

Lichtabsorption von Farbstoff-Molekülpaaren in Sandwichsystemen aus monomolekularen Schichten

V. CZIKKELY, G. DREIZLER, H. D. FÖRSTERLING, H. KUHN, J. SONDERMANN, P. TILLMANN und J. WIEGAND

Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1821—1830 [1969]; eingegangen am 9. August 1969)

The absorption spectra of cyanine-like dye molecules in monolayer assemblies are investigated. Pairs between two different dye molecules were obtained by superposing monolayers containing the first and second dye respectively. The spectra of these aggregates are compared with the spectra of the corresponding monomers. The spectral shifts are calculated theoretically using a perturbation approach based on the time-dependent Schrödinger equation. The electronic interaction integrals are calculated from wave functions given by the onedimensional electron gas theory making allowance for the polarization of the π -electrons and the solvent. A quantitative agreement between predicted and observed shifts and intensity changes is found. It is concluded from our experiments that during the coating process of the second dye layer the dye molecules in this layer are able to diffuse within the layer to form pairs with the dye molecules fixed in the first layer.

In vorangehenden Arbeiten¹⁻³ wurde eine Technik entwickelt, die es gestattet, verschiedenartige Farbstoffchromophore aneinandzubringen, indem man auf eine monomolekulare Schicht mit einem Chromophor (Farbstoff I) eine zweite monomolekulare Schicht mit einem anderen Chromophor (Farbstoff II) aufzieht. Es wurde auf die Möglichkeit hingewiesen⁴, durch Untersuchung der Spektren solcher Schichtsysteme einerseits quantenchemische Ansätze zur Berechnung von Assoziatspektren überprüfen zu können und andererseits Aussagen über die genauere Struktur der Schichtsysteme zu erhalten.

In den üblichen quantenchemischen Methoden zur Berechnung von π -Elektronensystemen wird entweder die Elektronenwechselwirkung nicht berücksichtigt, oder es wird der Elektronenwechselwirkung und Antisymmetrisierung gleichzeitig Rechnung getragen, wobei der Schwierigkeitsgrad bei der numerischen Rechnung stark ansteigt. Berücksichtigt man die Elektronenwechselwirkung unter Vernachlässigung der Antisymmetrisierung, so ergibt sich ein hinreichend genaues und zugleich einfaches Rechenverfahren. Ein solches Verfahren, das der intramolekularen Wechselwirkung in dieser Weise

Rechnung trägt, ist vor einiger Zeit veröffentlicht worden^{5,6}. Man betrachtet jedes Elektron des Moleküls im Feld der Lichtwelle und in den durch die Lichtwelle beeinflussten Feldern der Wolken der übrigen π -Elektronen. Aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung resultiert dann ein Gleichungssystem, das mit dem Gleichungssystem identisch ist, das man für gekoppelte klassische Oszillatoren erhält, die im Feld der Lichtwelle stehen. In diesem Verfahren wird bei der Berücksichtigung des Koppelungseffektes zwischen zwei Elektronen im Formalismus nicht unterschieden, ob die beiden Elektronen dem gleichen Molekül oder verschiedenen Molekülen angehören. Das Verfahren kann daher unverändert auf Farbstoffassoziate übertragen werden.

Ein anderer für das Ergebnis wichtiger Punkt, in dem sich das Modell von den üblichen Verfahren zur Behandlung von π -Elektronen unterscheidet, besteht darin, daß dem Medium der σ -Elektronen und dem umgebenden Lösungsmittelmedium eine Dielektrizitätskonstante zugeschrieben wird, die der makroskopischen Dielektrizitätskonstante gesättigter Kohlenwasserstoffe entspricht⁵⁻⁷. Durch dieses Vorgehen werden die σ -Elektronen zwar nicht explizit

Sonderdruckanforderungen erbeten an Prof. Dr. H. KUHN, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Biegenstr. 12.

- ¹ M. M. ZWICK u. H. KUHN, Z. Naturforsch. **17 a**, 411 [1962]. — K. H. DREXHAGE, M. M. ZWICK u. H. KUHN, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **67**, 62 [1963]. — P. BARTH, K. H. BECK, K. H. DREXHAGE, H. KUHN, D. MÖBIUS, D. MOLZAHN, K. RÖLLIG, F. P. SCHÄFER, W. SPERLING u. M. M. ZWICK, in: Optische Anregung organischer Systeme, Ver-

lag Chemie, Weinheim 1966, S. 639. — H. BÜCHER, H. KUHN, B. MANN, D. MÖBIUS, L. V. SZENTPÁLY u. P. TILLMANN, Phot. Sci. Eng. **11**, 233 [1967].

- ² H. BÜCHER, O. V. ELSNER, D. MÖBIUS, P. TILLMANN u. J. WIEGAND, Z. Phys. Chem. **65**, 152 [1969].
- ³ H. BÜCHER, K. H. DREXHAGE, M. FLECK, H. KUHN, D. MÖBIUS, F. P. SCHÄFER, J. SONDERMANN, W. SPERLING, P. TILLMANN u. J. WIEGAND, Mol. Crystals **2**, 199 [1967].
- ⁴ H. KUHN, Naturwiss. **54**, 429 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

berücksichtigt, es wird ihnen aber in vereinfachter Weise Rechnung getragen.

Die bisher üblichen Verfahren zur Behandlung von Molekül aggregaten enthalten entweder nur qualitative Ansätze⁸ oder gehen von einfachen Hückel-Modellen ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung aus⁹, oder es werden Parr-Pariser-Pople-Modelle diskutiert, bei denen der Polarisierbarkeit der σ -Elektronen und des Lösungsmittels nicht Rechnung getragen wird¹⁰; in anderen Ansätzen werden die Parameter der Theorie dem Experiment entnommen¹¹, oder die Abstoßungsintegrale zwischen Elektronen in verschiedenen Molekülen werden durch die Abstoßungsenergie von Punktdipolen angenähert¹²; diese Näherung gilt nur für große Abstände zwischen den betrachteten Molekülen und ist auf die in dieser Arbeit behandelten Farbstoffassoziate nicht anwendbar, weil die Abstoßungsintegrale damit viel zu groß erhalten werden (s. Anhang 1) und sich somit falsche Rückschlüsse auf die Orientierung der Einzelmoleküle im Aggregat ergeben¹³.

In keinem der bisherigen Ansätze ist ein Modell betrachtet worden, das ohne Parameteranpassung zu einer quantitativen Voraussage der bei der Assoziation auftretenden Bandenverschiebungen und Intensitätsänderungen geführt hat.

A. Theoretische Behandlung der Lichtabsorption von Molekül aggregaten

a) Einzelmoleküle

Zur Berechnung der Lichtabsorption von π -Elektronensystemen wird angenommen, daß sich das be-

trachtete Molekül in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten $D=2,5$ befindet; die σ -Elektronen werden wie ein Medium derselben Dielektrizitätskonstanten behandelt. Ein herausgegriffenes π -Elektron steht im Feld der Lichtwelle (Feldstärkenamplitude E_y in y -Richtung) und im gemittelten Feld der übrigen π -Elektronen, die ihrerseits vom Feld der Lichtwelle beeinflusst werden. Wie einleitend erwähnt, wird bei der quantenmechanischen Rechnung ein Resultat erhalten, das in Analogie zum Ergebnis einer klassischen Betrachtung von gekoppelten Oszillatoren steht^{5, 6}.

