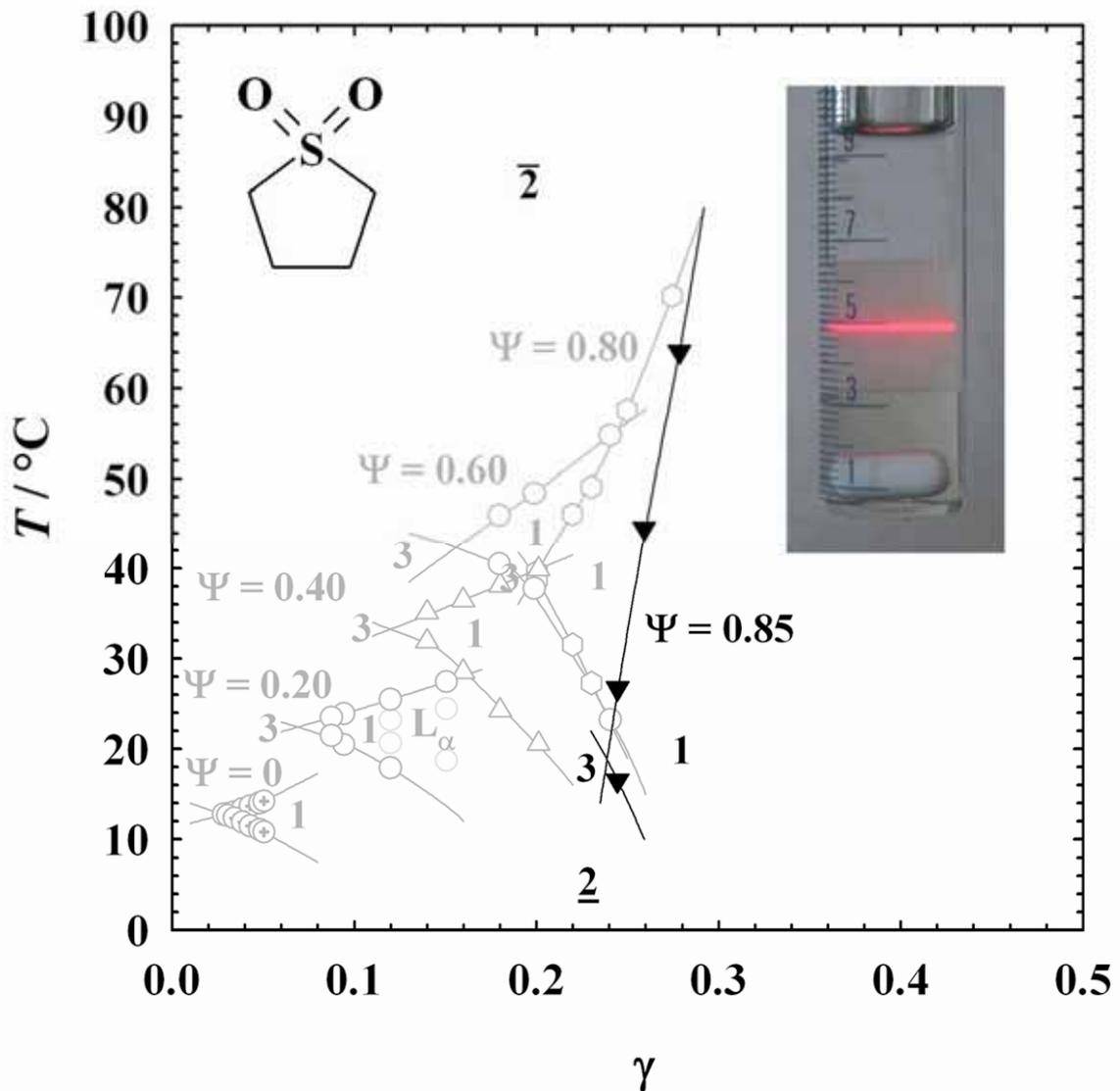


Mikroemulsionen als *smarte* Reaktionsmedien



Mikroemulsionen als *smarte* Reaktionsmedien

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch – Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Thomas Wielpütz

aus Köln

Köln 2006

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: Köln, Univ., Diss., 2006

ISBN 3-86537-964-8

Berichterstatter:

Prof. Dr. Reinhard Strey

Prof. Dr. Albrecht Berkessel

Tag der mündlichen Prüfung:

06. Juli 2006

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-964-8

Meiner Familie und Iris

Abstract

Recently, the application of microemulsions as *smart* media for organic and inorganic syntheses has received considerable attention. Water swollen micelles can be regarded as nano-sized reaction vessels for the synthesis of metal nanoparticles. However, the effect of the micelles' exchange kinetics on the shape and size of the particles has not yet been clarified. Therefore, I investigated the micelles' exchange kinetics for the non-ionic surfactant based system $H_2O - n\text{-alkane} - C_iE_j$ (*n*-alkyl polyoxyethylene). The rate constant of the exchange does not depend on the size of the micelles and weakly on their concentration. In efficient microemulsion systems, the exchange kinetics are slowed down considerably. Microemulsion systems are not yet optimized as potential reaction media for highly reactive reagents. Thus, the most reactive component, namely water, was replaced by the inert tetrahydrothiophen-1,1-dioxide (sulfolane). By choosing the long chained surfactants $C_{18}E_6$ and $C_{18}E_8$ as amphiphiles, I was the first to formulate a water-free microemulsion system containing sulfolane – *n*-octane – $C_{18}E_6/C_{18}E_8$. At first, inorganic synthesis of platinum, bismuth and lead nanoparticles was conducted in inexpensive ionic surfactant based microemulsion systems of the type $H_2O/\text{salts} - \text{oil} - \text{ionic surfactant} - \text{cosurfactant}$. Moreover, bicontinuous microemulsions comprising $H_2O - \text{oil} - \text{nonionic surfactant} - \text{cosurfactant}$ were effectively used to overcome reagent incompatibilities for the epoxidation of α,β -unsaturated enones. The reaction in the microemulsion systems was up to 35 times faster than in heterogeneous two-phase systems.

Kurzzusammenfassung

Die Nutzung von Mikroemulsionen als *smarte* Reaktionsmedien für die organische und anorganische Synthese erhielt in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit. So werden nanoskalige Wasser geschwollene Mizellen als Template für die Synthese von Nanopartikeln verwendet. Der Einfluss der temporären Koaleszenz dieser geschwollenen Mizellen auf die Form und Größe der Nanopartikel ist noch nicht geklärt. Diese Arbeit untersucht zunächst die Koaleszenzkinetik Wasser geschwollener Mizellen des Typs $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Alkan} - n\text{-Alkylpolyglycolether}$ (C_iE_j). Die Austauschkinetik hängt nicht von der Größe der Tröpfchen und kaum von deren Konzentration ab. Effizientere Mikroemulsionssysteme verzögern dabei die Austauschkinetik beträchtlich. Um inerte Mikroemulsionen zu formulieren, wurde die reaktivste Komponente, das Wasser, gegen das inerte Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan) ausgetauscht. Durch die Verwendung sehr langkettiger Tenside konnte erstmals eine Mikroemulsion aus Sulfolan – n -Oktan – $\text{C}_{18}\text{E}_6/\text{C}_{18}\text{E}_8$ dargestellt werden. Zunächst wurden jedoch Platin, Blei und Bismut Nanopartikel aus preiswerten Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Alkan} - \text{ionisches Tensid} - \text{Cotensid}$ synthetisiert. Neben diesen eher als anorganisch aufzufassenden Reaktionen wurden bikontinuierliche Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} - \text{nichtionisches Tensid} - \text{Cotensid}$ als Reaktionsmedium zur Epoxidierung von α, β -ungesättigten Enonen verwendet. Dabei konnten erfolgreich Reaktand-Inkompatibilitäten überwunden und bis zu 35-fache Reaktionsbeschleunigungen erreicht werden.

Dank

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Mai 2006 am Institut für Physikalische Chemie I der Universität zu Köln unter der Anleitung von Prof. Dr. Reinhard Strey angefertigt. Ich möchte ihm an dieser Stelle für das sehr interessante Thema, die vielen Denkanstöße und für die Möglichkeit danken, die gewonnenen Ergebnisse auf Tagungen präsentieren und diskutieren zu können. Insbesondere möchte ich ihm dafür danken, dass er es mir ermöglichte, einige Monate an der *Cornell University* zu forschen. Dies hat meinen Horizont nicht nur fachlich erweitert. An dieser Stelle sei auch Prof. Dr. Francis DiSalvo gedankt, der mich dort herzlich in seine Arbeitsgruppe aufnahm.

Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel möchte ich für die sehr fruchtbare interdisziplinäre Zusammenarbeit und die Übernahme des Coreferats danken. An dieser Stelle sei auch meiner direkten Ansprechpartnerin in der „OC“, Friederike Schmidt, gedankt. Saßen wir doch öfter einmal zusammen und verstanden die Welt der Forschung nicht mehr.

