

ÜBER DIE URSACHE DES CIRKULARDICHROISMUS DER "REVERSIBEL POLYMEREN" DES PSEUDOISOCYANINS

G. Scheibe und F. Haimerl

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der Technischen Hochschule München

W. Hoppe

Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung und

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Received in Germany 2 May 1970; received in UK for publication 25 June 1970)

Manche Farbstoffe zeigen bei der Adsorption an bestimmten Biopolymeren einen ausgeprägten Cirkulardichroismus in den Absorptionsbanden, die den Aggregaten dieser Farbstoffe zugeordnet werden (1,2). Als Erklärung wurde von Stryer und Blout angenommen, daß die Farbstoffaggregate helixförmig an den Matrizen adsorbiert werden (1). Da die kolloidal gelösten "reversiblen Polymeren" (3) des Pseudoisocyanin -(+)-Tartrats (4a) ebenfalls einen starken Cirkulardichroismus in ihrer charakteristischen p-Bande (häufig auch I-Bande genannt) zeigen, nahm Mason (4a) an, daß die Pseudoisocyanin-Kationen auch bei der Assoziation in H₂O eine Helix bilden.

Durch neuere Röntgenstrukturuntersuchungen an verschiedenen Farbstoffen in Kristallform, die auch den Ort der H-Atome ergaben (5), ist nun eine andere Erklärung des Cirkulardichroismus der Aggregate möglich, die auch mit der Bildung dieser Aggregate bei der Spreitung auf Wasser (4b) und bei der Adsorption an Kristalloberflächen, wie Glimmer und Silberhalogeniden (3), besser zu vereinbaren ist (4a, S.147).

Nach den Ideen von E.Hückel (1938) zur Struktur von Farbstoffen, hatten wir uns zunächst auch Pseudoisocyanin als eben vorgestellt und die sterische Hinderung (6), die durch die H-Atome in 3 und 3'-Stellung des Moleküls verursacht werden muß, durch Verbiegen der C-H-Bindungen in der Ebene des Moleküls als aufgehoben gedacht. Messungen von B.Dammeier (5) an einer aus wässrigem Alkohol kristallisierten Form des Pseudoisocyanin-Chlorids ergaben nun, daß die Bindungsrichtung der H-Atome in 3 und 3'-Stellung - entgegen unserer früheren Ansicht- nicht wesentlich aus ihrer normalen Richtung herausgebogen ist und deshalb die beiden Chinolinringe des Moleküls um ca.50° gegeneinander tordiert sind. Die Richtung der C9-H9-Bindung liegt, wie die Messungen eindeutig ergaben, symmetrisch zu den Ebenen der beiden Chinolinringe, d.h. der Farbstoff im Kristall ist mit einer symmetrischen Formel und nicht etwa oszillierend zwischen Ia und Ib zu schreiben.

Wenn wir annehmen, daß die Konformation der Molekel im Kristall im wesentlichen auch in der Lösung beibehalten wird, muß das tordierte Pseudoisocyanin-Kation Atropisomerie zeigen, d.h. in zwei optisch aktiven Formen

auftreten.

Auf Grund dieser Erkenntnisse über die Konformation der Farbstoffkationen kann man nun einen neuen Strukturvorschlag für die "reversibel polymere" Form des Farbstoffs machen, der auch mit den früheren Röntgenmessungen von W.Hoppe (7) in Einklang steht:

Wie Abb.1 zeigt, erfolgt die Packung der Farbstoffkationen im Aggregat so, daß die Ebenen der Chinolinringe benachbarter Moleküle zueinander parallel sind. Die Richtung der C9-H9-Bindung steht senkrecht auf der Faserrichtung. Aus den Röntgenmessungen ergibt sich ein Abstand der Chinolinringebenen von ca. $3,6 \text{ \AA}$ (7). Wegen der entgegengesetzten Neigung der beiden Chinolinringebenen eines Farbstoffmoleküls gegen die Faserrichtung und der sterischen Hinderung der 3 und 3'-H-Atome benachbarter Moleküle können die Pseudoisocyanin-Kationen im "reversiblen Polymerisat" nicht mehr "leiterförmig" (6), sondern nur noch "treppenförmig" angeordnet sein. Aus den Faserdiagrammen von W.Hoppe (7) folgt, daß die Faserrichtung mit der langen Achse des Farbstoffkations einen Winkel von ca. 60° einschließt, d.h. benachbarte Farbstoffmoleküle sind etwa um die Breite eines Benzol- oder Pyridinrings (ca. $2,4 \text{ \AA}$) gegeneinander verschoben. In Abb. 1 ist auch die berechnete Ladungsverteilung am ebenen Farbstoffkation eingezeichnet (9). Es läßt sich zeigen, daß durch die Torsion die \ominus Ladung C9 noch verstärkt wird, ebenso die \oplus Ladung der Ringe. Die vorgeschlagene Aggregatstruktur ist deshalb auch elektrostatisch sehr günstig. Die gegenseitige Verschiebung der Farbstoffmoleküle dürfte jedoch nicht nur von elektrostatischen, sondern auch von sterischen Faktoren abhängen. So läßt sich die Struktur der Aggregate durch Substitution am Farbstoffmolekül und durch Adsorption an Ionenoberflächen wahrscheinlich verändern (6).

