzwellige Bande bei 499 nm (*Kurve a* in *Fig. 1*). Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 50% hat sich das Intensitätsverhältnis der beiden Banden umgekehrt. Bei weiterer Steigerung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes nimmt die Intensität der Bande bei 499 nm weiter zu; die Halbwertsbreite der Bande wird geringer. Das Absorptionsspektrum nähert sich immer mehr dem Habitus der Absorptionsbande in H<sub>2</sub>O (*Kurve a* in *Fig. 2*).

Im Gegensatz zu DMSO ist in MeOH die kurzwellig liegende Bande bei 487 nm intensiver als die langwellige bei 544 nm (*Kurve b* in *Fig. 1*). Mit steigendem H<sub>2</sub>O-Gehalt nimmt die Intensität der Bande bei 487 nm auf Kosten der Bande bei 544 nm weiter zu; es erfolgt eine schwache Rotverschiebung der intensiven Absorptionsbande von ca. 10 nm. Die Halbwertsbreite der Bande nimmt ab. Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 80% besitzt die Absorptionsbande weitgehend den gleichen Habitus wie in H<sub>2</sub>O selbst (*Kurve a* in *Fig. 2*).

In H<sub>2</sub>O erhält man eine schmale intensive Absorptionsbande bei 496 nm mit Schulter bei 552 nm (*Kurve a* in *Fig. 2*). Die Halbwertsbreite dieser Bande beträgt  $\tilde{\nu}_{\nu_2} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ , der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon = 224300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Weiterhin sind bei 470 nm und 580 nm Schultern angedeutet. Das *Lambert-Beer*'sche Gesetz ist in H<sub>2</sub>O im untersuchten Konzentrationsbereich von  $6,8 \cdot 10^{-5} - 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  erfüllt.

Beim Umkristallisieren von **7a** aus MeOH wird beim Filtrieren der rotviolettten Lösung festgestellt, dass sich das Filterpapier intensiv *blau* färbt. Dieser Farbumschlag wird möglicherweise durch J-Aggregation auf der H<sub>2</sub>O-haltigen Oberfläche der Cellulose verursacht. Diese Blaufärbung ist auch auf rauen Oberflächen von Kieselgel- und Aluminiumplatten, Tonplatten und Glasschliffen zu beobachten, wenn man einen Tropfen der methanolischen Farbstoff-Lösung auf den Träger bringt und der Luftfeuchtigkeit aussetzt. Jedoch kann die J-Bande in *wässriger* Lösung selbst bei Konzentrationen von  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  nicht nachgewiesen werden; auch durch Zusatz von Harnstoff bzw. Salzen wie AgNO<sub>3</sub>, NaCl, KCl oder Me<sub>4</sub>NCl lässt sich die J-Aggregatbildung nicht 'erzwingen'. Bei Zusatz von wässriger AgNO<sub>3</sub>- bzw. KCl-Lösung zur wässrigen Farbstoff-Lösung ist infolge Überschreitens des Löslichkeitsproduktes eine partielle Ausfällung des Farbstoffes zu beobachten; infolge Lichtstreuung erscheint die Absorptionsbande verbreitert.

Löst man den Farbstoff **7a** hingegen mit Hilfe von Ultraschall in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung, so beobachtet man in der Tat eine im roten Spektralbereich liegende Bande bei 617 nm, die gegenüber der Absorptionsbande der wässrigen Lösung um ca. 120 nm bathochrom verschoben ist (*Kurve b* in *Fig. 2*). Diese Rotverschiebung ist möglicherweise auf die Ausbildung hochmolekularer Aggregate (J-Aggregation) zurückzuführen; subjektiver Farbeindruck der wässrigen Stärke-Lösung: *blau*. Auffallend ist die grosse Verschiebung von 120 nm, die durch Zusatz von wässriger Stärke-Lösung zu der wässrigen Farbstoff-Lösung hervorgerufen wird. Es ist bemerkenswert, dass sowohl in H<sub>2</sub>O als auch in wässriger Stärke-Lösung die gleiche Halbwertsbreite der Bande ( $\tilde{\nu}_{\nu_2} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten ist. Die in Stärke-Lösung bei 497 nm angedeutete Bande ist möglicherweise auf die gleiche Spezies zurückzuführen, die die schmale Absorptionsbande in H<sub>2</sub>O erzeugt.