Herr Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich für die Übernahme des Coreferats.

Insbesondere möchte ich Herrn Dr. Thomas Sottmann danken. Durch viele Denkanstöße und Diskussionen habe ich auch ihm mein Verständnis auf dem Gebiet der komplexen Fluide zu verdanken. Dank gebührt ihm auch für die kritische Durchsicht meiner Manuskripte. Bei einigen Bieren ließ es sich immer am besten diskutieren... „Barcelona liegt nicht am Meer!“

Herr Prof. Dr. Georg Ilgenfritz sei an dieser Stelle für seine Neugierde und stete Bereitschaft zur Diskussion gedankt.

Lecturer Dr. Cosima Stubenrauch möchte ich für ihre anhaltende Diskussionsbereitschaft und das Herstellen des Kontakts zur *Cornell-University* danken.

Ein besonderer Dank geht an meine Laborkollegen Dr. Kristina Iland („schau mal, Pferdchen“), Tobias Foster („Barcelona liegt doch am Meer!“), David Ghosh (dessen Selbst-Bildnisse die Labortüre des Raumes 253 nicht schöner hätten schmücken können), Regina Schwering („Australien ist das schönste Land der Welt...“) und Sabine Schetzberg („meine Plauzis!“). Wir hatten fast immer einen sehr netten und oft auch lustigen Laboralltag, auf den man sich auch am Abend vorher schon freuen konnte. An dieser Stelle sei auch Lorenz Kramer alias „Cocolorenz“ gedankt, der beinahe schon zum Inventar des Labors gehörte. Auch noch erwähnen möchte ich Frau Dr. Judith Wölk und Frau Ivana Savic, die stets für eine gute Atmosphäre im Arbeitskreis eintraten. Danken möchte ich auch Herrn Jan Wedekind, der sich öfter meinen Problemen am Rechner annahm und sie alle geduldig löste.

Allen anderen im Arbeitskreis sei für die sehr nette Atmosphäre und das freundschaftliche Klima sowie die ständige Hilfsbereitschaft gedankt. Insbesondere Herrn Dr. Belkoura und

Herrn Röhl und der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Metzner möchte ich auf diesem Wege danken, die selber noch am besten Wissen, wie ich sie mit Fragen und Bitten zahlreicher Art manchmal vielleicht nahe an den „Wahnsinn“ getrieben habe.

An dieser Stelle möchte ich auch noch Chandrani Roychowdhury, Francois Cheviré, Min Yuan und Katherina Schneider danken, die ich während meiner Zeit in den USA kennen und schätzen gelernt habe.

Mein größter Dank allerdings geht an Iris, meine Eltern Matthias und Emilie Wielpütz und meine beiden Brüder Richard und Michael, die mich in vielerlei Hinsicht immer unterstützt haben – auch wenn ich nicht immer leicht zu nehmen war.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 9 |
| 2.1. Phasenverhalten | 9 |
| 2.2. Mikrostruktur | 28 |
| 3. Kinetik von W/O-Tröpfchenmikroemulsionen | 37 |
| 3.1. Methode der Lumineszenzlöschung..... | 39 |
| 3.2. Das Lumophor/Quencher Sondensystem..... | 45 |
| 3.3. Die Austauschgeschwindigkeit von H ₂ O – Öl – C _i E _j | 64 |
| 3.4. Zusammenfassung..... | 79 |
| 4. Mikroemulsionen als inerte Reaktionsmedien | 82 |
| 4.1. State of the Art | 82 |
| 4.2. Phasen von H ₂ O/Sulfolan – <i>n</i> -Oktan – C _i E _j Mikroemulsionen..... | 84 |
| 4.3. Zusammenfassung..... | 99 |
| 5. Mikroemulsionen zur organisch chemischen Synthese | 101 |
| 5.1. State of the Art | 101 |
| 5.2. Epoxidierungen in Mikroemulsionen..... | 103 |
| 5.3. Diskussion der Epoxidierungsreaktionen in Mikroemulsionen | 116 |
| 5.4. Zusammenfassung..... | 122 |
| 6. Mikroemulsionen zur Nanopartikelherstellung | 124 |
| 6.1. State of the Art | 124 |
| 6.2. Phasenverhalten von H ₂ O/NaCl – <i>n</i> -Dekan – AOT – 1-Butanol | 126 |
| 6.3. Nanopartikelsynthese aus W/O-Mikroemulsionen | 130 |
| 6.4. Zusammenfassung..... | 145 |
| 7. Zusammenfassung | 147 |
| 8. Anhang | 150 |
| 8.1. Experimentelle Methoden | 150 |
| 8.2. Chemikalien | 165 |
| 8.3. Tabellen | 168 |
| 9. Literatur | 174 |

Abkürzungen und Symbole

| | |
|-------------------|---|
| k_B | Boltzmannkonstante |
| C_iE_j | <i>n</i> -Alkylpolyglycoether |
| C_mG_n | <i>n</i> -Alkyl- β -D-polyglycosid |
| AOT | Natrium-bis-(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat |
| SDS | Natriumdodecylsulfat |
| A | polare Komponente (meist Wasser) |
| B | unpolare Komponente |
| C | Tensid |
| D | Cotensid |
| E | Salz |
| α | Massenbruch an Öl zu (Öl-plus-Wasser) |
| γ | Tensidmassenbruch |
| $\tilde{\gamma}$ | Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt |
| T | Temperatur oder Transmission |
| \tilde{T} | Temperatur am \tilde{X} -Punkt |
| γ_b | Massenbruch an Tensid zu (Tensid-plus-Öl) |
| ϕ | Volumenbruch an Öl zu (Öl-plus-Wasser) |
| δ | Massenbruch an Cotensid zu (Cotensid-plus-Tensid) |
| w_A | Massenbruch an Wasser |
| w_B | Massenbruch an Öl |
| w_C | Massenbruch an Tensid |
| w_D | Massenbruch an Cotensid |
| $\gamma_{a,mon}$ | Monomere Löslichkeit des Tensids in Wasser |
| $\gamma_{a,mon}$ | Monomere Löslichkeit des Tensids in Öl |
| ϵ_{Salz} | Massenbruch an Salz in der polaren Komponente |
| Ψ | Massenbruch an polarer Flüssigkeit „A“ in der polaren Komponente |
| κ | Biegesteifigkeit des amphiphilen Films |
| $\bar{\kappa}$ | Gauß'scher Modul |
| cp_α | oberer kritischer Punkt der Mischungslücke im System Tensid-Öl |
| cp_β | unterer kritischer Punkt der Mischungslücke im System Tensid-Wasser |

| | |
|-----------------------------|--|
| 1 | Einphasengebiet |
| $\underline{2}$ | Zweiphasengebiet |
| $\bar{2}$ | Zweiphasengebiet |
| 3 | Dreiphasengebiet |
| L_α | lamellare Phase |
| a_c | Fläche eines Tensidmoleküls |
| v_c | Volumen eines Tensidmoleküls |
| ϕ_A | Volumenbruch V_A / V_{gesamt} |
| $\phi_{C,i}$ | Volumenbruchs des Tensids in der Grenzfläche $V_{C,i} / V_{\text{gesamt}}$ |
| $\phi_{D,i}$ | Volumenbruchs des Cotensids in der Grenzfläche $V_{D,i} / V_{\text{gesamt}}$ |
| $c(X)$ | Konzentration von „X“ bezogen auf die gesamte Lösung |
| $c_{\text{H}_2\text{O}}(X)$ | Konzentration von „X“ bezogen auf die Wasserphase |
| $c_{\text{Öl}}(X)$ | Konzentration von „X“ bezogen auf die Ölphase |
| T_m | Temperatur am \tilde{X} -Punkt bei $\phi = 0.5$ |
| T_u | <i>T upper</i> |
| T_l | <i>T lower</i> |
| K | Gauß'sche Krümmung |
| c_1 | lokale Hauptkrümmung 1 |
| c_2 | lokale Hauptkrümmung 2 |
| H | mittlere Krümmung |
| p | Polydispersität |
| q | Streuvektor |
| η | Viskosität |
| k_{Diff} | Geschwindigkeitskonstante für den diffusionskontrollierten Fall |
| k_i | Konstante der strahlungslosen Deaktivierung |
| k_f | Konstante der Lichtemission |
| k_0 | reziproke natürliche Lebensdauer |
| τ_0 | natürliche Lebensdauer |
| τ | Lebensdauer |
| k_q | Quenchkonstante in homogener Lösung |
| Q_0, Q | Quantenausbeute mit bzw. ohne Quencher |
| I, I_0 | Intensität mit bzw. ohne Quencher |
| K_{SV} | Stern-Volmer Konstante |
| c_q | Quencherkonzentration |

