

Ring-Stackingwechselwirkungen in Assoziaten aus *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen der Eriochromreihe und Kationischen Tensiden

H.-R. Sagaster

Bezirkskrankenhaus 'Heinrich Braun' Zwickau, Karl-Keil-Straße 35,
Zwickau, DDR-9547, GDR

&

G. Röbisch

Pädagogische Hochschule 'Karl Liebknecht' Potsdam, DDR-1571 Potsdam, GDR

(Received 31 May 1989; accepted 19 June 1989)

ABSTRACT

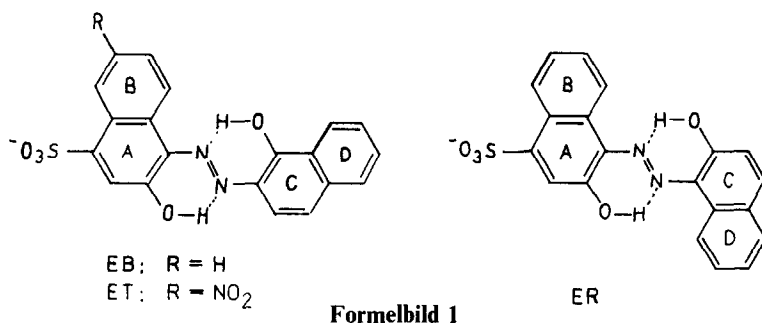
*The effect of cationic surfactants with and without phenyl rings in the molecule (at concentrations far below their critical micelle concentration) on the spectral properties of *o,o'*-dihydroxy azo dyes is investigated. The results of studies can be explained on the basis of associate formation. The interaction of the electrostatic and hydrophobic forces leads to the determined orientation of the associate partners. Aromatic ring stacking interactions occur at a planar orientation of the rings at a distance of about 350 pm. Ring stacking is promoted by low electron density in the ring.*

1 EINLEITUNG

Wechselwirkungen zwischen den π -Elektronen gestapelter Ringsysteme sind von Aminosäuren in Proteinen,¹ Basen in Nukleotiden² und Liganden in Metallionenkomplexen^{3,4} gut bekannt. Die Stapelung führt im ¹H-NMR-Spektrum zu einer Hochfeldverschiebung der Ringwasserstoffatome, woraus sich eine Abnahme der Elektronendichte in den sich überlappenden

Ringsystemen ableiten läßt. Die Änderung der Elektronendichteverteilung ist offensichtlich gering, durch ^{13}C -NMR-Verfahren konnte sie bisher nicht nachgewiesen werden.⁴

Für das Auftreten von Stackingeffekten sind derzeit zwei Voraussetzungen erkennbar; zum einen die Möglichkeit zur parallelen Ringanordnung mit einem Abstand von 340 bis 360 pm,^{1,3} zum andern eine reduzierte Elektronendichte in den Ringsystemen.⁵ Nach unseren Untersuchungen zum Tautomerieverhalten von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen⁶ prüften wir die Möglichkeit von Ringstapelungen in Assoziaten aus kationaktiven Tensiden und den Mono-, Di- und Tri-anionen von Eriochromblauschwarz-R (ER), -B (EB) und Eriochromschwarz T (ET).



Als Tenside wählten wir Hexadecyltrimethylammoniumbromid HDTM⁺ (ohne Phenylring) sowie Tetradecyldimethylphenylammoniumchlorid TDDMP⁺, Tetradecyldimethylbenzylammoniumchlorid TDDMB⁺ und Dodecyldimethyl- β -phenylethylammoniumbromid DDMPE⁺ (mit Phenylring in unterschiedlicher Stellung zur positiven Ladung am Ammoniumstickstoff). Die Elektronendichte im Phenylring von TDDMB⁺ ist geringer als die im Phenylring von TDDMP⁺ and DDMPE⁺, die positive Ladung am quaternären Stickstoff zeigt eine substituentenabhängige Abnahme in der Reihenfolge: Phenyl > Methyl > β -Phenyl > Benzyl.⁷

Die Assoziierung der eingesetzten Tensidionen an die Di- und Tri-anionen der untersuchten Farbstoffe führt im Vis-Bereich des Farbstoffspektrums immer zu einer bathochromen Verschiebung des energieärmsten $\pi \rightarrow \pi^*$ Überganges, die Ringstapelung zu weiteren Veränderungen im Spektrum.⁸ Die Untersuchungen haben wir deshalb vorzugesweise photometrisch durchgeführt.