Während die wässrige Lösung von **7a** eine 'echte' Lösung ist, zeigt die Lösung des Farbstoffes in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung eine schwache Lichtstreuung (*Tyndall*-Effekt), die auf kolloidal gelöste Teilchen zurückzuführen ist. Die Stärke-Lösung von **7a** ist auffallend stabil und zeigt bezüglich Habitus und Intensität der Bande nach 10 d immer noch das gleiche Absorptionsspektrum. Partielle Ausfällungen sind nicht zu beobachten.

Das Absorptionsverhalten des Farbstoffes **7b** in MeOH, MeOH/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O sowie in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung ist in *Tab. 2* zusammengefasst (s. auch *Fig. 3*).

Tab. 2. UV/VIS-Daten des Farbstoffes **7b** in MeOH, H<sub>2</sub>O, MeOH/H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}^1$ [nm]	$\epsilon^1 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}^2$ [nm]	$\epsilon^2 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]
MeOH	536	138,6	500	98,8
MeOH/H <sub>2</sub> O 9:1	540	140,2	495	100,4
MeOH/H <sub>2</sub> O 4:1	544	127,3	494	104,5
MeOH/H <sub>2</sub> O 7:3	547	116,6	494	120,2
MeOH/H <sub>2</sub> O 3:2	548	90,6	495	133,3
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:1	550	71,0	495	160,8
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:3	550	33,9	498	192,1 <sup>b)</sup>
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:4	550	28,9	498	202,7 <sup>b)</sup>
H <sub>2</sub> O	540	21,2	499	211,4 <sup>b)</sup>
H <sub>2</sub> O/Stärke	607	115,9	500	27,3

a) Konzentration des Farbstoffes **7b** in MeOH:  $7 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in MeOH/H<sub>2</sub>O:  $5-8 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in H<sub>2</sub>O:  $4-5 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in H<sub>2</sub>O/Stärke:  $8-9 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

b) Zusätzlich noch sh bei 585 nm mit  $\epsilon = 13000$  l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>.

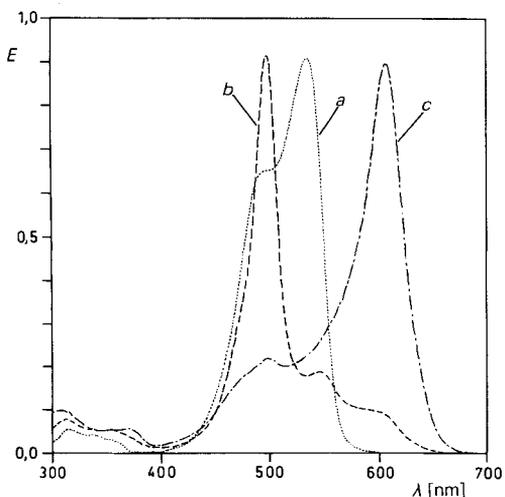


Fig. 3. UV/VIS-Spektrum von **7b** in MeOH, H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung bei 25°. Kurve a: **7b** in MeOH,  $c = 6,58 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; Kurve b: **7b** in H<sub>2</sub>O,  $c = 4,36 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; Kurve c: **7b** in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung,  $c = 7,71 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