| | |
|--|--|
| k_{qm} | Konstante des intra-mizellaren Quenchens |
| k_+ | Konstante der Assoziation eines Quenchers in eine Mizelle |
| k_- | Konstante der Dissoziation eines Quenchers aus einer Mizelle |
| k_{Ex} | Inhaltsaustauschkonstante für den Austausch zwischen Tröpfchen und zwischen Clustern von Tröpfchen |
| c_M | Konzentration an Mizellen bzw. geschwollenen Mizellen in der Mikroemulsion |
| L^* | angeregter Lumophor |
| Q | Quencher |
| k_{cq} | Konstante des inter-Cluster Quenchens |
| n | c_q / c_M |
| n_c | mittlere Quencherzahl pro Cluster |
| k_{cc} | Konstante des inter-Cluster Austauschs |
| Tb^{3+} | Terbiumion |
| pda^{2-} | <i>2,6-pyridine dicarboxylic acid</i> |
| MV^{2+} | Methylviologen |
| Tris | Trishydroxymethylaminomethan |
| D_0 | Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung |
| D | je nach Kontext Diffusion im nicht idealen Fall oder Kristallitgröße |
| r_0 | Radius der geschwollenen Mizellen |
| k_{HS} | Geometrie und Wechselwirkungskonstante |
| ϕ_{disp} | Volumenbruch an dispergierter Phase |
| Sulfolan | Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid |
| Γ | Zeitkonstante der Autokorrelationsfunktion |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| PTA | <i>phase transfer agent</i> |
| <i>trans</i> -Chalkon | 1,3-Diphenylpropanon |
| <i>trans</i> -Chalkon Epoxid | 2,3-Epoxy-diphenylpropanon |
| Vitamin K ₃ (V-K ₃) | 2-Methyl-1,4-naphtoquinon |
| Vitamin K ₃ Epoxid | 2,3-Epoxy-2-methyl-1,4-naphtoquinon |
| DTAB | Dodecyltrimethylammoniumbromid |
| NaOH | Natriumhydroxid |
| H ₂ O ₂ | Wasserstoffperoxid |

| | |
|--|---|
| T^∞ | Transmission bei langen Zeiten |
| T_0 | Transmission bei Zeitpunkt null |
| S/V | spezifische interne Grenzfläche |
| NaBH_4 | Natriumborhydrid |
| $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Hexachloroplatinat(IV)-säure-Hexahydrat |
| $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Bismut(III)nitrat-Pentahydrat |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | Blei(II)nitrat |
| NaCl | Natriumchlorid |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| θ | Winkel der Röntgenbeugung oder Winkel der Lichtstreuungsmessung |
| λ | Wellenlänge |
| B | Winkel eines Reflexes im Bogenmaß |
| H_3BO_3 | Borsäure |
| HCl | Salzsäure |
| HNO_3 | Salpetersäure |
| H_2 | Wasserstoff |
| BH_3 | Boran |
| T_{sch} | Schmelzpunktstemperatur |
| E_0 | elektrochemisches Standardpotential |
| E | elektrochemisches Potential |
| t_D | Abklingzeit |
| t_G | Gatezeit |
| t_f | Peakbreite bei halber Höhe |
| $g^2(\tau)$ | basisliniennormierte Intensitäts-Intensitäts Autokorrelationsfunktion |
| $g^1(\tau)$ | Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes |
| n_0 | Brechungsindex |
| $G(\Gamma)$ | Gewichtungsfunktion |

1. Einleitung

In unserem alltäglichen Leben begegnen uns nahezu ständig Prozesse, die mit Wasser und der Löslichkeit von verschiedensten Komponenten in Wasser zu tun haben. Jeder hat z.B. schon einmal gesehen was passiert, wenn man ein Speiseöl in Wasser gibt – es bilden sich zwei optisch unterscheidbare Bereiche, zwei Phasen, die nicht miteinander mischbar sind. Für die Natur ist es von essentieller Bedeutung Wege zu finden solche Phasen so miteinander zu verbinden, so dass sie sich nicht sofort wieder auftrennen. So kennt jeder z.B. Milch, die auf mikroskopischer Skala betrachtet nichts anderes ist, als eine Mischung aus vielen feinen in Wasser dispergierten Öltröpfchen. Die Natur bedient sich zur Stabilisierung solcher Systeme eines „Tricks“, nämlich der Zugabe von Emulgatoren. Diese besitzen die besondere Eigenschaft auf mikroskopischer Ebene in die Grenzfläche zwischen Milchfett und Wasser zu adsorbieren und damit deren gegenseitig energetisch nicht bevorzugte Kontaktfläche zu vergrößern. Schaut man sich diesen Emulgator auf mikroskopischer Skala an, so erkennt man, dass er aus einem hydrophilen, d.h. wasserlöslichen Teil und einem hydrophoben, d.h. öllöslichen Teil besteht. Diese gleichzeitig hydrophilen als auch hydrophoben Moleküle werden als Amphiphile bezeichnet. Sie besitzen eine fundamentale Bedeutung in unserem Leben. So sind, als wahrscheinlich wichtigstes Beispiel, die Phospholipide zu nennen, deren Fähigkeit Zellmembranen zu stabilisieren Leben überhaupt erst ermöglicht. Emulgatoren kommen auch in der Ernährung und nicht zuletzt als Reinigungsmittel vor. Führen bereits geringe Mengen dieser Substanzen zu einer ausgeprägten Grenzflächenaktivität, so bezeichnet man sie als Tenside. Ein solches Tensid vermittelt die Löslichkeit von Wasser in Öl bzw. Öl in Wasser. Je nach thermodynamischer Stabilität unterscheidet man dabei zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen.

Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, makroskopisch homogene Mischungen aus mindestens den drei Komponenten Wasser (A), Öl (B) und Tensid (C) [1,2]. Vor allem in technischen Anwendungen werden weitere Komponenten wie z.B. Salze (E), Coöle oder auch Cotenside (D), der Mischung hinzugegeben. Im Unterschied zu Emulsionen, die nach einiger Zeit aufrahmen, sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil. Zur Formulierung von Mikroemulsionen ist die Kenntnis des Phasenverhaltens von entscheidender Bedeutung. So wurde das schon sehr komplexe Phasenverhalten von Mikroemulsionen des Typs Wasser – Öl - nichtionisches Amphiphil in den achtziger Jahren von *Kahlweit* und *Strey* aufgeklärt [3]. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Adsorption der Tensidmoleküle in die Grenzfläche die

Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl von 50mNm^{-1} auf bis zu 10^{-4}mNm^{-1} erniedrigt [4]. Da die Grenzflächenenergie somit durch die thermische Energie „ kT “ aufgebracht werden kann, kommt es zur Ausbildung verschiedenartiger und verschieden großer nanoskaliger Strukturen.

Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen Mikroemulsionen, die auf nichtionischen und auf ionischen Tensiden basieren. Der wesentliche Unterschied dieser beiden Mikroemulsionen ist der gegensätzliche Temperaturgang des Phasenverhaltens. So ist die hydrophile Kopfgruppe eines nichtionischen Tensids bei tiefen Temperaturen gut hydratisiert, weswegen Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsionen vorliegen. Erhöht man die Temperatur, so nimmt die Hydratation der Kopfgruppe ab während die Größe des hydrophoben Tensidteils zunimmt. Dadurch wird die Phaseninversion [5,6] durchlaufen und es liegen Wasser-in-Öl (W/O)-Mikroemulsionen vor. Ionische Tenside hingegen zeigen bei tiefen Temperaturen eine schlechte Hydratisierung der ionischen Kopfgruppe, da die Gegenionen nur wenig dissoziiert sind. Dadurch kommt es zur Ausbildung von W/O-Mikroemulsionen. Mit steigender Temperatur dissoziieren die Gegenionen von der Kopfgruppe. Folglich löst sich der hydrophile Kopf besser in Wasser und die Phaseninversion wird durchlaufen. Es kommt zur Ausbildung von O/W-Mikroemulsionen [7].

Ionische Mikroemulsionen sind jedoch schwerer zu handhaben als Nichtionische. Die starke Hydrophilie ionischer Tenside bedingt, dass in der Regel nur O/W-Mikroemulsionen vorliegen. Zur Darstellung von ionischen W/O-Mikroemulsionen müssen daher oft hydrophobe Cotenside eingesetzt werden. Diese adsorbieren wie das Tensid in der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl und erhöhen die Hydrophobizität des amphiphilen Films. Dadurch kommt es zur Ausbildung von W/O-Mikroemulsionen [8-10]. Interessanterweise hat die Zugabe von Salzen einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Effekt auf das Phasenverhalten. Salze schirmen die ionischen Wechselwirkungen zwischen den ionischen Kopfgruppen ab und verringern dadurch die Löslichkeit des Tensids im Wasser [11,12].