Ist m_0 die Masse eines jeden dieser klassischen Oszillatoren, $a_{ky} \cdot e$ die Ladung (e = Elementarladung), x_k die Kraftkonstante, q_k die Dämpfungskonstante und ξ_k die Elongation des Oszillators k und x_{kp} die Kopplungskonstante zwischen den Oszillatoren k und p , dann gilt für die Auslenkung des Oszillators k die Differentialgleichung

$$m_0 \ddot{\xi}_k + q_k \dot{\xi}_k + x_k \xi_k + \sum_{p \neq k} x_{kp} \xi_p = a_{yk} e E_y \sin \omega t. \quad (1)$$

Falls die vom Feld der Lichtwelle aufgenommene mittlere Leistung W_y genauso groß ist wie bei quantenmechanischer Betrachtung, sind die Größen x_k , x_{kp} und a_{yk} gegeben durch^{5, 6}

$$\begin{aligned} x_k &= m_0 \cdot \Delta E_k^2 / \hbar^2, \\ x_{kp} &= 2 m_0 J_{kp} \sqrt{\Delta E_k \Delta E_p} / \hbar^2, \\ a_{yk} &= - (1/\hbar) \sqrt{2 \Delta E_k} \cdot Y_k. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Größen m_0 und q_k bleiben frei wählbar und fallen bei der Berechnung der Anregungsenergien und Oszillatorenstärken heraus. ΔE_k ist die An-

⁵ H. KUHN u. W. HUBER, *Helv. Chim. Acta* **42**, 363 [1959]. — W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, *Z. Naturforsch.* **17 a**, 99 [1962].

⁶ H. D. FÖRSTERLING, W. HUBER u. H. KUHN, *Intern. J. Quantum Chem.* **1**, 225 [1967]. — H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, *Intern. J. Quantum Chem.* **2**, 413 [1968].

⁷ H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 1204 [1967]. — A. SCHWEIG, K. DIMROTH u. H. KUHN, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 765. — A. SCHWEIG, *Optische Anregung organischer Systeme*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 101. — A. SCHWEIG u. C. REICHARDT, *Z. Naturforsch.* **21 a**, 1373 [1966]. — A. SCHWEIG, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 724 [1967]. — A. SCHWEIG, *Chem. Phys. Letters* **1**, 163 [1967]. — A. SCHWEIG, *Chem. Phys. Letters* **1**, 195 [1967]. — H. KUHN u. A. SCHWEIG, *Chem. Phys. Letters* **1**, 255 [1967]. — A. SCHWEIG, *Mol. Phys.* **14**, 533 [1968]. — A. SCHWEIG, *Mol. Phys.* **15**, 1 [1968]. — A. SCHWEIG, *Z. Naturforsch.* **24 a**, 687 [1969].

⁸ TH. FÖRSTER u. E. KÖNIG, *Z. Elektrochem.* **61**, 344 [1957]. — M. KASHA, *Radiation Res.* **20**, 55 [1963].

⁹ J. LADIK u. T. A. HOFFMANN, *Biopolymers Symp.* No. **1**, 117 [1964].

¹⁰ R. K. NESBET, *Biopolymers Symp.* No. **1**, 129 [1964]. — J. LADIK u. A. APPEL, *Theor. Chim. Acta* **4**, 132 [1966].

¹¹ E. G. MCRAE, *Austral. J. Chem.* **14**, 329, 344 [1961].

¹² G. S. LEVINSON, W. T. SIMPSON u. W. CURTIS, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4314 [1957]. — E. G. MCRAE u. M. KASHA, *J. Chem. Phys.* **28**, 721 [1958]. — I. TINOCO, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4785 [1960]. — W. RHODES, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3609 [1961]. — R. M. HOCHSTRASSER, *Can. J. Chem.* **39**, 451 [1961]. — H. DEVOE, *J. Chem. Phys.* **37**, 1534 [1962]. — D. F. BRADLEY, I. TINOCO u. R. W. WOODY, *Biopolymers* **1**, 239 [1963]. — J. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Japan* **36**, 1237 [1963]. — H. DEVOE, *Biopolymers Symp.* No. **1**, 251 [1964]. — H. DEVOE, *J. Chem. Phys.* **41**, 393 [1964]. — R. M. HOCHSTRASSER u. M. KASHA, *Photochem. and Photobiology* **3**, 317 [1964]. — H. DEVOE, *J. Chem. Phys.* **43**, 3199 [1965]. — B. PULLMANN u. A. PULLMANN, in *Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology*, Academic Press, New York 1969, p. 327 ff.

¹³ H. A. NASH u. D. F. BRADLEY, *J. Chem. Phys.* **45**, 1380 [1966].

regungsenergie von Elektron k aus dem Grundzustand, Y_k das Übergangsmoment in y -Richtung für diesen Übergang:

$$Y_k = \int \psi_{Ak} y_k \psi_{Bk} d\tau_k \quad (3)$$

und J_{kp} das Elektronenabstoßungsintegral zwischen den Elektronen k und p :

$$J_{kp} = \int \psi_{Ak} \psi_{Bk} g(k, p) \psi_{Ap} \psi_{Bp} d\tau_k d\tau_p \quad (4)$$

und $\hbar = h/2\pi$ (h = Plancksches Wirkungsquantum). ψ_{Ak} bzw. ψ_{Bk} sind die Einelektronenwellenfunktionen von Elektron k im Zustand A (Grundzustand) bzw. B (angeregter Zustand).

Für die Oszillatorenstärke f_i einer Absorptionsbande i gilt⁵

$$f_i = (2,303 m c / 2 \pi^2 N_M e^2) \int \mathcal{E} d\omega \quad (5)$$

mit

$$\mathcal{E} = \frac{1}{3} (\mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_z),$$

$$\mathcal{E}_y = (8 \pi N_M / 2,303 c) (1/n E_y^2) W_y, \quad (6)$$

$\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_z$ entsprechend

(m = Elektronenmasse, N_M = Avogadrosche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit, n = Brechungsindex des Lösungsmittels).

Durch Lösung des Differentialgleichungssystems (1) werden die Resonanzfrequenzen ω_i , bei denen maximale Absorption auftritt, erhalten.

Betrachtet man nur die beiden Elektronen 1 a und 1 b, die aus dem obersten besetzten Zustand in den untersten unbesetzten Zustand übergehen, dann gilt für die Anregungsenergie ΔE , die der längstwelligsten Absorptionsbande des Moleküls entspricht⁵,

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_1^2 + 2 \Delta E_1 J_{1a1b}} \quad (7)$$

und für die zugehörige Oszillatorenstärke ergibt sich

$$f = 2 f_1 = 2 (2 m / 3 \hbar^2 n) \Delta E_1 (X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2) \quad (8)$$

(ΔE_1 ist die Anregungsenergie, f_1 die Oszillatorenstärke bei Vernachlässigung der Kopplung zwischen beiden Elektronen und J_{1a1b} das Abstoßungsintegral zwischen Elektron 1 a und 1 b).

b) Molekülaggregate

Gleichung (1) ergab sich auf Grund des Ansatzes, daß sich das herausgegriffene π -Elektron im Feld des positiv geladenen Molekülrumpfes, im Feld der Lichtwelle und im zeitlich veränderlichen gemittelten Feld der übrigen π -Elektronen, die dem-

selben Molekül angehören, befindet. Im Fall eines Aggregates aus zwei Molekülen steht dieses Elektron zusätzlich im zeitlich veränderlichen gemittelten Feld der π -Elektronen des zweiten Moleküls. Während sich in (1) für die intramolekulare Wechselwirkung der Ausdruck $\sum_{p \neq k} x_{kp} \xi_p$ ergibt (Wechselwirkung von Elektron k mit allen π -Elektronen p des ersten Moleküls mit Ausnahme des betrachteten Elektrons k selbst), kommt im Fall des Aggregates aus zwei Molekülen (Molekül I und II) der Ausdruck $\sum_q x_{kq} \xi_q$ (Wechselwirkung von Elektron k im Molekül I mit allen π -Elektronen q des Moleküls II) hinzu (intermolekulare Wechselwirkung). Damit erhält man an Stelle von (1):

$$m_0 \ddot{\xi}_k + \rho_k \dot{\xi}_k + x_k \xi_k + \sum_{p \neq k} x_{kp} \xi_p + \sum_q x_{kq} \xi_q = \alpha_{yk} e E_y \sin \omega t. \quad (9)$$

Darin erstreckt sich die Laufzahl p wie in Abschnitt a) über die Elektronen des Moleküls I, die Laufzahl q über die Elektronen des Moleküls II. Ein entsprechendes Gleichungssystem gilt für jedes herausgegriffene Elektron des Moleküls II.