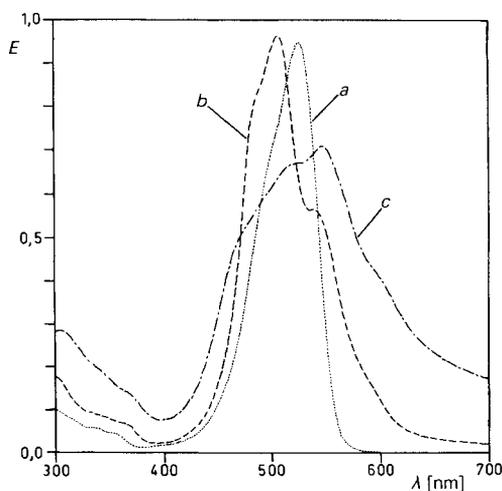


Fig. 4. UV/VIS-Spektrum von **7c** in MeOH, H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung bei 25°. Kurve a: **7c** in MeOH,  $c = 6,24 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; Kurve b: **7c** in H<sub>2</sub>O,  $c = 9,02 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; Kurve c: **7c** in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung,  $c = 1,70 \cdot 10^{-5}$  mol · l<sup>-1</sup>.

Im Gegensatz zu Farbstoff **7a** ist bei Merocyanin **7b** in MeOH die langwellige Bande bei 536 nm am intensivsten; die kurzwellige Bande bei 500 nm ist weniger stark ausgeprägt als bei **7a** und erscheint als Schulter (*Kurve a* in *Fig. 3*). Die Wechselwirkung der beiden über eine Trimethylen-Gruppe verbrückten Farbstoff-Chromophore von **7b** ist geringer als bei **7a**; dies bestätigt auch die geringere Halbwertsbreite bei **7b** in MeOH ( $\tilde{\nu}_{1/2} = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mit steigendem H<sub>2</sub>O-Gehalt nimmt die Intensität der Schulter zu; es erfolgt eine Aufspaltung der Absorptionsbande. In MeOH/H<sub>2</sub>O 7:3 sind die beiden Banden etwa gleich intensiv. Bei weiterer Erhöhung des H<sub>2</sub>O-Gehaltes wird die kurzwellige Bande bei 498 nm auf Kosten der langwelligen bei 550 nm intensiver und nimmt immer mehr den Habitus der Absorptionsbande in H<sub>2</sub>O an (*Kurve b* in *Fig. 3*). Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 80% beobachtet man bezüglich des Habitus, des molaren Extinktionskoeffizienten sowie der Intensitätsverhältnisse das gleiche Spektrum wie in H<sub>2</sub>O selbst. Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt > 50% tritt bei 585 nm zusätzlich eine Schulter auf, die jedoch stärker ausgeprägt ist als bei Merocyanin **7a**; der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  dieser Schulter beträgt  $13000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

In H<sub>2</sub>O beobachtet man für **7b** eine ähnlich strukturierte Absorptionsbande wie bei Farbstoff **7a**. Die Halbwertsbreite dieser Bande beträgt ebenfalls  $\tilde{\nu}_{1/2} = 1000 \text{ cm}^{-1}$  (*Kurve b* in *Fig. 3*). Auch bei **7b** ist das *Lambert-Beer*'sche Gesetz sowohl in MeOH ( $1,4 \cdot 10^{-4} - 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) als auch in H<sub>2</sub>O ( $9,5 \cdot 10^{-5} - 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in den untersuchten Konzentrationsbereichen erfüllt.

Löst man den Farbstoff **7b** mit Hilfe von Ultraschall in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung, so resultiert wie bei Merocyanin **7a** eine im roten Spektralbereich liegende Bande, die gegenüber der Absorptionsbande in wässriger Lösung um 108 nm bathochrom verschoben ist (*Kurve c* in *Fig. 3*). Die Bande erscheint bei 607 nm und besitzt eine Halbwertsbreite von  $\tilde{\nu}_{1/2} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ; subjektiver Farbeindruck der wässrigen Stärke-Lösung: *rotstichiges Blau*. Auch hier ist die Schulter bei 500 nm möglicherweise auf die gleiche Spezies zurückzuführen, die die Absorption in H<sub>2</sub>O verursacht. Im Gegensatz zu **7a** erscheint die rotverschobene Bande in Stärke-Lösung verbreitert. Diese Verbreiterung ist möglicherweise auf kolloidal gelöste Teilchen zurückzuführen, zumal eine deutliche Lichtstreuung (*Tyndall*-Effekt) zu beobachten ist. Jedoch zeigt die Stärke-Lösung von **7b** nach 10 d bezüglich des Habitus und der Bandenintensität immer noch das gleiche Absorptionsspektrum. Partielle Ausfällungen sind nicht zu beobachten.