Diese Eigenschaften von nichtionischen und ionischen Mikroemulsionen können durch die von Helfrich eingeführte Biegeenergie [13] beschrieben werden. In diesem Modell wird der amphiphile Film als dünne Platte betrachtet dessen Eigenschaften durch die spontane Krümmung c_0 und die biegeelastischen Parameter κ sowie $\bar{\kappa}$ bestimmt werden. Die Variation dieser Parameter z.B. als Funktion der Temperatur oder der Tensidstruktur wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [4,13-18]. Ein einheitliches, in sich konsistentes Bild über

die Eigenschaften von Mikroemulsionen liefert der kürzlich erschienene Buchartikel von *Sottmann* und *Strey* [19].

Die nanoskalige Größenordnung der in den Mikroemulsionen vorhandenen Wasser- und Öldomänen sowie die dadurch entstehende Kompartimentierung bietet ein großes Potential solche Systeme als Reaktionsmedium für eine Vielzahl von Synthesen zu benutzen [20]. So wurden in der Vergangenheit z.B. mit Wasser geschwollene Mizellen zur Darstellung von metallischen Nanopartikeln verwendet [21-24]. Die erforderlichen Reaktions-*Precursor* wurden dazu in den als Nanoreaktor fungierenden geschwollenen Mizellen gelöst. Anschließend wurden diese mit einem in einer zweiten ebenso strukturierten W/O-Mikroemulsion gelösten Gegenion oder Reduktionsmittel ausgefällt.

Über einen in der Literatur als *fusion – fission* bekannten Prozess werden Tröpfcheninhalte ausgetauscht und damit ein Kontakt zwischen den verschiedenen Reaktanden ermöglicht (Abbildung 1.1) [25-28]. Zwei Tröpfchen diffundieren aufeinander zu, bis sie sich berühren. Der amphiphile Grenzflächenfilm öffnet sich, und es bildet sich übergangsweise ein Dimer. In diesem tauschen die Inhalte extrem schnell aus. Anschließend trennt sich das Dimer und die beiden Tröpfchen diffundieren voneinander weg.

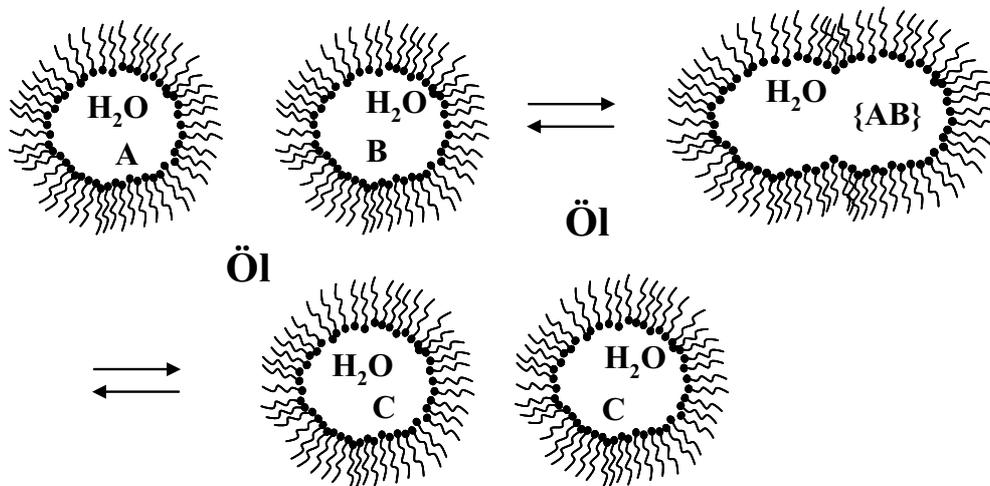


Abbildung 1.1: Schematische Abbildung des Inhaltsaustausches zweier inverser Mikroemulsionströpfchen.

Sind die Tröpfchen mit zwei Reaktanden „A“ und „B“ beladen, so reagieren diese unmittelbar nach einem solchen Kontakt. Somit kommt dem temporären Koaleszenzprozess der Tröpfchen bei der Synthese von Nanopartikeln eine fundamentale Bedeutung zu.

Ingelsten et al. untersuchten beispielsweise die Bildung von nanometerskaligen Platinpartikeln aus nichtionischen und auch aus ionischen W/O-Mikroemulsionen [29]. Die Bildungsgeschwindigkeit des Platins verfolgten sie mit zeitaufgelöster UV-Vis

Spektroskopie. Sie fanden, dass die Bildungsgeschwindigkeit in den auf nichtionischen Tensiden basierten Mikroemulsionen erheblich schneller ist als im Falle auf ionischen Tensiden basierter Systeme. Neben Platin wurden auch Silber Nanopartikel von *Petit et al.* und von *Pileni* aus auf dem ionischen Tensid AOT (Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat) basierenden W/O-Mikroemulsionen dargestellt [30,31]. Dabei gingen die Autoren sehr geschickt vor, indem sie das Natriumion des AOT gegen Silberionen austauschten (Ag-AOT) und somit das Tensid direkt als *Precursor* einsetzten. Neben diesen für verschiedene Anwendungen wichtigen Partikeln wurden auch z.B. Kupfer-, Bismut- und Palladiumnanopartikel sowie verschiedene Salze wie Cadmiumsulfid oder auch Bleisulfid hergestellt. Diese Arbeiten sind in den erschienenen Übersichtsartikeln von *Uskokovic et al.* in 2005 und *Capek* in 2004 zusammengefasst [22,23]. Sehr interessant ist auch die Darstellung von bimetallicen Nanopartikeln, da diese gegenüber monometallicen Partikeln häufig katalytisch hoch aktiv sind. So konnten beispielsweise bimetalliche Verbindungen aus Platin-Palladium von *Wu et al.* dargestellt werden [32]. Jedoch gelang es bisher nicht bimetalliche Verbindungen aus einem edlen Metall wie Platin und einem unedlen Metall wie beispielsweise Blei herzustellen.

Trotz dieser großen Anzahl an in der Literatur zugänglicher Synthesen mangelt es konsequent an systematischen Untersuchungen der Eigenschaften des Reaktionsmediums, d.h. der Mikroemulsion. So wird das Phasenverhalten der zur Synthese benutzten Systeme in der Regel nicht analysiert. Die Kenntnis des Phasenverhaltens ist jedoch zwingend erforderlich, um den Existenzbereich von mit Wasser geschwollenen Mizellen in Öl im Phasenraum festlegen zu können. Wie bereits oben erwähnt kommt auch der temporären Koaleszenz der geschwollenen Mizellen eine fundamentale Bedeutung zu. Jedoch wurde dieser Prozess nur von einigen Arbeitsgruppen in den 80er und 90er Jahren untersucht. Als einer der ersten bestimmten 1987 *Fletcher et al.* die Austauschgeschwindigkeit von Wasser-in-Öl Mikroemulsionen mit Hilfe der *stopped-flow* Methode [33]. Diese systematischen Untersuchungen zeigten, dass die Geschwindigkeitskonstanten des Austausches im ionischen System H₂O – Öl – AOT zwischen $k = 10^6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis hin zu $k = 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ variiert. Diese sind somit im Vergleich mit einem rein diffusionskontrolliertem Prozess ($k \approx 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) um den Faktor ~ 100 bis 10000 kleiner.

Zur Untersuchung der Austauschgeschwindigkeiten von auf nichtionischen Tensiden basierten O/W- und W/O-Mikroemulsionen wurde ab Ende der 80er Jahre die zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie von *Fletcher* und *Clark et al.* eingesetzt [27,28,34]. Sie fanden, dass der Austausch der Öltröpfchen zwischen $k = 10^9 - 10^{10} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und der von

Wassertröpfchen im Bereich $k = 10^8 - 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegt. *Almgren* und *Johannsson* sowie *Mays* et al. untersuchten die Austauschkinetik von AOT basierten W/O-Mikroemulsionen mit der Lumineszenzspektroskopie und fanden Cluster aus vielen Wassertröpfchen [25,26,35,36]. Trotz dieser Untersuchungen ist die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den Parametern Tröpfchenkonzentration, Tröpfchengröße und Temperatur noch nicht verstanden.

Neben der oben beschriebenen Darstellung von Nanopartikeln werden Mikroemulsionen als *smarte* Reaktionsmedien auch in der organisch-chemischen Synthese mit großem Erfolg eingesetzt [37]. Ein organischer Synthetiker steht häufig dem Problem einer Reaktand-Inkompatibilität gegenüber, d.h., ein Reaktand ist nur in einem polaren, der Andere nur in einem unpolarem Lösungsmittel löslich. Üblicherweise wird dieses Problem umgangen, indem polar protische oder polar aprotische Lösungsmittel wie DMSO¹ oder DMF² verwendet werden. Diese lösen die meisten unpolaren und polaren Stoffe und sind deshalb zur Reaktionsführung hervorragend geeignet. In der Praxis werden sie aber nur ungern eingesetzt, da sie einige Nachteile aufweisen: sie sind teuer, giftig und können nach einer Reaktion aufgrund ihres hohen Siedepunkts nur schwer entfernt werden [38].