Wir wollen den speziellen Fall betrachten, daß die π -Elektronenzustände der Farbstoffe I und II im Grundzustand doppelt besetzt und daß nur die Elektronen, die in den beiden Farbstoffen für die längstwellige Absorptionsbande maßgebend sind, miteinander gekoppelt sind. Nach (9) ergibt sich somit ein System von 4 gekoppelten Differentialgleichungen (Elektronen 1 a und 1 b im Molekül I, Elektronen 2 a und 2 b im Molekül II). Ist ΔE_I die Anregungsenergie des Moleküls I unter Berücksichtigung der gegenseitigen Abstoßung der beiden am Übergang beteiligten Elektronen 1 a und 1 b gemäß (7) und f_I die zugehörige Oszillatorenstärke gemäß (8) bzw. ΔE_{II} und f_{II} beim Molekül II), dann findet man für die Anregungsenergien $\Delta E_I'$ und $\Delta E_{II}'$ des gekoppelten Systems⁵, falls $\Delta E_{II} > \Delta E_I$ ist,

$$\begin{aligned} \Delta E_I' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta E_I^2 + \Delta E_{II}^2 - (\Delta E_{II}^2 - \Delta E_I^2) \sqrt{1 + \eta^2}}, \\ \Delta E_{II}' &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\Delta E_I^2 + \Delta E_{II}^2 + (\Delta E_{II}^2 - \Delta E_I^2) \sqrt{1 + \eta^2}}, \end{aligned} \quad (10)$$

und für die Oszillatorenstärken f_I und f_{II}

$$\begin{aligned} f_I' &= [\sqrt{\frac{1}{2}} f_I (1 + C) - \sqrt{\frac{1}{2}} f_{II} (1 - C)]^2, \\ f_{II}' &= [\sqrt{\frac{1}{2}} f_{II} (1 + C) + \sqrt{\frac{1}{2}} f_I (1 - C)]^2 \end{aligned} \quad (11)$$

mit $C = (1 + \eta^2)^{-1/2}$ und

$$\eta = 8 J_{12} \sqrt{\Delta E_1 \Delta E_2} / (\Delta E_{II}^2 - \Delta E_I^2). \quad (12)$$

ΔE_1 ist wie in Abschnitt a die Anregungsenergie des ungekoppelten Elektrons 1 a (oder 1 b) im Molekül I. Entsprechendes gilt für ΔE_2 . J_{12} ist das Abstoßungsintegral für die Elektronen 1 a (oder 1 b) und 2 a (oder 2 b).

c) Näherungsverfahren

Die dreidimensionalen Wellenfunktionen ψ_{Ak} (bzw. ψ_{Bk}) und damit die Energien E_{Ak} (bzw. E_{Bk}) werden nach der eindimensionalen Elektronengas- methode¹⁴ erhalten, und zwar als Produkt einer eindimensionalen Wellenfunktion φ_{Ak} (bzw. φ_{Bk}), die für jeden π -Elektronenzustand verschieden ist, und einer zweiten Funktion, die für alle π -Elektronenzustände als gleich vorausgesetzt wird. Zur numerischen Berechnung der Funktionen φ_{Ak} (bzw. φ_{Bk}) mit Hilfe eines Digitalrechners¹⁵ wird das Molekülgerüst in äquidistante Stützpunkte unterteilt, und die Werte der Wellenfunktionen an diesen Stützpunkten werden berechnet. Ist Δ der Abstand zweier Stützpunkte und $\varphi_{Ak,i}$ der Wert der eindimensionalen Wellenfunktion von Elektron k im Zustand A am Stützpunkt i und $\varphi_{Bk,i}$ der entsprechende Wert für den Zustand B , dann ist

$$Y_k = \Delta \sum_i \varphi_{Ak,i} y_{k,i} \varphi_{Bk,i} \quad (3a)$$

($y_{k,i}$ ist die y -Koordinate von Elektron k am Stützpunkt i) und

$$J_{kp} = \Delta^2 \sum_i \sum_j \varphi_{Ak,i} \varphi_{Bk,i} g(k,p) \varphi_{Ap,j} \varphi_{Bp,j} \quad (4a)$$

Zur Festlegung von $g(k,p)$ gehen wir im Fall, daß die π -Elektronen k und p zum selben Molekül gehören, davon aus, daß sich das Elektron k im Abstand d oberhalb der Molekülebene und das Elektron p im Abstand d unterhalb der Molekülebene aufhält (Abb. 1); $g(k,p)$ ist dann gegeben durch^{5,6}

$$g(k,p) = \frac{e^2/D}{V(x_k - x_p)^2 + (y_k - y_p)^2 + (2d)^2} \quad (4b)$$

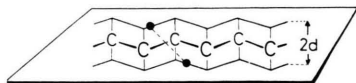


Abb. 1. Festlegung des Operators $g(k,p)$ der Abstoßungsenergie zweier Elektronen k und p im gleichen Molekül; $2d$ ist der mittlere Abstand ($z_k - z_p$) zwischen zwei Elektronen mit denselben x - und y -Koordinaten ($d=0,75$ Å).

mit $D=2,5$; $2d$ ist der mittlere Abstand ($z_k - z_p$) zwischen zwei Elektronen mit denselben x - und y -Koordinaten, für d wird der Wert $0,75$ Å benutzt¹⁴. Für den Fall der Wechselwirkung zweier Elektronen in verschiedenen Molekülen (Elektron k in Molekül I, Elektron q in Molekül II) nehmen wir an, daß sich diese Elektronen mit gleicher Wahr-

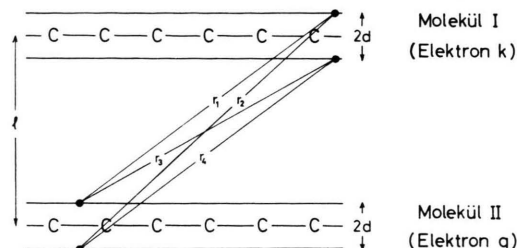


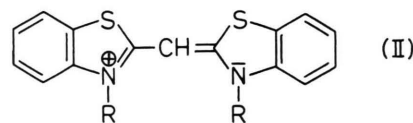
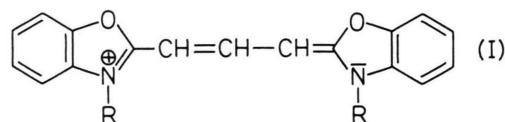
Abb. 2. Festlegung des Operators $g(k,q)$ der Abstoßungsenergie zweier Elektronen k und q in verschiedenen Molekülen; Abstand $2d$ wie in Abb. 1. Das Zeichen ● symbolisiert eine elektrische Ladung der Größe $-\frac{1}{2}e$.

scheinlichkeit im Abstand d oberhalb und unterhalb der Molekülebene befinden können. Nach Abb. 2 ist dann

$$g(k,q) = \frac{e^2}{D} \frac{1}{4} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_4} \right) \quad (4c)$$

Zur Berechnung der Bandenverschiebungen, die bei der Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen zu erwarten sind, denken wir uns die Moleküle I und II wie in Abb. 2 im Abstand l voneinander angeordnet. Wir betrachten die längstwelligsten Elektronenübergänge beider Farbstoffe (Anregungsenergien ΔE_I , ΔE_{II} und Oszillatorenstärken f_I , f_{II}).