Das spektrale Verhalten des Farbstoffes **7c** in MeOH, MeOH/H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung ist in *Tab. 3* zusammengefasst (s. auch *Fig. 4*).

In MeOH ist das gleiche Absorptionsspektrum wie bei den Dimethinmerocyanin-Farbstoffen **3** (Het = Benzothiazol-Gruppe) und **4** zu beobachten, d. h. bei der Polymethylen-Kettenlänge des aliphatischen 'Isolators'  $n = 10$  zeigen die beiden Farbstoff-Chromophore untereinander keine Wechselwirkung mehr; es resultiert das Absorptionsspektrum der Monomerspezies (*Kurve a* in *Fig. 4*). Die Halbwertsbreite der Bande beträgt  $\tilde{\nu}_{1/2} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ .

In MeOH sowie in MeOH/H<sub>2</sub>O ist bis zu einem H<sub>2</sub>O-Gehalt von 20% eine Schulter bei 500 nm lediglich angedeutet. Bei einem H<sub>2</sub>O-Gehalt  $\geq 30\%$  erfolgt eine Aufspaltung der Absorptionsbande. In MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1 sind die beiden Banden etwa gleich intensiv. Bei zunehmendem H<sub>2</sub>O-Gehalt wird die kurzwellige Bande bei 510 nm intensiver; die langwellige Bande bei 540 nm erscheint nur noch als Schulter. Der Habitus der Banden in MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 und 1:4 gleicht im wesentlichen dem Spektrum in H<sub>2</sub>O bei niedriger Konzentration (*Kurve b* in *Fig. 4*).

Tab. 3. UV/VIS-Daten des Farbstoffes **7c** in MeOH, H<sub>2</sub>O, MeOH/H<sub>2</sub>O und in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung<sup>a)</sup>

Lösungsmittel	$\lambda_{\max}^1$ [nm]	$\varepsilon^1 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\max}^2$ [nm]	$\varepsilon^2 \cdot 10^{-3}$ [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]
MeOH	527	152,2	–	–
MeOH/H <sub>2</sub> O 9:1	530	156,9	–	–
MeOH/H <sub>2</sub> O 4:1	534	147,0	–	–
MeOH/H <sub>2</sub> O 7:3	535	143,8	510	116,7
MeOH/H <sub>2</sub> O 3:2	536	131,5	510	118,7
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:1	538	121,0	510	118,0
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:3	540	93,0	511	130,6
MeOH/H <sub>2</sub> O 1:4	541	85,6	511	123,6
H <sub>2</sub> O	540	60,8	510	106,4 <sup>b)</sup>
H <sub>2</sub> O	540	48,8	505	92,8 <sup>c)</sup>
H <sub>2</sub> O	540	42,0	489	97,6 <sup>d)</sup>
H <sub>2</sub> O/Stärke	548	e)	520	e) f)

a) Konzentration des Farbstoffes **7c** in MeOH:  $6 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in MeOH/H<sub>2</sub>O:  $6-8 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>; in H<sub>2</sub>O/Stärke:  $8 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

b) Konzentration von **7c** in H<sub>2</sub>O:  $9 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>.

c) Konzentration von **7c** in H<sub>2</sub>O:  $2 \cdot 10^{-5}$  mol · l<sup>-1</sup>.

d) Konzentration von **7c** in H<sub>2</sub>O:  $1 \cdot 10^{-4}$  mol · l<sup>-1</sup>.

e)  $\varepsilon$  wurde aufgrund der Lichtstreuung nicht bestimmt.

f) Zusätzlich noch sh bei 590 nm.