Aus diesem Grund werden die Reaktanden alternativ dazu in einem Wasser-Öl Gemisch gelöst und durch heftiges Rühren eine möglichst große Grenzfläche zwischen Wasser und Öl erzeugt. In diesen Zweiphasensystemen laufen Reaktionen allerdings oft schleppend oder gar nicht ab, weshalb man häufig Phasentransferkatalysatoren (PTA) einsetzt. Diese zumeist schwach grenzflächenaktiven Substanzen wirken, indem sie einen ionischen Reaktand in die unpolare Phase tragen, wo er aufgrund fehlender Solvatisierung hochreaktiv wird. *Jew* et al. fanden beispielsweise, dass die Epoxidierung von *trans*-Chalkon mit basischem Wasserstoffperoxid (*Weitz-Scheffer* Bedingungen) unter Einsatz von PTAs gut abläuft [39]. Überdies waren sie in der Lage durch simultane Verwendung von enantiomer reinen PTAs und geringen Mengen an technischem Tensid eine hohe Enantioselektivität zu induzieren.

Mit ihrer Fähigkeit große Mengen an Wasser und Öl mit einer sehr großen internen Grenzfläche zu solubilisieren, eignen sich Mikroemulsionen hervorragend als alternatives, billiges und umweltfreundliches Reaktionsmedium. Abbildung 1.2 zeigt schematisch solch eine Umsetzung für Vitamin K₃ mit basischem Wasserstoffperoxid in einer Mikroemulsion. Durch die sehr große interne Grenzfläche läuft die Reaktion schnell ab.

¹ Dimethylsulfoxid

² Dimethylformamid

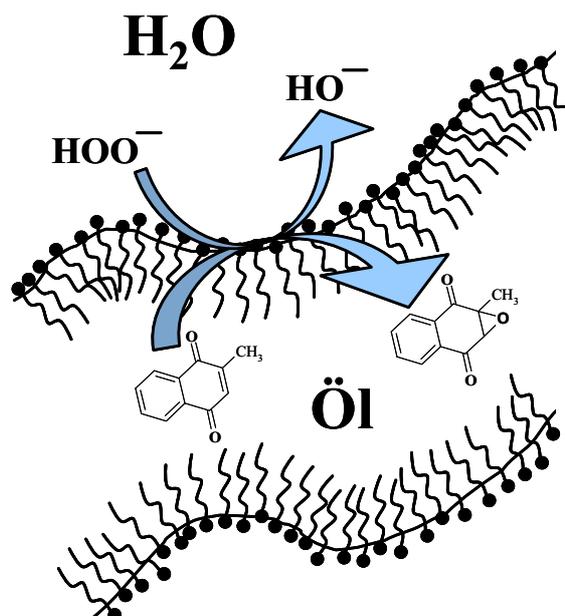


Abbildung 1.2: Mikroskopisch betrachtete schematische Reaktion des öllöslichen Vitamin K₃ mit dem wasserlöslichen HOO⁻ in einer Mikroemulsion. Eine solche Reaktion verläuft an der mehrere Quadratmeter großen Grenzfläche in einer Mikroemulsion deutlich schneller als in heterogenen Zweiphasensystemen.

Deswegen erhielt der Einsatz von Mikroemulsionen in der organischen Synthese in den letzten Jahren immer größere Aufmerksamkeit. So untersuchten beispielsweise *Häger* et al. die nukleophile Substitution von 4-*tert*-Butylbenzylbromid mit Kaliumiodid in nichtionischen Tensidsystemen [40]. Sie fanden, dass die Reaktion im mizellarem Medium etwa doppelt so schnell wie in der Mikroemulsion abläuft. Die Reaktion in Wasser hingegen konnte nicht erfolgen, da das Substrat wasserunlöslich ist. In einer weiteren Untersuchung dieser Reaktion zeigten *Häger* und *Holmberg*, dass die Kombination von Phasentransferkatalysatoren und nichtionischen Mikroemulsionen schnellere Reaktionsumsätze als in Mikroemulsionen ohne PTA ergibt [41]. Weiterhin wurden in Mikroemulsionen Epoxidierungen von Olefinen mit Wasserstoffperoxid unter Verwendung eines Mangan Katalysators von *Egger* et al. untersucht [42]. Dieser Reaktionstyp wurde gewählt, da Epoxide als Vorläufermoleküle in sehr vielen Umsetzungen verwendet werden. Die Autoren fanden heraus, dass die katalysierte Epoxidierung in Mikroemulsionen etwa dreimal so schnell abläuft wie im heterogenen Zweiphasensystem.

In allen bisher beschriebenen Synthesen wird jedoch ausgespart, dass die Fülle von brauchbaren Reaktanden begrenzt ist. Die Ursache hierfür ist in der Beschaffenheit der Mikroemulsion selber zu suchen, die gegenüber starken Reduktions- und Oxidationsmitteln nicht stabil ist. Für manche chemischen Reaktionen sind aber gerade solche starken

Reagenzien erforderlich. Zur Lösung dieses Problems müssen Mikroemulsionen aus weitgehend inerten Komponenten formuliert werden, um sie als *smartes* Reaktionsmedium zu verwenden. Der Formulierung derartiger Mikroemulsionen wurde in der Literatur bisher noch nicht nachgegangen.

Diese Übersicht zur Verwendung von Mikroemulsionen in der chemischen Synthese verdeutlicht, dass für den Einsatz dieser Systeme als *smarte* Reaktionsmedien zahlreiche Fragen offen bleiben. Neben einer dringenden Untersuchung des Phasenverhaltens der an den anorganisch- und organisch-chemischen Synthesen beteiligten Mikroemulsionssysteme fehlt es ebenso an einer systematischen Untersuchung der temporären Koaleszenzkinetik eines Modellsystems.

Aufgabenstellung

Mit der vorliegenden Arbeit sollte der Einsatz von Mikroemulsionen für die chemische Synthese optimiert werden. Dazu sollte zunächst die Austauschkinetik der für die Nanopartikelherstellung wichtigen Wasser geschwollenen inversen Mizellen am Beispiel des nichtionischen Tensid-Modellsystems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ systematisch untersucht werden. Diese Template sind insbesondere dann interessant, wenn sie ihre Inhalte langsamer austauschen als in einem reinen diffusionskontrollierten Prozess. Um zu untersuchen in wie weit die Austauschkinetik von der Zusammensetzung und Temperatur abhängt, sollte die Methode des zeitaufgelösten Lumineszenzquenchings (TRLQ) angewendet werden [43,44].

Als Schritt in die Richtung *smarter* Reaktionsmedien sollte anschließend die Fülle möglicher Reagenzien erweitert werden. Dazu sollte ausgehend von der nichtionischen Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$ die reaktivste Komponente, das Wasser, gegen das weitaus inertere Lösungsmittel Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (nachfolgend mit dem Trivialnamen Sulfolan benannt, Abbildung 1.3) ausgetauscht werden.

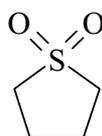


Abbildung 1.3: Molekulare Struktur von Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan).

Der Schmelzpunkt von Sulfolan liegt etwa bei Raumtemperatur und der Siedepunkt bei weit über $100\text{ }^\circ\text{C}$. Sulfolan ist darüber hinaus sehr inert gegenüber Reduktions- und Oxidationsmitteln und ein schlechter Ligand. Diese Eigenschaften machen Sulfolan zum idealen inerten Lösungsmittel in Mikroemulsionen.

Neben diesen eher an der Grundlagenforschung orientierten Untersuchungen sollten organisch-chemische Epoxidierungsreaktionen in zu formulierenden Mikroemulsionen durchgeführt werden, wobei der Akzent auf der Umsatzgeschwindigkeit der Reaktionen liegt. In diesem Zusammenhang sollte das Phasenverhalten bestimmter Mikroemulsionssysteme unter Einsatz der Reagenzien systematisch untersucht werden. Dieser Teil der Arbeit sollte in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Albrecht Berkessel* des Instituts für Organische Chemie der Universität zu Köln entstehen

Neben organisch-chemischen Synthesen sollten in Zusammenarbeit mit *Prof. Dr. Frank DiSalvo* des *Departments of Chemistry* der *Cornell University* (Ithaca, NY, USA) metallische Nanopartikel (Platin, Bismut und Blei) aus der einfach handhabbaren, billigen, ionischen Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - 1\text{-Butanol}$ dargestellt werden. Diese Untersuchungen sollten dabei als erste Schritte zur Darstellung von in Brennstoffzellen katalytisch aktiven Nanopartikeln gelten.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut. Zunächst werden in Kapitel 2 die zum Verständnis der folgenden Kapitel nötigen Grundlagen erläutert. In Kapitel 3 wird die Austauschkinetik von Wasser geschwollenen Mizellen an verschiedenen Systemen des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} - \text{C}_i\text{E}_j$ untersucht. Die Formulierung von Mikroemulsionen aus Sulfolan – n -Alkan – C_iE_j als inertes Reaktionsmedium wird in Kapitel 4 dargestellt. In Kapitel 5 werden organisch-chemische Epoxidierungen in nichtionischen Mikroemulsionen durchgeführt und die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Synthese von monometallischen anorganischen Nanopartikeln als erster Schritt zur Darstellung intermetallischer Nanopartikel ist in Kapitel 6 gezeigt. Dem schließt sich in Kapitel 7 die Zusammenfassung an.