Im Fall der Farbstoffe



(R = aliphatischer Rest) ergibt sich nach der eindimensionalen Elektronengas- methode (s. Anhang 1):

$$\Delta E_I = 4,14 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad f_I = 1,5,$$

$$\Delta E_{II} = 5,06 \cdot 10^{-12} \text{ erg}, \quad f_{II} = 1,3.$$

¹⁴ H. D. FÖRSTERLING, W. HUBER, H. KUHN, H. H. MARTIN, A. SCHWEIG, F. F. SELIG u. W. STRATMANN, in: Optische Anregung organischer Systeme, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 55.

¹⁵ W. STRATMANN u. F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **22a**, 998 [1967].

Für die Orientierung in Abb. 2 mit $l = 4,0 \text{ \AA}$ (dieser Abstand ergibt sich anhand von Kalottenmodellen für den Fall, daß beide Moleküle übereinander liegen; er ist nur wenig größer als der Netzebenenabstand in Graphit) ist $J_{12} = 0,139 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ (Elektronen 1 bzw. 2 im obersten besetzten Zustand der Moleküle I bzw. II). Für die Verschiebung der Absorptionsbanden erhält man nach (10) und (12) die Werte (s. Anhang 1, Tab. A 1 und A 2):

$$\begin{aligned}\Delta E'_I - \Delta E_I &= -0,07 \cdot 10^{-12} \text{ erg } (\triangleq -350 \text{ cm}^{-1}), \\ \Delta E'_{II} - \Delta E_{II} &= +0,06 \cdot 10^{-12} \text{ erg } (\triangleq +300 \text{ cm}^{-1}),\end{aligned}$$

und für die Oszillatorenstärken nach (11) und (12) die Werte

$$f'_I = 0,5 \cdot f_I, \quad f'_{II} = 1,5 \cdot f_{II}.$$

Die langwellige Bande wird also langwellig verschoben und geschwächt, die kurzwellige Bande wird kurzwellig verschoben und verstärkt. Die Summe der Oszillatorenstärken bleibt dabei konstant, es ist also

$$f'_I + f'_{II} = f_I + f_{II}.$$

In dem speziellen Fall, daß Aggregate aus gleichen Molekülen gebildet werden, erhält man nach (10), (11) und (12) im Fall des Farbstoffes I (ebenfalls $l = 4,0 \text{ \AA}$)

$$\begin{aligned}\Delta E'_I - \Delta E_I &= 0,28 \cdot 10^{-12} \text{ erg } (\triangleq 1400 \text{ cm}^{-1}), \\ f'_I &= 2 \cdot f_I = 3,0\end{aligned}$$

und im Fall des Farbstoffes II

$$\begin{aligned}\Delta E'_{II} - \Delta E_{II} &= 0,24 \cdot 10^{-12} \text{ erg } (\triangleq 1200 \text{ cm}^{-1}), \\ f'_{II} &= 2 \cdot f_{II} = 2,5.\end{aligned}$$

Die Absorptionsbande der beiden gleichen Farbstoffe wird also kurzwellig verschoben, die Intensität ist gleich der Summe der Intensitäten der Einzelbanden. Die zu erwartenden Effekte sind bei genügend kleinem Abstand l (in unseren Beispielen $l = 4,0 \text{ \AA}$) so groß, daß meßbare Veränderungen der Absorptionsspektren auftreten sollten.

B. Experimentelle Untersuchungen

Zur experimentellen Prüfung der theoretischen Erwartungen ist es notwendig, zwei Farbstoffmoleküle in Abständen von einigen \AA voneinander zu

orientieren. Diese Möglichkeit ist bei monomolekularen Schichtsystemen, in denen Farbstoffmoleküle eingebaut werden, gegeben^{1-3, 16}. In unseren Versuchen wurden die Farbstoffe I und II mit $R = C_{18}H_{37}$ und ClO_4^- bzw. J^- als Anion verwandt. Es wurden Schichtsysteme untersucht, die nur den Farbstoff I bzw. den Farbstoff II enthalten und ein Doppelschichtsystem, bei dem sich die Farbstoffe I und II in angrenzenden Schichten befinden. Diese Schichtsysteme sind in Abb. 3 dargestellt. Die Farbstoff-

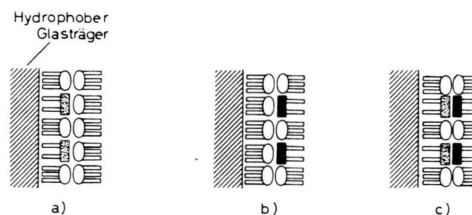
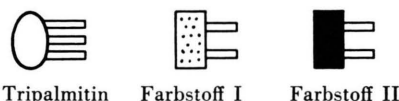


Abb. 3. Schematische Darstellung des Aufbaus von monomolekularen Farbstoffschichten



Bei der praktischen Ausführung wurden jeweils vier dieser Schichtsysteme übereinander aufgezogen, um eine höhere Meßgenauigkeit bei den Absorptionsmessungen zu erreichen. Die letzte Schicht wurde mit zwei reinen Arachinsäureschichten abgedeckt. Das Mischungsverhältnis der Farbstoffmoleküle zu den Tripalmitinmolekülen beträgt in allen drei Fällen 1 : 27.

schichten sind Mischschichten, d. h. die Moleküle des Farbstoffs und diejenigen einer weiteren oberflächenaktiven Substanz (in unserem Fall Tripalmitin) sind gemeinsam in einer Schicht eingebaut; im Fall der Abb. 3 ist das Mischungsverhältnis der Farbstoffmoleküle zu den Tripalmitinmolekülen 1 : 27. Solche Mischschichten lassen sich experimentell leichter herstellen als reine Schichten; außerdem ist der Anteil von Farbstoffdimeren wesentlich niedriger¹⁻³.