2 EXPERIMENTELLES

Die eingesetzten Farbstoffe sind handelsübliche Produkte (ER Chemapol Prag; EB VEB Berlin Chemie; ET Polske Odez. Gliwice), ihre Reinigung

erfolgte nach.⁹ Die Reinheitsbestimmung nach¹⁰ ergab Werte > 95%. Die pK_{a2}/pK_{a3} -Werte sind für ER 7·3/13·5; EB 6·2/12·5; ET 6·4/11·5.

Der Quatgehalt der quaternären Ammoniumverbindungen wurde titrimetrisch nach Cross¹¹ bestimmt: HDTMBr 93% (Serva Vertrieb, Heidelberg), TDDMBCl 90·1% (Ferak, Berlin-West). Die nicht quaternierten Anteile aller Verbindungen liegen unter 1%. Die noch vorhandene Restfeuchte war durch vorsichtiges Trocknen nicht zu entfernen.

Die Tenside DDMPEBr und TDDMPBr sind unseres Wissens bisher nicht dargestellt worden.

Synthese von DDMPEBr

Dimethyldodecylamin, hergestellt aus Dodecylamin durch Leuckart-Wallach-Reaktion, löst man in wenig Propan-2-ol unter Rühren und Erwärmen auf 60°C. Nach Zugabe von 2-Phenylethylchlorid wird bei 80–85°C 4 Stunden unter Rückfluß gerührt. Propan-2-ol wird weitgehend abdestilliert und der noch warme Rückstand in Ethylethanat unter Rühren und Erwärmen aufgenommen. Der bei der Abkühlung entstehende Kristallbrei enthält die quaternäre Ammoniumverbindung. Nach mehrfacher Umkristallisation aus Ethylethanat wurden weiße Kristalle, $t_F = 110^\circ\text{C}$, Quatgehalt 97·2% erhalten.

Synthese von TDDMPBr

Dimethylaminobenzen wird in Propan-2-ol gelöst und unter Rühren bei 60°C mit 1-Bromtetradecan versetzt. Diese Mischung wird 14 Stunden bei 80–85°C gerührt. Bei der Abkühlung tritt starke Violettfärbung auf. Propan-2-ol wird weitgehend abdestilliert und der noch warme Rückstand in Ethylethanat gelöst. Die aus der violetten Lösung ausfallende quaternäre Ammoniumverbindung wird zur Entfernung des Nebenproduktes fünfmal aus Ethylethanat umkristallisiert. Die Nebenreaktion läßt sich durch Sauerstoffausschluß weitgehend unterdrücken. Weiße Kristalle, $t_F = 104\text{--}105^\circ\text{C}$, Quatgehalt 92·0%.

Die Spektrenaufnahme erfolgte am Specord UV/VIS des VEB Carl Zeiss, Jena.

Die Tensidkonzentrationen waren immer < cmc.

3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Stabile Assoziate bilden sich durch elektrostatische und hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Assoziatpartnern. Die entgegengesetzten