Während die Lösungen von **7c** in MeOH/H<sub>2</sub>O 1:3 und 1:4 keinen Tyndall-Effekt zeigen, nimmt die Lichtstreuung bei der wässrigen Lösung zu. Wie aus Kurve *b* in Fig. 4 ersichtlich ist, läuft die Absorptionsbande infolge Lichtstreuung bis weit in den NIR-Bereich aus. Im Absorptionsbereich der wässrigen Lösung sind Schultern bei 484 nm und 590 nm angedeutet. Trotz der Lichtstreuung sind die  $\varepsilon$ -Werte gut reproduzierbar; die Abweichung beträgt max. 10%. Das Lambert-Beer'sche Gesetz ist bei Farbstoff **7c** in MeOH im untersuchten Konzentrationsbereich ( $1,3 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>) erfüllt. Hingegen zeigt **7c** in H<sub>2</sub>O eine auffällige Konzentrationsabhängigkeit; das Lambert-Beer'sche Gesetz ist nur in engen Konzentrationsbereichen erfüllt. Die Lage des Maximums der Schulter bei 540 nm ist weitgehend konzentrationsunabhängig, wogegen bei hohen Konzentrationen eine deutliche Blauverschiebung der kurzwelligen Bande bei 510 nm erfolgt, begleitet von einer Abnahme von  $\varepsilon$  und Zunahme von  $\tilde{\nu}_{1/2}$ . Während also bei den Farbstoffen **7a** und **7b** in wässriger Lösung die Wechselwirkung der beiden über eine Kohlenwasserstoff-Kette verknüpften Farbstoff-Chromophore abnimmt, nimmt sie bei Merocyanin **7c** zu.

Der Habitus der Absorptionsbande der wässrigen Lösung von **7c** bleibt innerhalb des Konzentrationsbereiches  $1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup> weitgehend erhalten; die Halbwertsbreite der Bande beträgt  $\tilde{\nu}_{1/2} = 2200$  cm<sup>-1</sup>. Im Konzentrationsbereich  $2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$  mol · l<sup>-1</sup> ist eine Blauverschiebung der kurzwelligen Bande von ca. 5 nm zu beobachten; jedoch nimmt die Banden-Halbwertsbreite zu, die Intensitäten von Bande und Schulter aber ab. Bei weiterer Steigerung der Konzentration ( $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  mol · l<sup>-1</sup>) erfolgt kontinuierlich weitere Blauverschiebung der kurzwelligen Bande. Bei einer Konzentration von ca.  $10^{-4}$  mol · l<sup>-1</sup> liegt die intensive Bande bei 489 nm, also 21 nm hypsochromer als bei der Konzentration von  $10^{-6}$  mol · l<sup>-1</sup>. Die Intensität der beiden Banden hat weiterhin abgenommen; die Halbwertsbreite der Bande beträgt  $\tilde{\nu}_{1/2} = 3000$  cm<sup>-1</sup>.

In gesättigter, wässriger Stärke-Lösung resultiert – im Gegensatz zu **7a** und **7b** – eine breite Bande, die sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Spektralbereich strukturiert ist (Kurve *c* in Fig. 4). Die Bande läuft infolge Lichtstreuung bis weit in den

NIR-Bereich aus. Die Lösung von **7c** in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung ist nicht sonderlich stabil; bereits nach 1 d ist eine merkliche Ausfällung des Farbstoffes zu beobachten.