2. Grundlagen

Zum Verständnis der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind eine Reihe von Grundlagen erforderlich, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Diese Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit ternären Systemen des Typs Wasser(A) – Öl(B) – Tensid(C). Als Tensidklassen wurden nichtionische *n*-Alkylpolyglycoether und ionische Tenside, wie z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS) eingesetzt, deren Phasenverhalten im ersten Abschnitt vorgestellt und diskutiert wird. Um das Phasenverhalten dieser ternären Systeme auf bestimmte Bedingungen einzustellen, wurden Salze und Alkohole als Additive eingesetzt. Ihr Einfluss auf das Phasenverhalten von auf nichtionischen und auf ionischen Tensiden basierten Systemen wird diskutiert. Eine faszinierende Eigenschaft, die nichtionische und ionische Mikroemulsionen gemeinsam haben, ist die vielfältige Mikrostruktur, die durch die Adsorption der Tenside an die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl entsteht. Diese wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels einführend vorgestellt.

2.1. Phasenverhalten

Die detaillierte Kenntnis des Phasenverhaltens ist eine wichtige Basis zum Verständnis von Mikroemulsionen. In diesem Abschnitt wird daher zunächst das Phasenverhalten von einfachen nichtionischen und ionischen Mikroemulsionen beginnend mit den Nichtionischen erläutert. Die unterschiedlichen Einflüsse von gelösten Komponenten wie z.B. Salzen oder als Cotensid wirkenden Alkoholen wird abschließend vorgestellt.

Zusammensetzung

Die Zusammensetzung einer Mikroemulsion aus den Komponenten **Wasser – Öl – Tensid – Cotensid**, die als **A – B – C – D** abgekürzt werden, lässt sich zweckmäßigerweise durch folgende 3 Größen angeben.

Den Tensidmassenanteil im System

$$\gamma = \frac{m_C + m_D}{\sum_i m_i}, \quad (2.1)$$

den Massenbruch von Öl in der Mischung aus Öl und Wasser

$$\alpha = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad (2.2)$$

bzw. den aus den entsprechenden Dichten von Wasser und Öl berechnete Volumenbruch des Öls in der Mischung aus Öl und Wasser

$$\phi = \frac{V_B}{V_A + V_B}, \quad (2.3)$$

und das Massenverhältnis von Cotensid zu Cotensid plus Tensid

$$\delta = \frac{m_D}{m_D + m_C}. \quad (2.4)$$

Zur detaillierteren Untersuchung von Mikroemulsionen haben sich andere Größen zur Charakterisierung der Zusammensetzung als zweckmäßig erwiesen.

Diese sind der Tensidmassenanteil im Bezug auf Tensid und Öl

$$\gamma_b = \frac{m_C + m_D}{m_B + m_C + m_D}, \quad (2.5)$$

und der Massenbruch der polaren Komponente im Gesamtsystem

$$w_A = \frac{m_A}{\sum_i m_i}. \quad (2.6)$$

Wird ein Salz in der polaren Komponente gelöst, so wird der Salzanteil durch den Massenbruch an gelöstem Salz in der polaren Komponente

$$\varepsilon_{\text{Salz}} = \frac{m_{\text{Salz}}}{m_A + m_{\text{Salz}}} \quad (2.7)$$

angegeben.

Befindet sich eine weitere polare Flüssigkeit in der polaren Komponente so wird deren Anteil als Massenbruch der gelösten Komponente m_A' in der gesamten polaren Komponente angegeben

$$\Psi = \frac{m_{A'}}{m_A + m_{A'}} \quad (2.8)$$

2.1.1. Nichtionische Mikroemulsionen

Die binären Randsysteme

Die einfachste Mikroemulsion besteht aus einer Mischung aus einer polaren Komponente (A), einer unpolaren Komponente (B) und eines nichtionischen Tensids (C). Um das komplexe Phasenverhalten einer solchen Mischung als Funktion der Temperatur verstehen zu können ist es sinnvoll sich zunächst die drei binären Randsysteme, Wasser(A) – Öl(B), Wasser(A) – nichtionisches Tensid(C) und Öl(B) – nichtionisches Tensid(C) anzuschauen (Abbildung 2.1).

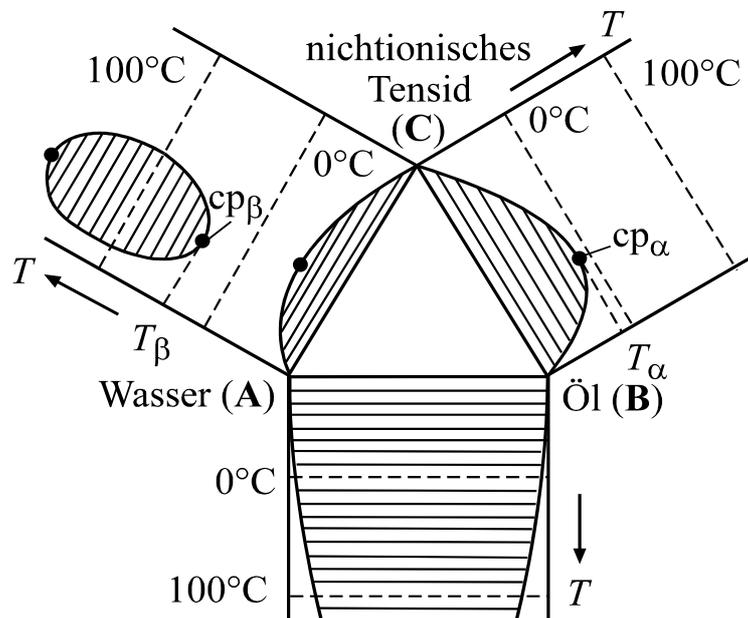


Abbildung 2.1: Phasendiagramme der drei binären Randsysteme Wasser – Öl, Wasser – nichtionisches Tensid und Öl – nichtionisches Tensid. Im System H_2O – Öl tritt eine zentrale Mischungslücke auf. Das System Öl – Tensid zeigt eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Endpunkt cp_α und das System H_2O – nichtionisches System besitzt zwei Mischungslücken. Man erkennt eine untere Mischungslücke mit oberem kritischem Punkt und eine obere geschlossene Mischungslücke mit einem unteren kritischen Endpunkt cp_β (aus [3]).

Im binären System H_2O – Öl sind beide Komponenten auch bei hohen Temperaturen nicht miteinander mischbar. Es existiert eine zentrale Mischungslücke deren Ausdehnung nur leicht temperaturabhängig ist.

Die Mischung Öl – nichtionisches Tensid weist eine untere Mischungslücke mit einem oberen kritischen Endpunkt cp_α bei einer Temperatur T_α auf, der meist unter 0 °C liegt. Die genaue Lage dieser Mischungslücke hängt von der Hydrophobie des Tensids ab. Deren oberer kritischer Punkt wandert zu tieferen Temperaturen, je hydrophober das Tensid ist.

Im System H_2O – nichtionisches Tensid kann man eine untere kritische Mischungslücke mit einem meist auch unter 0 °C liegenden oberen kritischen Punkt und eine obere geschlossene Mischungslücke erkennen. Die obere Mischungslücke besitzt dabei einen unteren kritischen Punkt cp_β bei einer Temperatur T_β und einen meist oberhalb von $T = 100\text{ °C}$ liegenden oberen kritischen Punkt. Die Lage des kritischen Punkts cp_β hängt von der Hydrophilie des Tensids ab. Mit steigender Hydrophilie verschiebt sich dieser kritische Punkt zu höheren Temperaturen.

Phasenprisma

Klappt man die drei binären Randsysteme nach oben, so bilden sie die Seiten eines Phasenprismas, dessen Basis ein Gibb'sches Phasendreieck ist. Dieses Prisma ist der Phasenraum, in dem Systeme aus drei Komponenten bei konstantem Druck als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur beschrieben werden. Die drei Ecken Wasser (A), Öl (B) und nichtionisches Tensid (C) bilden dabei ein Gibb'sches Phasendreieck. Die Position und Temperatur der beiden kritischen Punkte cp_α und cp_β haben einen starken Einfluss auf das Phasenverhalten des ternären Systems.