In Abb. 4a ist das Absorptionsspektrum der Schichtanordnung in Abb. 3a dargestellt. Das langwellige Absorptionsmaximum bei $20\,200 \text{ cm}^{-1}$ ist dem Farbstoffmonomeren zuzuordnen, die Schulter bei $21\,300 \text{ cm}^{-1}$ dem Farbstoffdimeren. Der Abstand dieser Banden stimmt gut mit dem Wert überein, der nach dem Verfahren in Abschnitt A für den Fall erhalten wird, daß sich die Chromophore der Farbstoffe bei der Dimerenbildung wie in Abb. 2 übereinanderlagern und der Abstand l der Molekülebenen wie oben mit $4,0 \text{ \AA}$ angenommen wird. Der

¹⁶ In Lösung sind Assoziate aus zwei verschiedenen Farbstoffmolekülen bereits von W. WEST et al. (W. WEST u. S. PEARCE, J. Phys. Chem. **69**, 1894 [1965]) nachgewiesen worden.

berechnete Wert der Bandenverschiebung (1400 cm^{-1}) unterscheidet sich nur wenig von dem experimentell erhaltenen Wert (1100 cm^{-1}). Das entsprechende Absorptionsspektrum für den Farbstoff II (Schichtanordnung in Abb. 3 b) ist in Abb. 4 b

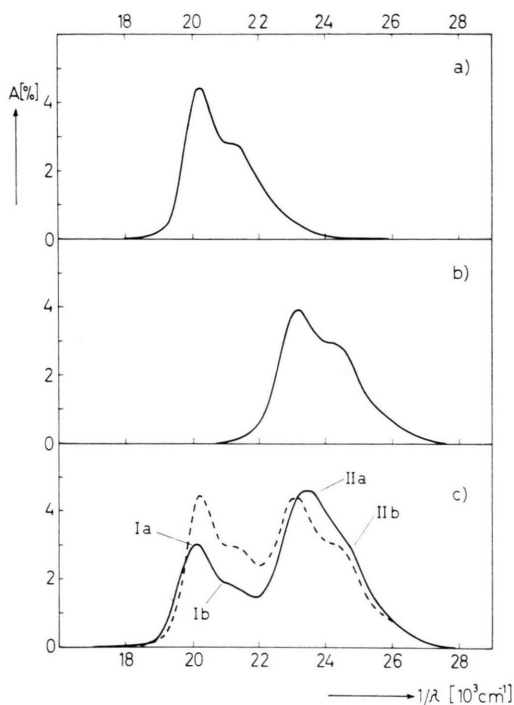


Abb. 4. Absorptionsspektren der Schichtanordnungen in Abb. 3 (4 Schichtsysteme übereinander, siehe Text zu Abb. 3). a) Spektrum des Farbstoffes I, b) Spektrum des Farbstoffes II, c) Spektrum einer Doppelschicht aus Farbstoff I und II (ausgezogen) und Summe der Spektren in a) und b) (gestrichelt).

wiedergegeben; hier stimmen die berechneten (1200 cm^{-1}) und gemessenen (1200 cm^{-1}) Werte der Bandenverschiebungen gut überein. Das Spektrum der Doppelschicht von Farbstoff I und II (Abb. 3 a) ist in Abb. 4 c dargestellt. Wie zunächst zu erwarten, findet man 4 Banden; die Banden Ia und Ib entsprechen der Absorption des Farbstoffes I bzw. seines Dimeren, die Banden IIa und IIb entsprechen der Absorption des Farbstoffes II bzw. seines Dimeren. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß sich das Spektrum der Doppelschicht nicht einfach als Überlagerung der Einzelspektren in Abb. 4 a und 4 b deuten läßt. Dazu wurde in Abb. 4 c zusätzlich das Spektrum eingezeichnet, das sich durch Addition der Spektren in Abb. 4 a und 4 b ergibt (Summenspektrum, gestrichelt in Abb. 4 c). Die Bande Ia erscheint im Spektrum der Doppelschicht bei kleineren Wellenzahlen und mit kleinerer Inten-

sität als erwartet, die Bande IIa bei größeren Wellenzahlen und mit größerer Intensität. Die Bande Ib erscheint viel schwächer als im Summenspektrum, die Bande IIb ist gerade noch erkennbar.

Die Änderungen lassen sich so deuten, daß zunächst auf Kosten der Monomeren und der Dimeren der Farbstoffe I und II Aggregate zwischen Farbstoffmolekülen in verschiedenen Schichten gebildet werden. Bei der Aggregatbildung ist nach den Überlegungen in Abschnitt A ein Spektrum zu erwarten, in dem die Bande Ia langwellig verschoben und geschwächt erscheint, die Bande IIa kurzwellig verschoben und verstärkt, falls die Moleküle I und II wie in Abb. 2 parallel zueinander angeordnet sind. Nimmt man den Abstand l der Molekülebenen mit $4,0\text{ Å}$ an, dann sind nach Abschnitt A die Verschiebungen dieser Banden -350 cm^{-1} (Bande Ia) und $+300\text{ cm}^{-1}$ (Bande IIa). Aus Abb. 4 c entnimmt man, daß die tatsächlichen Bandenverschiebungen -200 cm^{-1} bzw. $+400\text{ cm}^{-1}$ betragen. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Bestimmung gut mit den berechneten überein.

Da das Spektrum der Doppelschicht in Abb. 4 c eine Überlagerung der Spektren der Monomeren und Dimeren der Farbstoffe I und II und der Aggregate von I und II darstellt (unter Umständen sind noch Aggregate der Dimeren von I und II denkbar und Aggregate aus Dimeren des einen Farbstoffes und Monomeren der zweiten), haben wir versucht, weitere experimentelle Aussagen über das Spektrum des Aggregates I/II zu erhalten. Dazu wurden Systeme

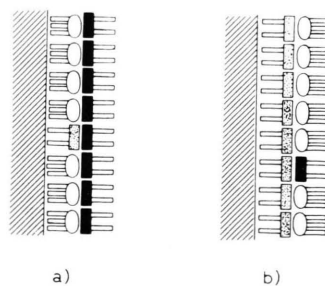


Abb. 5. Schematische Darstellung des Aufbaus von monomolekularen Farbstoffschichten. a) Doppelschicht mit Farbstoff I im Unterschluß (Mischungsverhältnis von Farbstoff I-Molekülen zu Farbstoff II-Molekülen 1 : 7,4, also $m=7,4$). b) Doppelschicht mit Farbstoff II im Unterschluß (Mischungsverhältnis von Farbstoff I-Molekülen zu Farbstoff II-Molekülen 1 : 0,14, also $m=0,14$). Alle Schichten sind Mischschichten mit Tripalmitin (a: Verhältnis 1 : 27 für Farbstoff I, 1 : 3,6 für Farbstoff II; b: Verhältnis 1 : 27 für Farbstoff II, 1 : 3,6 für Farbstoff I). Wie im Fall der Abb. 3 wurden jeweils 4 Schichtsysteme übereinander aufgezogen und mit 2 reinen Arachinsäureschichten abgedeckt.

me von Doppelschichten aufgebaut, in denen die Farbstoffe I und II nicht wie in Abb. 3 c im Verhältnis 1:1 enthalten sind, sondern so, daß der Farbstoff I im einen Fall im Unterschuß, im anderen Fall im Überschuß vorliegt (Abb. 5). Im Fall der Abb. 5a sollten praktisch alle Moleküle des Farbstoffes I Aggregate mit dem Farbstoff II bilden; die Anzahl der Monomeren und Dimeren von I sollte also verschwindend klein sein. Entfallen auf 1 Molekül I m Moleküle II, dann kann nur $1/m$ aller Farbstoffmoleküle II Aggregate mit I bilden, so daß der Bruchteil $(1 - 1/m)$ der Moleküle von II das gleiche Spektrum wie die Schicht in Abb. 3 b zeigt. Subtrahiert man also von der Absorption der Doppelschicht in Abb. 5 a (dieses Spektrum ist in Abb. 6 a

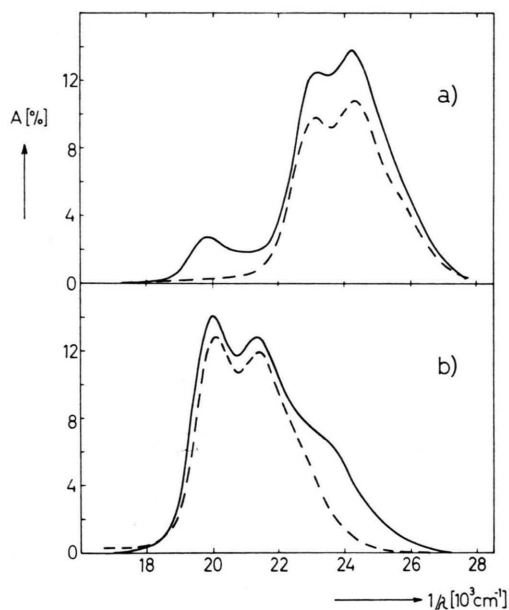


Abb. 6. Absorptionsspektren der Doppelschichten in Abb. 5 (ausgezogen; a: Schicht in Abb. 5 a, b: Schicht in Abb. 5 b) und der entsprechenden Einfachschichten (gestrichelt; a: Farbstoff II, b: Farbstoff I, jeweils im Mischungsverhältnis 1 : 3,6 mit Tripalmitin; die Absorptionswerte sind mit dem Faktor $(1 - 1/m) = 0,86$ multipliziert).