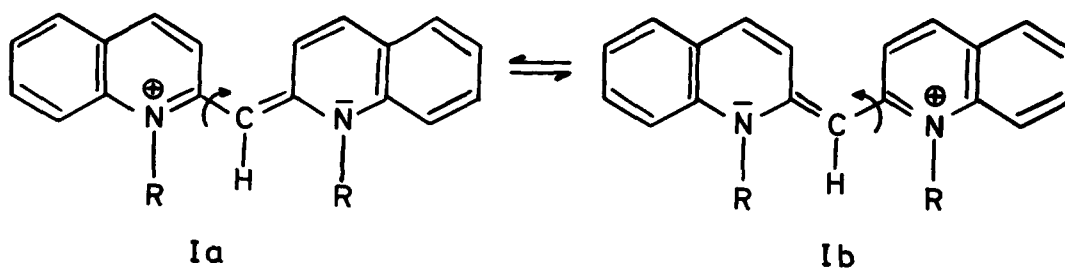
Die beschriebene Anordnung der Farbstoffmoleküle im "reversiblen Polymerisat" bewirkt nun, daß alle eingebauten Moleküle die gleiche Symmetrie besitzen müssen. Da in Lösung zwei enantiomorphe, isoenergetische Formen des Farbstoffkations auftreten können, wird auch das "reversible Polymerisat" normalerweise aus zwei verschiedenen Aggregatformen bestehen (Racemat), die sich aber durch die Packung viel schwerer ineinander umwandeln können (kooperativer Effekt).