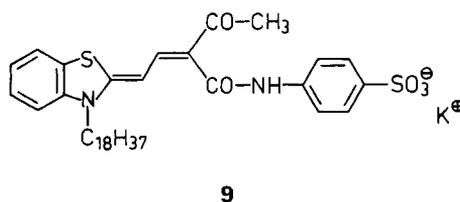
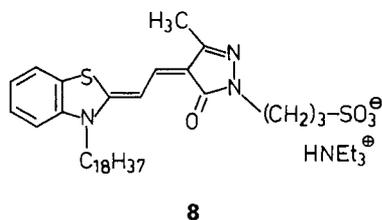
**4. Diskussion.** – Die Bis(dimethinmerocyanin)-Farbstoffe **7a** und **7b**, deren Chromophore durch eine Ethylen- bzw. Trimethylen-Gruppe voneinander getrennt sind, zeigen in organischen Solventien eine infolge Wechselwirkung aufgespaltene breite Absorptionsbande. Hingegen beobachtet man bei Farbstoff **7c**, dessen Chromophore durch 10 CH<sub>2</sub>-Gruppen voneinander getrennt sind, in organischen Solventien eine Monomerenabsorption; die Halbwertsbreite dieser Bande ist geringer als bei den Merocyaninen **7a** und **7b**. In H<sub>2</sub>O resultiert bei **7a** und **7b** eine intensive Absorptionsbande mit geringer Halbwertsbreite und Schultern im langwelligen Bereich; bei **7c** erhält man hingegen eine breite Absorptionsbande. Dies bedeutet, dass bei den Farbstoffen **7a** und **7b** die Wechselwirkung in H<sub>2</sub>O geringer ist als in organischen Solventien; bei **7c** ist der umgekehrte Sachverhalt festzustellen.

Interessanterweise beobachtet man beim Lösen der Farbstoffe **7a** und **7b** in gesättigter, wässriger Stärke-Lösung eine Absorptionsbande mit geringer Halbwertsbreite, die gegenüber der Bande in H<sub>2</sub>O bei Merocyanin **7a** 120 nm, bei Farbstoff **7b** 108 nm bathochrom verschoben ist. Im Falle von **7c** ist hingegen eine breite, stark lichtstreuende Bande mit Strukturierung im kurz- und langwelligen Spektralbereich zu beobachten, die gegenüber der Bande in H<sub>2</sub>O nur eine geringe bathochrome Verschiebung aufweist.

Auffallend sind die grossen Verschiebungen der Absorptionsbanden bei den Farbstoffen **7a** (120 nm) und **7b** (108 nm) in H<sub>2</sub>O und in H<sub>2</sub>O/Stärke-Lösung. Ähnlich grosse Verschiebungen der Absorptionsbanden sind in der Reihe der symmetrischen Cyanin-Farbstoffe nur durch Verlängerung des Chromophors um eine Doppelbindung zu erreichen (vgl. Modell des freien Elektronengases von *Kuhn* [22] [23]). In der Reihe der Merocyanine, deren Absorptionsmaxima bekanntlich in vielen Lösungsmitteln konvergieren [24] [25], entspricht dies der Grössenordnung von 1 bis 2 Doppelbindungen.

Die bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande, die durch Zusatz von gesättigter, wässriger Stärke-Lösung zu der wässrigen Farbstoff-Lösung erfolgt, ist unerwartet. Frühere Untersuchungen [15] über den Einfluss von Zusätzen wie Detergentien, Harnstoff, Polysaccharide und Elektrolyte auf das Aggregationsverhalten von Merocyanin-Farbstoffen zeigen, dass sowohl in H<sub>2</sub>O als auch in wässriger Stärke-Lösung stets das gleiche Absorptionsspektrum zu beobachten ist: so zeigen die Farbstoffe **3** und **4a** stets eine J-Bande, Merocyanin **8** eine H-Bande und **9** eine infolge Wechselwirkung aufgespaltene Absorptionsbande. Die Farbstoffe **4b-f** zeigen unter den gleichen Bedingungen stets eine K-Bande [17].