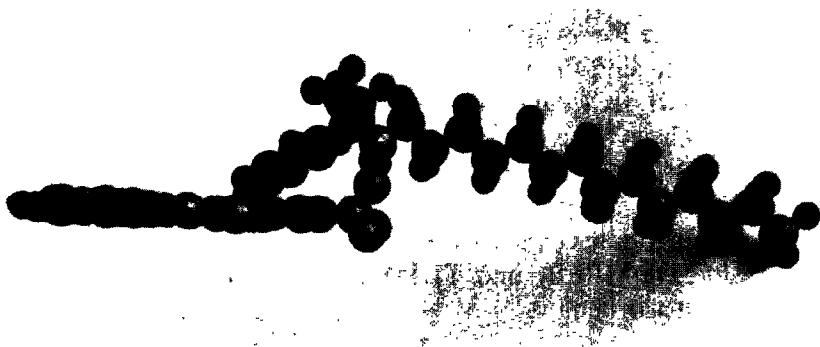
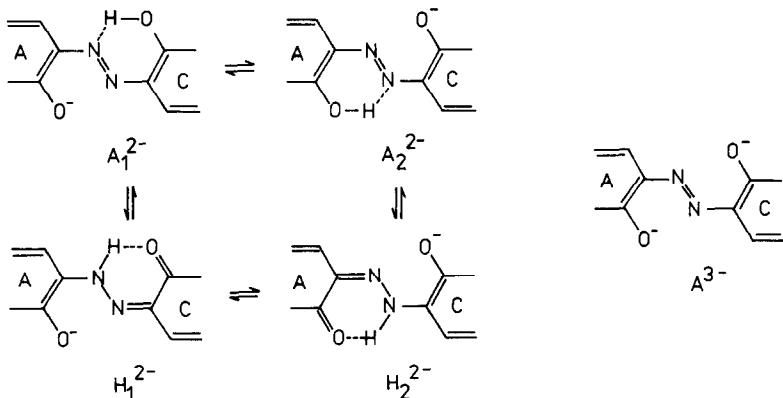


Fig. 1. Modell der Assoziation des Tensids TDDMB⁺ an der deprotonierten Sulfogruppe des Farbstoffdianions ER²⁻.

Ladungen der Partner nähern sich entsprechend den sterischen Möglichkeiten, wobei sich die Ionen so zueinander orientieren, daß es auch zu maximalen hydrophoben Wechselwirkungen kommt.

Durch Modelle ist demonstrierbar (Fig. 1), daß bei einer Assoziation von TDDMB⁺ an die deprotonierte Sulfogruppe der untersuchten Farbstoffe eine annähernd parallele Ringanordnung (mit einem Abstand von etwa 350 pm) und damit eine Überlappung der Ringsysteme, als Voraussetzung für die Ringwechselwirkung, nicht möglich ist.

Völlig anders sind die sterischen Voraussetzungen, wenn die Assoziation an einer deprotonierten OH-Gruppe erfolgt (Fig. 2). Der quaternäre Stickstoff des Tensids liegt dann außerhalb der Ebene des Farbstoffs zwischen der deprotonierten OH-Gruppe und dem Azostickstoff, die Ringe überlappen. Diese Überlappung der Farbstoffringsysteme mit dem Phenylring von TDDMB⁺ ist im Vergleich zur Überlappung durch die aliphatische Kette des Tensids um $\Delta G_h = -1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ energetisch begünstigt¹² und damit die bevorzugte Orientierungsvariante der Ionen.



Formelbild 2

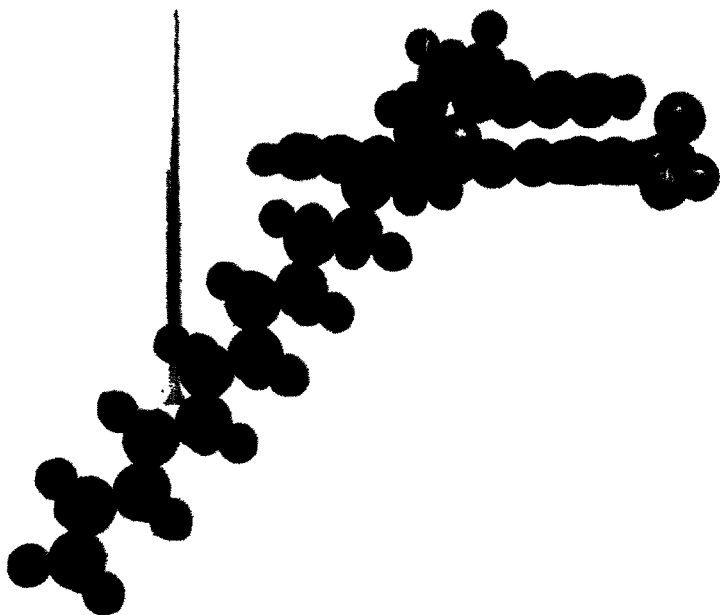


Fig. 2. Modell der Assoziierung des Tensids TDDMB^+ an der deprotonierten OH-Gruppe von Ring A des Farbstoffdianions ER^{2-} mit hier möglicher paralleler Ringlage.