(ausgezogene Kurve) dargestellt) das $(1 - 1/m)$ -fache der Absorption einer Schicht, die den reinen Farbstoff II in derselben Konzentration enthält (Abb. 6 a, gestrichelt), dann erhält man das Spektrum des reinen Aggregates I/II. Da bei dieser Differenzbildung im kurzwelligen Bereich des Spektrums Differenzen von fast gleich großen Absorptionen auftreten, die in der Größenordnung der Meßfehler liegen, ist das Differenzspektrum nur im

langwelligen Bereich signifikant; dieser Bereich ist in Abbildung 7 wiedergegeben (gestrichelt). In entsprechender Weise wurde im Fall der Anordnung in Abbildung 5 b vorgegangen; das Spektrum dieser Doppelschicht ist in Abb. 6 b dargestellt, der kurzwellige Teil des Differenzspektrums in Abb. 7 (gepunktet). Die Flächen unter den beiden Banden in Abb. 7 verhalten sich wie 1 : 3,1, was mit dem berechneten Verhältnis der Oszillatorenstärken (1 : 2,4) befriedigend übereinstimmt. Die Bandenmaxima lie-

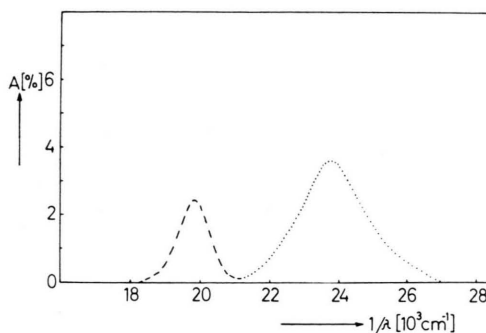


Abb. 7. Spektrum des Aggregates aus Farbstoff I und Farbstoff II, das durch Differenzbildung aus Abb. 6 a (gestrichelt) bzw. 6 b (gepunktet) erhalten wurde.

gen bei $19\,800\text{ cm}^{-1}$ und $23\,800\text{ cm}^{-1}$. Bei den Spektren in den Abb. 4 a und 4 b ist zu berücksichtigen, daß die Bandenmaxima infolge der Überlagerung der Spektren von Monomeren und Dimeren gegenüber den Bandenmaxima der reinen Monomeren verschoben sind. Eine Kurvenanalyse ergibt für die Lage der Maxima der Monomerenbanden anstelle der Werte $20\,200\text{ cm}^{-1}$ und $23\,200\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4 a und 4 b) die Werte $20\,100\text{ cm}^{-1}$ und $23\,100\text{ cm}^{-1}$. Die so sich ergebenden Verschiebungen durch Farbstoffmolekülpaar-Bildung $(19\,800 - 20\,100)\text{ cm}^{-1} = -300\text{ cm}^{-1}$ und $(23\,800 - 23\,100)\text{ cm}^{-1} = +700\text{ cm}^{-1}$ sind etwas größer als die auf Grund des Spektrums in Abb. 4 c erhaltenen Werte -200 cm^{-1} und $+400\text{ cm}^{-1}$; dieser Unterschied ist durch die Ungenauigkeit des Auswertverfahrens bedingt.

Zur näheren Untersuchung der Aggregatbildung in benachbarten Farbstoffschichten wurde bei konstant gehaltener Konzentration des Farbstoffes I in der einen Schicht die Konzentration des Farbstoffes II in der zweiten Schicht variiert. Die Spektren, die bei verschiedenen Mischungsverhältnissen erhalten werden, sind in Abb. 8 dargestellt; die Kurven gehen innerhalb der Meßgenauigkeit durch einen

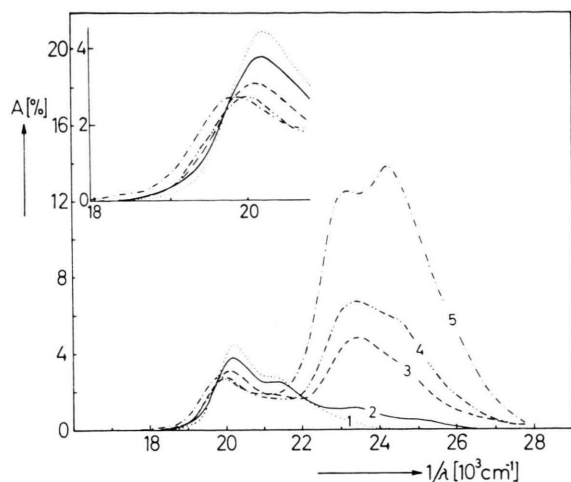


Abb. 8. Absorptionsspektren von Schichtanordnungen wie in Abb. 5 a mit $m=0$ (Kurve 1), $m=0,21$ (Kurve 2), $m=1,0$ (Kurve 3), $m=1,9$ (Kurve 4) und $m=6,1$ (Kurve 5). (Bei dem Ausschnitt in der Nähe des isobestischen Punktes sind Ordinate und Abszisse jeweils um den Faktor 2 gedehnt gezeichnet.)

isobestischen Punkt bei $19\,700\text{ cm}^{-1}$, der dadurch zustande kommt, daß bei dieser Wellenzahl und bei kleineren Wellenzahlen die Monomeren und Dimeren von II praktisch nicht absorbieren und der Beitrag der Dimeren von I vernachlässigbar ist. Es tragen also im Wellenzahlbereich in der Nähe des isobestischen Punktes praktisch nur die Monomeren von I und die Aggregate I/II zur Absorption A der Doppelschicht bei. Bezeichnen wir mit A_I bzw. $A_{I/II}$ die Absorption der Schicht für den Fall, daß alle Moleküle von I als Monomeren bzw. als Aggregate I/II vorliegen, so ist

$$A = x_I A_I + (1 - x_I) A_{I/II}, \quad (13)$$

wobei x_I den Molenbruch der Monomeren I in der Schicht, die den Farbstoff I enthält, darstellt. Für x_I ergibt sich

$$x_I = (A - A_{I/II}) / (A_I - A_{I/II}). \quad (14)$$

Nimmt man an, daß die Farbstoffmoleküle innerhalb der neu hinzutretenden Schicht während des Aufziehvorganges beweglich sind und solange diffundieren, bis sie einen Partner zur Aggregatbildung gefunden haben, dann ist die Anzahl der Aggregate gleich der Anzahl der im Unterschluß vorliegenden Moleküle. Ist n_I die Anzahl der Moleküle I, $n_{I/II}$ die Anzahl der Aggregate I/II, dann ist

$$x_I = 1 - n_{I/II} / n_I. \quad (15)$$

Man erwartet also für x_I

$$x_I = 0 \quad \text{für } m \geq 1$$

und

$$x_I = 1 - m \quad \text{für } m \leq 1. \quad (16)$$

Für die Mischungsverhältnisse $m=0,21$ bzw. $1,0$ bzw. $1,9$ ergeben sich aus Abb. 8 mit $A_I=4,5\%$ und $A_{I/II}=2,8\%$ beim Absorptionsmaximum des Monomeren ($20\,200\text{ cm}^{-1}$) gemäß (14) die Werte $x_I=0,6$ bzw. $0,1$ bzw. $0,0$; diese Werte unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden nach (16) berechneten Werten $x_I=0,8$ bzw. $0,0$ bzw. $0,0$.