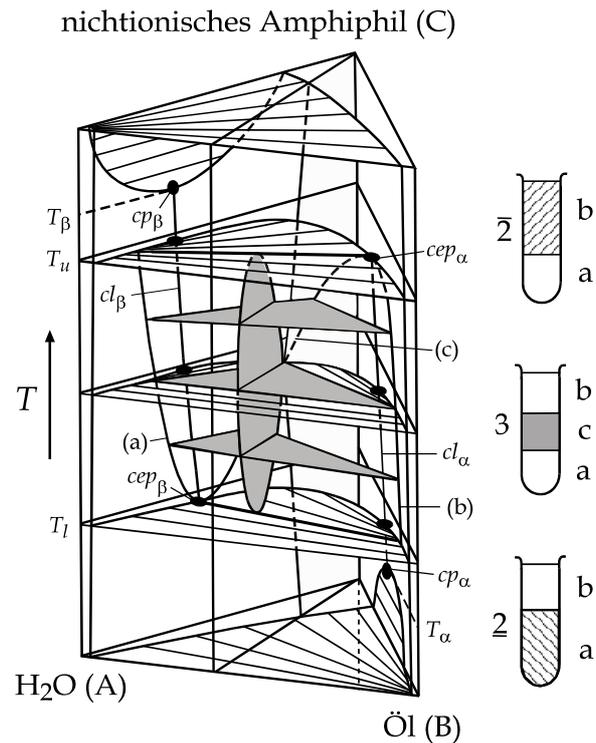


Abbildung 2.2: Schematisches Phasenprisma zur Beschreibung des komplexen Phasenverhaltens des ternären Systems H₂O – Öl – nichtionisches Tensid als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur. Im inneren des Phasenprismas wird das komplexe Phasenverhalten des Systems dargestellt (aus [45]).

Abbildung 2.2 zeigt ein schematisches Phasenprisma für das System H₂O – Öl – nichtionisches Tensid [45]. Als Funktion der Temperatur findet man die durch die Reagenzgläser veranschaulichte Phasenabfolge. Bei tiefen Temperaturen existiert im Gibb'schen Phasendreieck ein ausgedehntes Zweiphasengebiet 2, dessen Zusammensetzung durch das unterste Reagenzglas dargestellt wird. Hier liegt im Gleichgewicht mit einer oberen Öl-Exzess Phase (b) eine tensidreiche Öl-in-Wasser (O/W) Mikroemulsion (a) vor. Dies wird durch die negative Steigung der Konoden im Zweiphasengebiet angedeutet. Bei einer Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Tensids im Wasser ab und gleichzeitig im Öl zu. Ausgehend von der kritischen Konode tritt bei T_l ($l = \text{lower}$) zum ersten Mal das Dreiphasengebiet 3 (grau unterlegte Fläche) auf. Hier koexistieren eine untere Wasser-Exzess Phase (a), eine obere Öl-Exzess Phase (b) und eine mittlere Mikroemulsionsphase (c). Dieses Dreiphasengebiet wächst zunächst mit steigender Temperatur weiter an, bis es seine maximale Ausdehnung bei T_m erreicht (graue Dreiphasendreiecke). Hier nimmt die Mikroemulsionsphase gleiche Volumina an Wasser und Öl auf. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt die Ausdehnung wieder ab, bis das Dreiphasengebiet bei T_u ($u = \text{upper}$) verschwindet. Dabei fällt auf, dass die Trajektorie der Zusammensetzung der

Mikroemulsionsphase (hintere Spitze des Dreiphasendreiecks) von der H₂O – Tensid zur Öl – Tensid Seite wandert. Dabei ist bei der mittleren Temperatur $T_m = (T_u + T_l)/2$ die minimale Tensidkonzentration zur Solubilisierung von Wasser und Öl maximal. Erhöht man die Temperatur über T_u hinaus, kommt man zum Zweiphasengebiet $\bar{2}$. Hier liegt eine obere Wasser-in-Öl (W/O) Mikroemulsionsphase (b) im Gleichgewicht mit einer Wasser-Exzess Phase (a) vor (oberstes Reagenzglas). Diese Zusammensetzung der Phasen ist durch die positive Steigung der Konoden im obersten Phasendreieck gegeben.

Der *Kahlweit*-Fisch

Zur systematischen Untersuchung des Phasenverhaltens einer ternären Mikroemulsion hat es sich als sinnvoll erwiesen senkrechte zweidimensionale Schnitte durch das Phasenprisma zu durchzuführen [15,46]. Ein zur Charakterisierung geläufiger Schnitt bei gleichem Massenverhältnis von Wasser zu Öl ($\alpha = 0.5$) als Funktion der Temperatur T und des Tensidmassenbruchs γ ist in Abbildung 2.2 hervorgehoben. Das in diesem Schnitt vorliegende Phasenverhalten ist in Abbildung 2.3 der besseren Übersichtlichkeit halber schematisch dargestellt.

Der Verlauf der Phasengrenzen erinnert stark an eine schematische Darstellung eines „Fisches“, weshalb dieses Diagramm auch häufig „Fisch“-Schnitt genannt wird. Da diese Art der Auftragung und Charakterisierung von *Kahlweit* als einem der ersten vorgeschlagen wurde wird es auch als *Kahlweit*-Fisch bezeichnet.

Im binären System H₂O – Öl, d.h. bei $\gamma = 0$ ist die Probe zweiphasig, da sich Öl und Wasser in der Regel nicht miteinander mischen. Bei Zugabe von Tensid löst sich dieses zunächst monomer in Wasser und Öl und adsorbiert an die makroskopische Grenzfläche zwischen Wasser und Öl. Bei γ_0 sind sowohl die Grenzfläche als auch beide Phasen mit monomer gelöstem Tensid abgesättigt. Bei Temperaturen zwischen T_u und T_l führt die weitere Zugabe des Tensids zur Ausbildung eines Dreiphasengebiets 3, in dem eine mittlere Mikroemulsionsphase (c) im Gleichgewicht mit einer unteren Wasser- (a) und oberen Öl-Exzess Phase (b) vorliegt. Diese mittlere Phase wächst bei Erhöhung des Tensidanteils auf Kosten der Wasser- und Öl-Exzess Phase weiter an, bis bei einer für jedes System charakteristischen Tensidmenge $\tilde{\gamma}$ und Temperatur \tilde{T} der minimale Anteil an Tensid zur vollständigen Solubilisierung von allem Wasser und Öl erreicht wird. Dieser Punkt wird auch als \tilde{X} -Punkt oder „Fischschwanzpunkt“ bezeichnet. Die Probe ist somit nun einphasig. Der \tilde{X} -Punkt dient zur Charakterisierung von Tensiden und ist ein Maß für dessen Effizienz. Je

kleiner $\tilde{\gamma}$, desto effizienter ist das System, da zur Solubilisierung von gleichen Volumina Wasser und Öl weniger Tensid benötigt wird. Bei weiterer Erhöhung des Tensidmassenanteils weitet sich das Einphasengebiet schließlich weiter aus.

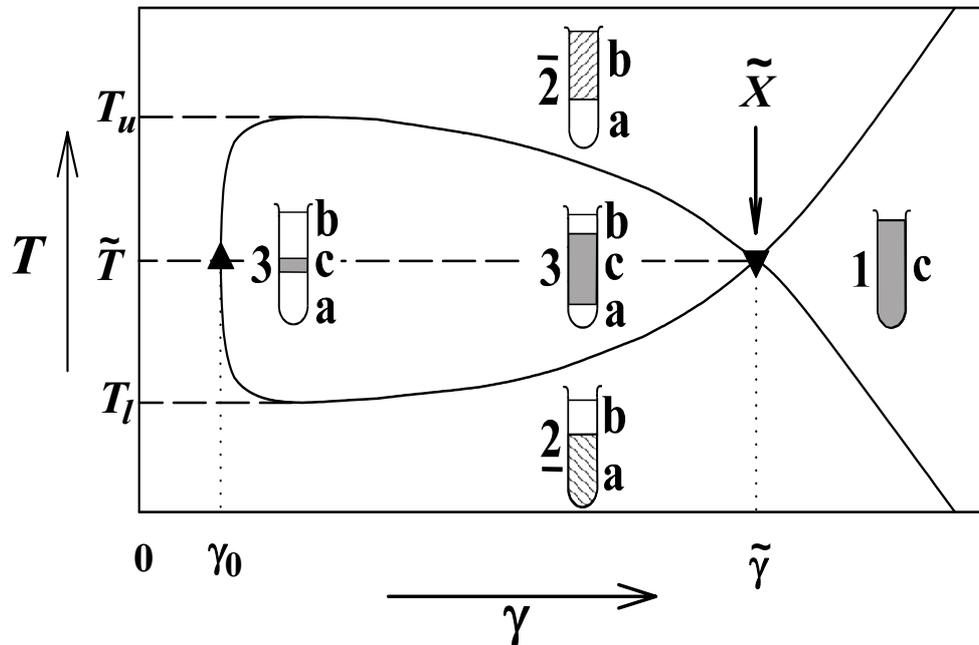


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines T - γ Schnitts bei konstantem $\phi = 0.5$ durch das in Abbildung 2.2 dargestellte Phasenprisma. Der Verlauf der Phasengrenzen erinnert an einen „Fisch“, weshalb dieses Phasendiagramm auch „Fisch“ Schnitt genannt wird. Bei hohen und niedrigen Temperaturen liegen jeweils Zweiphasengebiete $\bar{2}$ und $\underline{2}$ vor. Bei mittleren Temperaturen existiert je nach Tensidmenge im System eine Dreiphasengebiet 3 oder ein Einphasengebiet 1 (aus [47]).