Vom Farbstoffdianion ER^{2-} liegen in wäßriger Lösung bei $\text{pH} \approx 9\text{--}10$ die tautomeren Formen A_1^{2-} und H_1^{2-} nebeneinander vor,⁶ bei Tensidzusatz bilden sich die beiden entsprechenden Assoziate.

Die Spektren der Assoziate $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ und $[\text{ER}^{2-}(\text{HDTM}^+)_2]^0$ sind deutlich unterschiedlich (Fig. 3). Außer der größeren Bathochromie ist im Spektrum von $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ besonders die hohe Intensität des Übergangs bei 695 nm auffällig. Dieser Übergang gehört zum Assoziat $[\text{H}_1^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$. Im kurzwelligen Bereich des Spektrums von $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ baut sich, im Gegensatz zu $[\text{ER}^{2-}(\text{HDTM}^+)_2]^0$, bei 235 nm ein neuer Peak auf.⁸ Diese Effekte weisen auf eine Stapelung der Ringsysteme im Assoziat $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ hin. Das Ausbleiben der Intensitätserhöhung des langwelligsten Überganges im Spektrum des Assoziates $[\text{A}_1^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ läßt sich derzeit nicht befriedigend erklären.

Durch die umgebenden Wassermoleküle erfolgt ein 'Zusammendrücken' der Ringsysteme, damit verbunden ist offensichtlich eine Verschiebung der Elektronendichte in Richtung Azobrücke. Gestützt wird diese Schlußfolgerung durch das Absorptionsverhalten des Assoziates $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ in D_2O . Der in D_2O größere hydrophobe Effekt¹³ führt wahrscheinlich zu einer weiteren Verringerung des Ringabstandes im Assoziat. Daraus

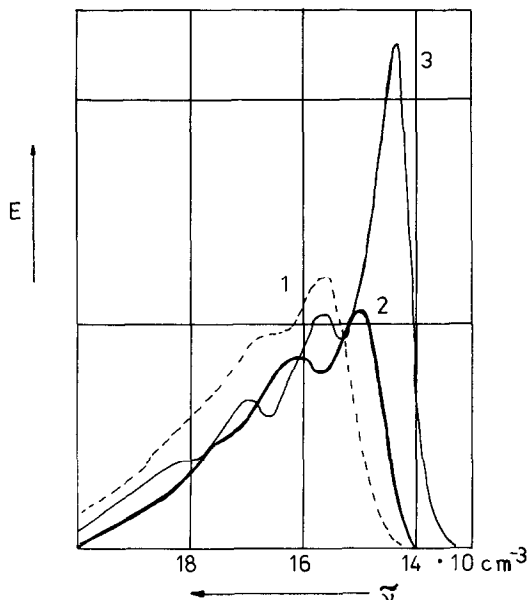


Fig. 3. Absorptionsspektren in wäßriger Lösung bei $\text{pH} \approx 10$, $c = 4.2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, $l = 5 \text{ cm}$, gemessen gegen Wasser: 1, ER^{2-} ; 2, $[\text{ER}^{2-}(\text{HDTM}^+)_2]^0$; 3, $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$.

resultiert eine Intensitätszunahme des energieärmsten Überganges um etwa 10%. Das Absorptionsspektrum von $[\text{ER}^{2-}(\text{HDTM}^+)_2]^0$ in D_2O ist dagegen mit dem in H_2O aufgenommenen identisch.

Bei den Dianionen EB^{2-} und ET^{2-} befinden sich die beiden Tautomeren A_1^{2-} und H_2^{2-} im Gleichgewicht. Die Assoziierung von TDDMB^+ führt auch hier bei beiden Formen zur Bathochromie des energieärmsten Überganges. Die Spektren liefern jedoch—im Gegensatz zum Assoziat $[\text{ER}^{2-}(\text{TDDMB}^+)_2]^0$ —keinen Hinweis auf π -Wechselwirkungen zwischen den Ringsystemen. Für das Fehlen von Ringwechselwirkungen der Form H_2^{2-} sehen wir außer der höheren Elektronendichte durch nicht vorhandene Akzeptorsubstituenten die gewinkelte Anellierung des Ringsystems C/D an.