Inwieweit die Rotverschiebung der schmalen Absorptionsbande durch J-Aggregation oder durch Komplex-Bildung der Farbstoff-Moleküle mit Stärke verursacht wird, müs-



sen weitere Untersuchungen zeigen. Auch die Ursache der Bildung der schmalen Absorptionsbande in  $H_2O$  bei den Farbstoffen **7a** und **7b** ist bisher unbekannt. Es ist jedoch festzuhalten, dass eine bestimmte Konstitution des Farbstoffes notwendig ist; denn lediglich die über eine Ethylen- bzw. Trimethylen-Gruppe verbrückten Farbstoff-Chromophore zeigen diese schmale Absorptionsbande in  $H_2O$  und die bathochrome Verschiebung in wässriger Stärke-Lösung. Sind die beiden Chromophore durch 10  $CH_2$ -Gruppen voneinander getrennt, so ist trotz gleicher Struktur der Chromophore nur noch eine breite Absorptionsbande mit geringer bathochromer Verschiebung zu beobachten.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2.230-0.86) unterstützt.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Schmp. (nicht korrigiert): Heizblock. IR-Spektren: PE 682 der Fa. Perkin-Elmer; KBr-Pressling (Angabe von  $\bar{\nu}$  in  $cm^{-1}$ ). UV/VIS-Spektren: Lambda 5 der Fa. Perkin-Elmer und Acta M IV der Fa. Beckman Instruments; Angabe von  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$  [ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]) in nm. Die Mikro-Elementaranalysen wurden in den analytischen Abteilungen von Ciba-Geigy AG und Sandoz AG, Basel, durchgeführt.

1. Merocyanine **7** (s. Tab. 1–3). 1.1. Bis(tetramethylammonium)-4,4'-[(ethan-1,2-diyl)bis(4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl-5-yliden)bis(ethan-2,1-diyliden)bis(2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden-3-yl)]bisbutansulfonat (**7a**). Es werden 0,83 (2,06 mmol) 4-[2-(2-Anilinovinyl)benzothiazol-3-io]butansulfonat (**5**) [16] und 0,30 g (1,03 mmol) 3,3'-(Ethan-1,2-diyl)bis[2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-on] (**6a**) [18] in 20 ml MeCN in Gegenwart von 5 ml  $Et_3N$  7 h gekocht. Nach Erkalten wird die Lsg. eingedampft, der Rückstand in 10 ml heissem MeOH gelöst und mit einer Lsg. von 11,00 g  $Me_4NCl$  in 30 ml MeOH versetzt und die Lsg. nach kurzem Aufkochen langsam abgekühlt. Der erhaltene Niederschlag wird abgesaugt und mit MeOH gewaschen. Umkristallisation aus  $Me_4NCl$ -haltigem MeOH: 0,93 g (88%) rotviolette verfilzte Nadeln mit bronzefarbenem Oberflächenglanz. Schmp. 308–315° (Zers.). IR (KBr): 1680w (CO), 1565m, 1510s, 1470m, 1380m, 1315s, 1200s, 1170s. Anal. ber. für  $C_{42}H_{56}N_6O_8S_8$  (1029,4): C 49,00, H 5,48, N 8,16, O 12,43; gef.: C 48,8, H 5,6, N 8,1, O 12,6.

1.2. Bis(tetramethylammonium)-4,4'-[(propan-1,3-diyl)bis(4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl-5-yliden)bis(ethan-2,1-diyliden)bis(2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden-3-yl)]bisbutansulfonat (**7b**). Analog **7a** werden 0,82 g (2,03 mmol) **5** [16] und 0,31 g (1,01 mmol) 3,3'-(Propan-1,3-diyl)bis[2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-on] (**6b**) [11] umgesetzt. Umkristallisation aus  $Me_4NCl$ -haltigem MeOH: 0,95 g (88%) rotvioletes feinkristallines Pulver mit grünem Oberflächenglanz. Schmp. 230–238° (Zers.). IR (KBr): 1680w (CO), 1510s, 1470m, 1380m, 1315m, 1200s, 1125m. Anal. ber. für  $C_{43}H_{58}N_6O_8S_8 \cdot 1,1 H_2O$  (1063,3): C 48,57, H 5,71, N 7,90, O 13,69, S 24,12; gef.: C 48,87, H 5,73, N 8,09, O 14,00, S 23,84.