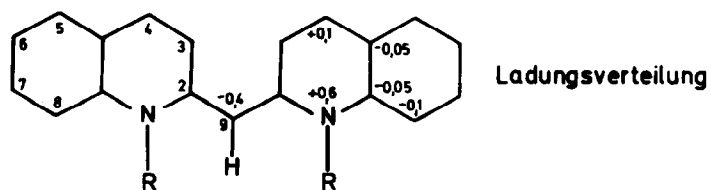
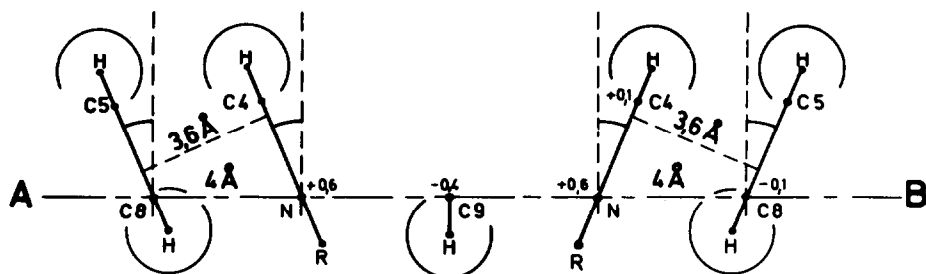
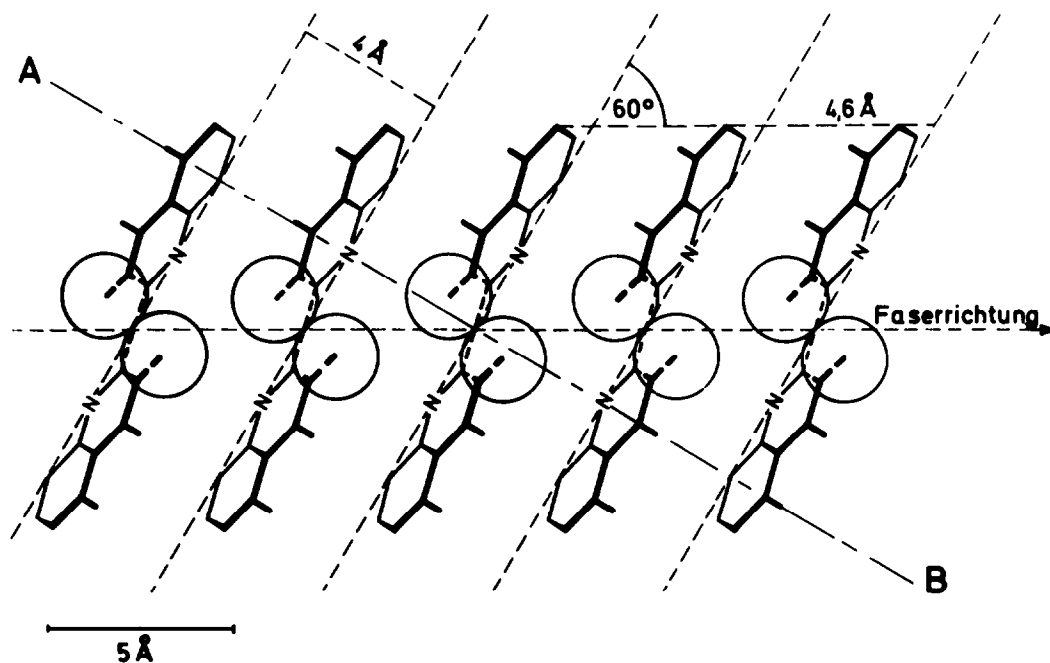
Durch Molekulargewichtsbestimmungen wurde gezeigt (8), daß in wässriger Lösung die Anionen des "reversiblen Polymerisats" nicht völlig frei sind und deshalb auch bei der Aggregation eine gewisse Rolle spielen. Man kann erwarten, daß durch eine Asymmetrie des Anions die eine der beiden enantiomorphen Formen des Farbstoffkations bei der Aggregation stark bevorzugt wird. Dies bestätigt eine Messung von F.Haimerl (8) am Pseudoisocyanin-(+)-Tartrat: Der Cirkulardichroismus der p-Bande ist proportional der Extinktion dieser Bande. Bei Temperaturerhöhung verschwinden beide Größen gleichzeitig. Das bedeutet, daß die optisch aktiven Anionen schon im meßtechnisch noch zu erfassenden Bereich in den Aggregaten eingebaut werden, oder zumindest ihren

Symmetrieeinfluß geltend machen. Da das Einzelmolekül asymmetrisch und daher optisch aktiv ist, und nur Moleküle gleicher Symmetrie an das Aggregat angelagert werden können, ist der starke Cirkulardichroismus bei Verwendung optisch aktiver Anionen oder Matrizen verständlich (2). Die Annahme einer Helix ist also nicht notwendig (10).

Literatur

- (1) L.Stryer and E.R.Blout, J.Am.Chem.Soc. (1961) 83, 1411
- (2) G.Scheibe, O.Wörz, F.Haimerl, W.Seiffert und J.Winkler, J.Chim.Phys. (1968) 65, 146
- (3) G.Scheibe, Kolloid-Zeitschr. (1938) 87, 1; Naturwiss. (1937) 25, 75; Naturwiss. (1937) 25, 474 und 795; (1938) 26, 413; Naturwiss. (1939) 27, 499; Z.angew.Chem. (1937) 50, 212; Z.Elektrochem. (1948) 52, 283
- (4) Optische Anregung organischer Systeme, 2.Internationales Farbensymposium (1964), Verlag Chemie 1966.
 - a) S.F.Mason S.143 ff, s.a. S.F.Mason, Proc.Chem.Soc. (1964),S.119
 - b) G.Scheibe S.147 und 157
- (5) unveröffentlichte Arbeiten von W.Hoppe, B.Dammeier und F.Brandl aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, s.Diss. B.Dammeier TH München (1970)
- (6) G.Scheibe, R.Müller und R.Schiffmann, Z.phys.Chem.B (1941) 49, 324
- (7) W.Hoppe, Kolloid-Zeitschr. (1942) 101, 300; (1944) 102, 21 u. 27
- (8) F.Haimerl, Diss.TH München (1969)
- (9) W. Seiffert, unveröffentlichte Rechnung
- (10) G.Scheibe und F.Haimerl, Hoppe-Seyler Z.Physiol.Chem. (1970) 351, 126





Modell des Pseudo-iso-cyanin-Aggregats