Auf Stackingeffekte weisen die Assoziatspektren von $[\text{EB}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ und $[\text{ET}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ hin (Fig. 4). Die Effekte resultieren offensichtlich aus Wechselwirkungen des Phenylringes des Tensids mit dem Farbstoffring-system A/B, da nur hier Elektronenakzeptorsubstituenten vorhanden sind.

Das langwelligste Absorptionsmaximum des Assoziates $[\text{ER}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ liegt 15 nm bathochromer als das von $[\text{ER}^{3-}(\text{HDTM}^+)_3]^0$, wobei die Übergangsintensitäten weniger Unterschiede als die der Assoziare der gewinkelt anellierten Farbstoffe zeigen (Fig. 5).

Für die Stapelung von Benzenringen und vergleichbaren Systemen finden sich in der Literatur^{1,2,4} ΔG -Werte von $-(1-13) \text{ kJ mol}^{-1}$. Der von uns für

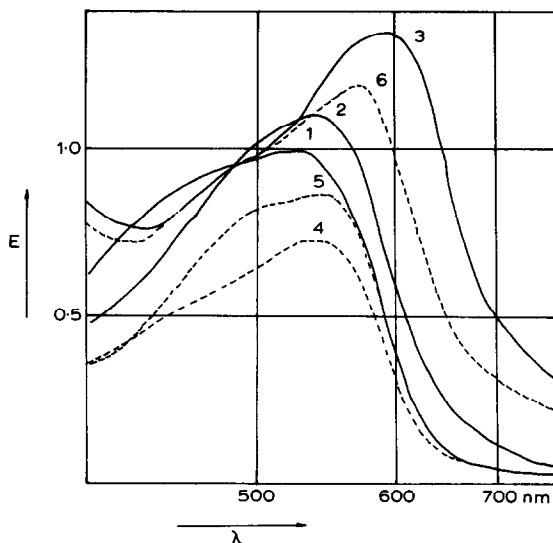


Fig. 4. Absorptionsspektren gemessen gegen Wasser: **1**, ET^{3-} ; **2**, $[\text{ET}^{3-}(\text{HDTM}^+)_3]^0$; **3**, $[\text{ET}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ (**1–3** in 0.4 M-NaOH); **4**, EB^{3-} in 1 M-NaOH; **5**, $[\text{EB}^{3-}(\text{HDTM}^+)_3]^0$ in 4 M-NaOH; **6**, $[\text{EB}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ in 4 M-NaOH; **1–3**, $c = 8.9 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; **4–6**, $c = 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $l = 5 \text{ cm}$.

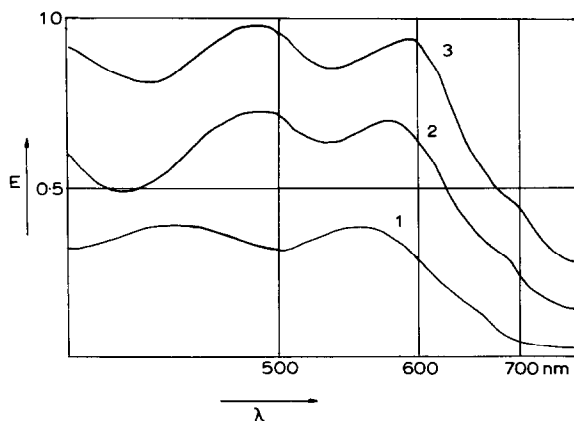


Fig. 5. Absorptionsspektren gemessen gegen Wasser: **1**, ER^{3-} in 2 M-NaOH; **2**, $[\text{ER}^{3-}(\text{HDTM}^+)_3]^0$ in 8 M-NaOH; **3**, $[\text{ER}^{3-}(\text{TDDMB}^+)_3]^0$ in 8 M-NaOH; $c = 8.4 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$; $l = 5 \text{ cm}$.

die hydrophobe Wechselwirkung zwischen dem gerade anellierten Ringsystem der Farbstoffe und dem Phenylring von TDDMB⁺ errechnete Stabilitätsbeitrag ($\Delta G = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)¹² liegt im angegebenen Bereich. Für eine zusätzliche Stabilisierung der Assoziante durch die π -Wechselwirkungen der Ringsysteme gibt es keinen Hinweis.