Falls sich die Moleküle beim Aufziehen in der Schicht nicht bewegen könnten, wäre die Wahrscheinlichkeit, daß Aggregatbildung eintritt, bei statistischer Verteilung der Farbstoffmoleküle sehr viel kleiner; unsere Versuche deuten also darauf hin, daß während des Aufziehvorganges Diffusion der Farbstoffmoleküle innerhalb der neu hinzukommenden Schicht stattfindet. Entsprechende Versuche wurden mit anderen Farbstoffsystemen ausgeführt. Für eine Anzahl von Systemen sind die Resultate in Tab. 1 zusammengestellt.

Die numerischen Rechnungen wurden an der Rechanlage TR4 der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

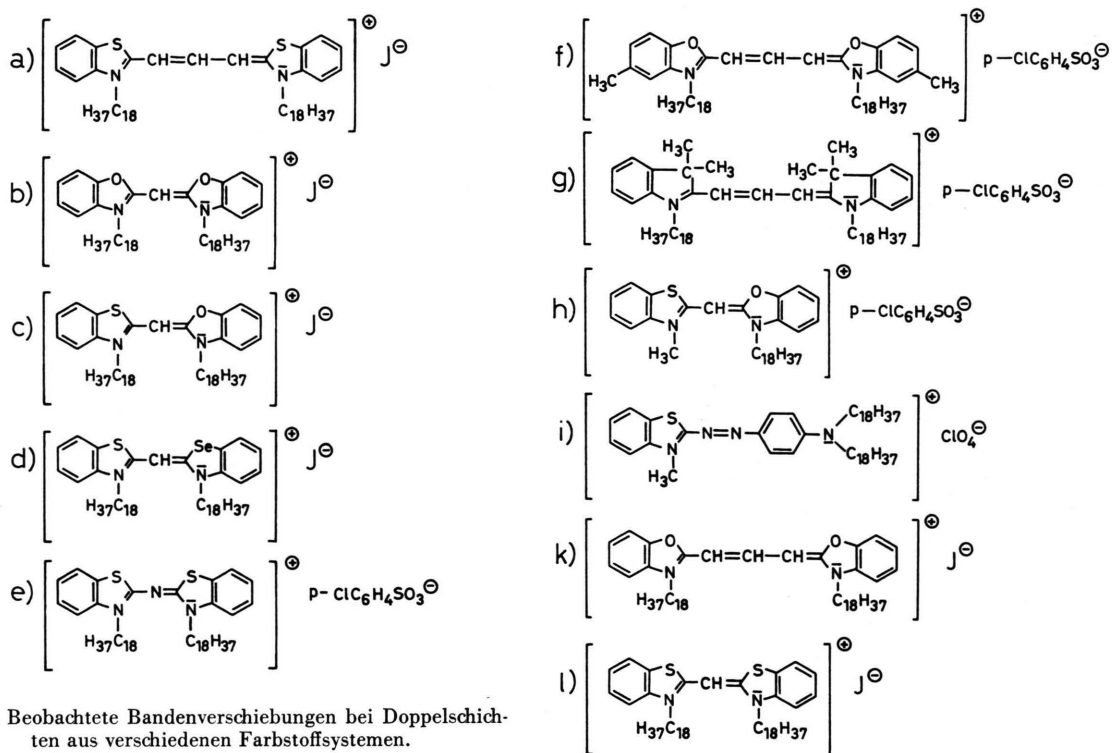
Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Sodafabrik für finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. H. MARTIN für seine Hilfe bei den numerischen Rechnungen.

Anhang 1

Numerische Rechnungen

Zur Berechnung der Wellenfunktionen und Energien der Farbstoffe I und II nach der eindimensionalen Elektronengasmethode wurden wie in einer früheren Arbeit¹⁴ die Schwefel- bzw. Sauerstoffatome in den Fünfringen vernachlässigt; die Stickstoffatome wurden durch entsprechende Potentialtöpfe berücksichtigt, und den unterschiedlichen Bindungslängen wurde durch Einführung von Bindungspotentialen Rechnung getragen¹⁴. In Tab. A 1 sind für die Einzelmoleküle I und II die Anregungsenergien und Oszillatorenstärken (ΔE_1 , ΔE_2 , f_1 , f_2 ohne Berücksichtigung der Abstoßung der Elektronen 1 a und 1 b bzw. 2 a und 2 b; ΔE_I , ΔE_{II} , f_I , f_{II} mit Berücksichtigung der Elektronenabstoßung) sowie die Elektronenabstoßungsintegrale ($J_{1a\,1b}$ und $J_{2a\,2b}$) für die Elektronen, die für den längstwelligen Übergang maßgebend sind, aufgeführt. Die Übergangsmomente liegen in Längsrichtung der Moleküle; alle kürzerwelligen Übergänge besitzen verschwindend kleine Oszillatorenstärken, so daß sie in der weiteren Betrachtung außer Acht gelassen werden können.

| Farbstoff I | Farbstoff II | Bandenverschiebungen im | |
|-------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| | | langwelligen Bereich | kurzwelligen Bereich |
| | | cm ⁻¹ | cm ⁻¹ |
| a | l | - 210 | + 160 |
| b | k | - 130 | + 140 |
| c | k | - 120 | + 180 |
| d | k | - 120 | + 210 |
| e | k | - 120 | + 80 |
| f | l | - 200 | + 210 |
| g | l | - 60 | + 50 |
| h | k | - 120 | + 120 |
| i | l | - 130 | + 160 |



Tab. 1. Beobachtete Bandenverschiebungen bei Doppelschichten aus verschiedenen Farbstoffsystemen.

Für die Molekülaggregate aus 2 gleichen Molekülen und aus 2 verschiedenen Molekülen sind die Anregungsenergien ($\Delta E_I'$, $\Delta E_{II}'$) und Oszillatorenstärken (f_I' , f_{II}') sowie die intermolekularen Abstoßungsintegrale (J_{12}) in Tab. A 2 enthalten, wobei die Abstoßungsintegrale einerseits nach (4) und (4 c) mit $D = 2,5$ berechnet wurden und andererseits nach der Punktdipolnäherung mit $D = 2,5$; hierbei gilt

$$J_{12} = e^2 Y_1 Y_2 / (D \cdot l^3).$$

In der Punktdipolnäherung werden, wie man Tab. A 2 entnimmt, viel zu große Werte für die Bandenverschiebungen erhalten; die Werte werden nochmals um etwa dem Faktor 2 größer, wenn man (wie in den Zitaten 8–13) die σ -Elektronen unberücksichtigt läßt, also $D = 1$ setzt. Die Punktdipolnäherung ist zur Behandlung der hier betrachteten Fälle also nicht geeignet.