1.3. Bis(tetramethylammonium)-4,4'-[(decan-1,10-diyl)bis(4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidin-3-yl-5-yliden)bis(ethan-2,1-diyliden)bis(2,3-dihydrobenzothiazol-2-yliden-3-yl)]bisbutansulfonat (**7c**). Analog **7a** werden 0,8 g (1,99 mmol) **5** [16] und 0,4 g (0,99 mmol) 3,3'-(Decan-1,10-diyl)bis[2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-on] (**6c**) [18] umgesetzt. Umkristallisation aus EtOH: 1,0 g (88%) rotvioletes feinkristallines Pulver. Schmp. 174–180° (Zers.). IR (KBr): 2920m, 2850w (CH), 1675m (CO), 1560m, 1510s, 1470m, 1375m, 1315s, 1200–1125s (br.), 1035m. Anal. ber. für  $C_{50}H_{72}N_6O_8S_8 \cdot 0,6 H_2O$  (1152,4): C 52,11, H 6,40, N 7,29, O 11,94; gef.: C 52,1, H 6,5, N 7,5, O 11,9.

2. UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen: Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  sowie des Aggregationsverhaltens in  $H_2O$ , ges., wässr. Stärke-Lösung, DMSO/ $H_2O$  und MeOH/ $H_2O$ . Alle UV/VIS-Messungen erfolgen in einer auf 25° thermostatisierten Küvette (MeOH (Uvasol) und DMSO (Uvasol) von Merck). Das Aggregationsverhalten der Farbstoffe wird in bidest.  $H_2O$  untersucht. Die Untersuchungen in org. Solvens/ $H_2O$  erfolgen durch Zugabe entsprechender Vol.  $H_2O$  zu der DMSO- bzw. MeOH-Stammllsg. Die ges., wässr. Stärke-Lsg. wird vor Gebrauch 3mal über Celite® (Aldrich-Chemie GmbH) filtriert. Die Farbstoffe werden in dem jeweiligen Lsgm. durch 15 min Behandlung im Ultraschallbad gelöst.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. I. Kiprianov, I. L. Mushkalo, *Zh. Org. Khim.* **1965**, *1*, 744.
- [2] A. I. Kiprianov, V. Yu. Buryak, *Ukr. Khim. Zh.* **1968**, *34*, 1016.
- [3] A. I. Kiprianov, V. Yu. Buryak, *Ukr. Khim. Zh.* **1968**, *34*, 1019.
- [4] A. I. Kiprianov, I. L. Mushkalo, *Ukr. Khim. Zh.* **1969**, *35*, 1175.
- [5] A. I. Kiprianov, G. G. Dyadyusha, *Ukr. Khim. Zh.* **1969**, *35*, 613.
- [6] A. I. Kiprianov, *Usp. Khim.* **1971**, *40*, 1284.
- [7] A. I. Kiprianov, *Usp. Khim.* **1971**, *40*, 1294.
- [8] F. A. Mikhailenko, A. N. Boguslavskaya, A. I. Kiprianov, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **1971**, *7*, 137.
- [9] A. I. Kiprianov, V. Yu. Buryak, *Zh. Org. Khim.* **1973**, *9*, 1257.
- [10] A. S. Davydov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1948**, *18*, 201.
- [11] M. Dabrowska-Przybylska, J. Swiderski, W. Markocki, *Roczn. Chem.* **1969**, *43*, 1499.
- [12] M. Przybylska, J. Swiderski, *Roczn. Chem.* **1970**, *44*, 2119.
- [13] E. Langhals, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1782.
- [14] M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1583.
- [15] M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 17.
- [16] M. Kussler, H. Balli, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 295.
- [17] M. Kussler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] L. G. S. Brooker, *Eastman Kodak Co.*, 05.05.1942; U. S. Pat. 2282116.
- [19] K. H. Drexhage, M. Kussler, B. Sens, 82. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft, Bielefeld, 1983.
- [20] B. Sens, Dissertation, Universität Siegen, 1984.
- [21] M. Kussler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 840.
- [23] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1198.
- [24] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. van Dyke, E. van Lare, G. van Zandt, F. L. White, H. W. J. Cressman, S. G. Dent, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5332.
- [25] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3812.