Die Assoziierung von DDMPE⁺ bzw. TDDMP⁺ an ER²⁻ führt im VIS-Spektrum zu keinen Effekten, die auf π -Wechselwirkungen der Ringsysteme hinweisen. Unsere Untersuchungen an raumfüllenden Modellen zeigen, daß hier-sterisch-nur eine unvollständige Ringstapelung möglich ist. Außerdem wird die in Vergleich zu TDDMB⁺ höhere Elektronendichte in den Phenylringen,⁷ besonders aber am ipso-C-Atom dieser Tenside ein Ausweichen der Ringsysteme bewirken.

Die Zugabe nichtionogener Tenside ($c < \text{cmc}$) zur wäßrigen Farbstofflösung [$c = (0.5-1.0) \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$] vor dem Zusatz von TDDMB⁺ verhindert zunächst einen Kontakt der Ringsysteme. Die Absorptionsspektren von [ER²⁻(HDTM⁺)₂]⁰ und [ER²⁻(TDDMB⁺)₂]⁰ sind für etwa 30 min identisch. Erst nach Verdrängung der nichtionogenen Tenside aus dem Assoziat durch TDDMB⁺ kommt es zu spektroskopisch nachweisbaren Stackingeffekten.⁸

Das Stabilitätsmaximum der Assoziante [ER²⁻(HDTM⁺)₂]⁰ und [ER²⁻(TDDMB⁺)₂]⁰ liegt bei 20°C, Temperaturerhöhung führt zur Verringerung der Stackingeffekte.¹⁴ Während die hydrophobe Wechselwirkung mit steigender Temperatur zunimmt, verringert sich die elektrostatische Wechselwirkung.¹⁵ Die stärkere Elektronenrepulsion in die sich überlappenden Ringsysteme bewirkt deren Ausweichen. Das entspricht den Ergebnissen von NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei sich überlappenden Adeninringen.¹⁶ Oberhalb von 45°C sind die Spektren der Assoziante [ER²⁻(HDTM⁺)₂]⁰ und [ER²⁻(TDDMB⁺)₂]⁰ gleich und liefern damit keinen Hinweis mehr auf Stackingeffekte. Übereinstimmend dazu fanden u.a. Nemethy & Scheraga,¹⁷ daß es oberhalb 42°C zu keiner Seitenkettenwechselwirkung zwischen Phenylalanin-Phenylalanin mehr kommt.

LITERATUR

1. Ishida, T., Matsui, M., Inoue, M., Hirano, H., Yamashita, M., Sugiyama, K., Sugiura, M. & Tomita, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3305.
2. Aida, M., *J. Theor. Biol.*, **130** (1988) 327.
3. Dubler, E., Häring, U. K., Scheller, K. H., Baltzer, P. & Sigel, H., *Inorg. Chem.*, **23** (1984) 3785.
4. Odani, A., Deguchi, S. & Yamauchi, O., *Inorg. Chem.*, **25** (1986) 62.
5. Buchler, J. W. & Scharbert, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 4272.

6. Sagaster, H.-R., Röbisch, G. & Mehlhorn, A., *J. Prakt. Chem.*, **329** (1987) 1045.
7. Sagaster, H.-R., Scheller, D. & Röbisch, G., *Z. Chem.*, **24** (1984) 217.
8. Sagaster, H.-R. & Röbisch, G., *Z. Chem.*, **23** (1983) 105.
9. Sagaster, H.-R., DD-WP C 07 B 287 5643 vom 10 Juni, 1987.
10. Sagaster, H.-R. & Röbisch, G., *Z. Chem.*, **21** (1981) 412.
11. Cross, J. T., *Analyst*, **90** (1965) 315.
12. Sagaster, H.-R., Frömmel, C. & Röbisch, G., *Z. Chem.*, **25** (1985) 448.
13. Maa, Y. F. & Chen, S. H., *J. Coll. Interf. Sci.*, **115** (1987) 437.
14. Sagaster, H.-R. & Röbisch, G., *Z. Chem.*, **27** (1987) 224.
15. Oakenfull, D. & Fenwick, D. E., *Austr. J. Chem.*, **30** (1977) 741.
16. Laussac, J.-P. & Commenges, G., *Nouveau J. Chim.*, **7** (1983) 579.
17. Nemethy, G. & Scheraga, H. A., *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 1773.