| Molekül I | Molekül II |
|---|---|
| $\Delta E_I = 3,74 \cdot 10^{-12}$ erg | $\Delta E_2 = 4,72 \cdot 10^{-12}$ erg |
| $Y_1 = 2,30$ Å | $Y_2 = 1,87$ Å |
| $f_I = 0,75$ | $f_2 = 0,63$ |
| $J_{1a1b} = 0,42 \cdot 10^{-12}$ erg | $J_{2a2b} = 0,35 \cdot 10^{-12}$ erg |
| $\Delta E_I = 4,14 \cdot 10^{-12}$ erg | $\Delta E_{II} = 5,06 \cdot 10^{-12}$ erg |
| $f_I = 1,5$ | $f_{II} = 1,3$ |
| $\Delta E_{\text{exp}} = 4,01 \cdot 10^{-12}$ erg | $\Delta E_{\text{exp}} = 4,61 \cdot 10^{-12}$ erg |
| $f_{\text{exp}} = 1,1$ | $f_{\text{exp}} = 0,7$ |

Tab. A 1. Berechnete Anregungsenergien, Übergangsmomente und Oszillatorenstärken für die Einzelmoleküle I und II [ΔE_I bzw. ΔE_{II} und f_I bzw. f_{II} nach (7), (8); y -Richtung in Längsrichtung der Moleküle. Zur Berechnung von f_I bzw. f_2 nach (8) wurde für n die Brechzahl von Tripalmitin am Schmelzpunkt ($n = 1,44$) eingesetzt] sowie experimentelle Werte (ΔE_{exp} , aus Abb. 4, f_{exp} aus Absorptionsspektrum einer 10^{-5} -mol. Lösung in Methanol).

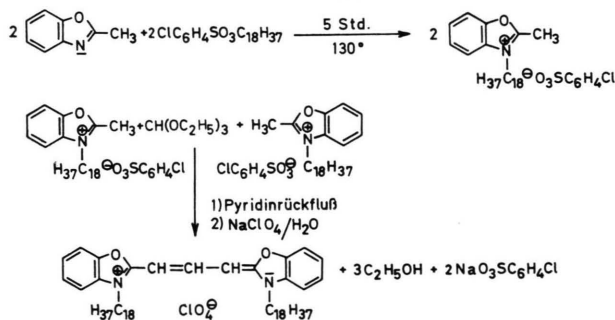
| | I/I | Aggregate II/II | I/II |
|------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| $J_{12}/10^{-12}$ erg | 0,163 (0,762) | 0,132 (0,504) | 0,139 (0,620) |
| $\Delta E_I/10^{-12}$ erg | 4,42 (5,34) | — | 4,07 (3,18) |
| $\Delta E_{II}/10^{-12}$ erg | — | 5,30 (5,92) | 5,12 (5,71) |
| f_I' | 3,0 (3,0) | — | 0,8 (0,2) |
| f_{II}' | — | 2,5 (2,5) | 1,9 (2,6) |

Tab. A 2. Berechnete Anregungsenergien und Oszillatorenstärken für die Aggregate I/I, II/II und I/II; Abstand der beiden Moleküle $l=4,0$ Å; $D=2,5$. Ohne Klammern: J_{12} nach (4) (genaue Betrachtung), in Klammern: J_{12} nach (A1) (Punktdipolnäherung).

Anhang 2

Herstellung der oberflächenaktiven Cyaninfarbstoffe

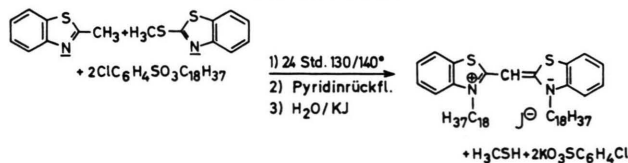
1. Farbstoff I



2-Methylbenzoxazol (30 mMol) und n-Stearyl-p-chlorbenzolsulfonat (30 mMol) werden 5 Stunden bei 130 °C gerührt; zu der heißen Schmelze wird eine Lösung aus Orthoameisensäuretriäthylester (90 mMol) in 50 ml Pyridin (getrocknet über KOH) gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß gehalten. Hierauf wird die heiße Lösung in eine Lösung aus 10 g Natriumperchlorat in 200 ml heißem Wasser eingegossen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden isoliert, mehrfach mit Äther gewaschen, zweimal aus je 90 ml n-Propanol und einmal aus 100 ml Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 5,9 g (45% d. Th.)
 $\text{C}_{53}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cl}$ ($M=881,7$) Schmp.: 149,5/150 °C
 (M =relative Molekülmasse)
 ber.: C 72,20% H 9,70% N 3,18%
 gef.: C 72,37% H 9,24% N 2,94%
 Extinktionskoeffizient bei
 483 nm in Methanol = $1,53 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

2. Farbstoff II



2-Methylbenzthiazol (10 mMol), 2-Methylthiobenzthiazol (10 mMol), n-Stearyl-p-chlorbenzolsulfonat (20 mMol) werden unter Rühren 24 Stunden bei 130° bis 140° belassen. Zu der heißen Schmelze werden 20 ml Pyridin (getrocknet über KOH) gegeben (Entwicklung von Mercaptan) und die Lösung noch 2 Stunden unter Rückfluß gehalten. Die heiße Lösung wird dann in eine Lösung von 10 g Kaliumjodid in 200 ml heißem Wasser eingegossen. Die ausgeschiedene gelbe Substanz wird isoliert und mehrfach mit Äther gewaschen. Danach wird 3–4-mal aus 50 ml n-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,9 g (10% d. Th.)

$\text{C}_{51}\text{H}_{83}\text{N}_2\text{S}_2\text{J}$ ($M=915,2$) Schmp.: 230,5/231 °C
 ber.: C 66,92% H 9,14% N 3,06%
 gef.: C 67,19% H 9,34% N 3,15%

Extinktionskoeffizient bei

423 nm in Methanol = $8,38 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3. Ergänzungen zu 1. und 2.:

Es ist in keinem der beiden Fälle erforderlich, die heterocyclischen Quartärsalze als Zwischenprodukte zu isolieren. Die Darstellung der Cyaninfarbstoffe kann in einem Einschrittverfahren erfolgen.

Das als Alkylierungsmittel verwendete n-Stearyl-p-chlorbenzolsulfonat wurde auf folgendem Weg dargestellt: n-Stearylalkohol (0,75 Mol), 120 ml Triäthylamin (0,87 Mol) und 800 ml Dichlormethan (getrocknet durch Destillation über Calciumhydrid) werden so erwärmt, daß die Lösung klar wird. Bei 15 bis 20° wird unter Rühren eine Lösung aus p-Chlorbenzolsulfonchlorid (1 Mol) in 700 ml Dichlormethan (s. o.) tropfenweise zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei Zimmertemperatur noch ca. 24 Stunden weitergeführt. Das ausgeschiedene Triäthylammoniumhydrochlorid wird abfiltriert und das Filtrat mehrfach mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal aus je 3 l Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 200 g (60% d. Th.)

$\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{O}_3\text{SCL}$ ($M=445,1$) Schmp.: 63/64 °C
 ber.: C 64,76% H 9,28%
 gef.: C 64,86% H 9,11%

Extinktionskoeffizient bei

276 nm in Methanol = $5,64 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktgerät Mettler FP2 bestimmt. Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mit dem Spektrophotometer Cary Model 14. Die C- und H-Analysen führte Fa. Ilse Beetz, Kronach (Oberfr.), aus.

Die Darstellung der übrigen in Tab. 1 aufgeführten Farbstoffe wird in einer späteren Arbeit beschrieben¹⁷.

¹⁷ J. SONDERMANN, in Vorbereitung.