Bei niedrigen und hohen Temperaturen findet man die weiter oben schon beschriebenen Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$, in denen jeweils eine O/W- bzw. eine W/O- Mikroemulsion mit einer Öl- bzw. Wasserexzessphase im Gleichgewicht vorliegt.

Bei Einsatz sehr effizienter Tenside treten innerhalb des Einphasengebiets zudem verschiedene flüssigkristalline Phasen auf, wie z.B. die sehr hochviskosen kubischen Phasen V_1 sowie V_2 und hexagonalen Phasen H_1 sowie H_2 und die etwas weniger viskose lamellare Phase L_α . Mit steigender Effizienz nimmt die Dominanz der flüssigkristallinen Phasen zu. Sie verschieben sich stärker als der \tilde{X} -Punkt zu niedrigeren Tensidmassenbrüchen, wodurch das Einphasengebiet stark eingeschränkt wird. Dieses Verhalten wurde unter anderem von *Kahlweit et al.* gezeigt [48].

Nomenklatur und Lage der \tilde{X} -Punkte im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$

Reine Tenside der Stoffklasse der n -Alkylpolyglycoether (C_iE_j) sind vielfach eingesetzte Vertreter der Klasse der nichtionischen Tenside. Deren größter Vorteil liegt in der Möglichkeit die hydrophile Kopfgruppe „j“ und die hydrophobe Endgruppe „i“ stufenweise verändern zu können. Dadurch ist es möglich, maßgeschneiderte Systeme mit unterschiedlichen Effizienzen $\tilde{\gamma}$ und Temperaturlagen \tilde{T} zu formulieren. Abbildung 2.4 zeigt die \tilde{X} -Punkte des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_i\text{E}_j$ [46].

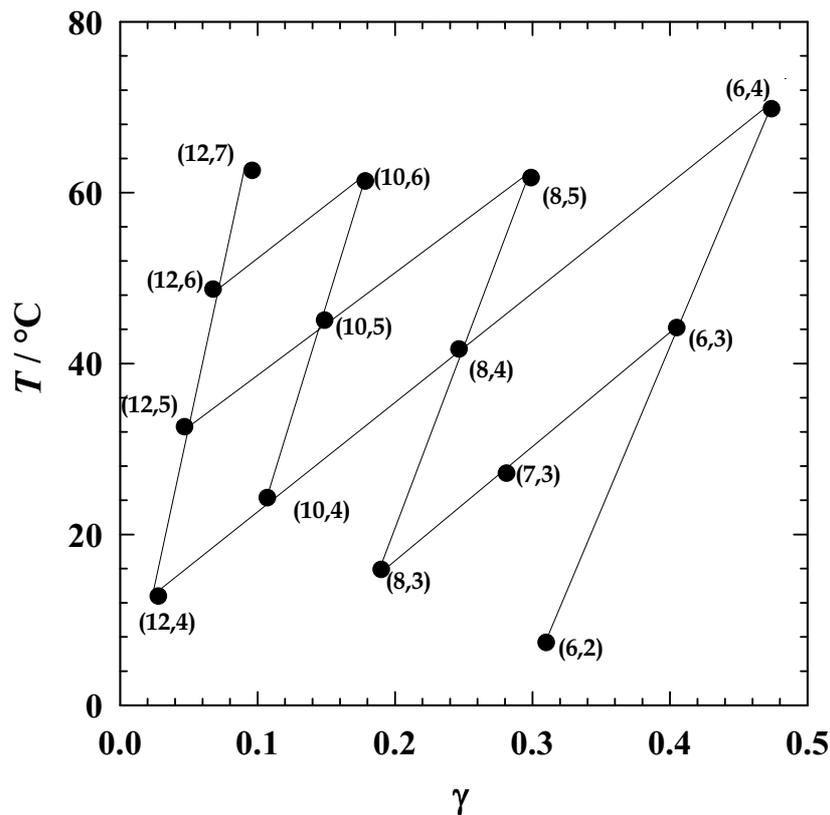


Abbildung 2.4: Lage der \tilde{X} -Punkte im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - n\text{-Alkylpolyglycoether} (\text{C}_i\text{E}_j)$. Die erste Zahl in den Klammern gibt die n -Alkylkettenlänge „i“ und die zweite Zahl die der Ethoxyeinheiten „j“ an. Wie zu erkennen, wird mit steigender Alkylkettenlänge das System effizienter und das Phasenverhalten sinkt zu tieferen Temperaturen. Bei Erhöhung der Zahl der Ethoxyeinheiten steigt der \tilde{X} -Punkt in der Temperaturlage deutlich an und das System wird etwas ineffizienter (aus [46]).

Die erste Zahl in den Klammern gibt dabei die Länge der n -Alkylkette und die zweite Zahl die Anzahl der Ethoxyeinheiten an. Die Rückführung der Effizienz und Temperaturlage auf die Molekülstruktur des Tensids ist relativ einfach. Bei Verlängerung der hydrophoben Alkylkette eines Tensids, d.h. mit steigendem „i“, nimmt dessen Effizienz stark zu ($\tilde{\gamma}$ wird kleiner) und die Temperaturlage des Phasenverhaltens sinkt leicht zu niedrigeren

Temperaturen (z.B. von $C_{10}E_4$ zu $C_{12}E_4$). Bei Erhöhung der Anzahl der Ethoxyeinheiten „j“ der hydrophilen Kopfgruppe steigt \tilde{T} stark an und das Tensid wird etwas ineffizienter ($C_{12}E_4$ zu $C_{12}E_5$). Dieses Verhalten bleibt dabei qualitativ auch für andere eingesetzte Öle als *n*-Oktan erhalten. Z.B. ändert sich die Lage der \tilde{X} -Punkte, wenn man ein anderes Öl aus der homologen Reihe der *n*-Alkane als Komponente B in einem ternären System einsetzt, aber die relative Lage zueinander bleibt erhalten.

Der trikritische Punkt

Am trikritischen Punkt (TKP) einer multi-komponentigen Mischung wird die Zusammensetzung der drei koexistierenden Phasen identisch. Zum Erreichen dieses trikritischen Punktes wurden in der Literatur in der Regel schwach strukturierende Tenside benutzt [48-50]. So wurde z.B. nachgewiesen, dass kurzkettige Tenside wie *tert*-Butanol ($t-C_4E_0$) nicht in der Lage sind, in vielen ternären Mischungen Mikrostrukturen auszubilden [51]. Als Konsequenz tritt kein Dreiphasengebiet im Phasenraum auf. Die Erhöhung des amphiphilen Charakters des eingesetzten Tensids von C_4E_1 nach C_6E_2 führt zum Überschreiten des trikritischen Punktes und zur Ausbildung des Dreiphasengebiets.

Abbildung 2.5 zeigt die Entwicklung der kritischen Punkte der beiden Mischungslücken der binären Randsysteme A-C und B-C bei Zugabe von Öl bzw. H_2O . Die kritischen Linien sind der Übersichtlichkeit halber aus dem Phasenprisma auf die A-B-T Fläche projiziert (vergleiche Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2). Drei Systeme sind hier dargestellt. Rechts ist ein System mit Dreiphasengebiet, das Verhalten eines nichtionischen Mikroemulsionssystems, gezeigt. Der obere kritische Punkt der unteren Mischungslücke im System B-C wandert mit der Zugabe der Komponente A zu höheren Temperaturen $T > T_\alpha$ in das Phasenprisma hinein, um bei $T = T_u$ auf den kritischen Endpunkt cep_α zu treffen. Der untere kritische Punkt der oberen Mischungslücke im System A-C hingegen, wandert bei Erniedrigung der Temperatur $T < T_\beta$ zu tieferen Temperaturen hin in das Phasenprisma hinein, bis er bei $T = T_l$ auf den kritischen Endpunkt cep_β trifft.

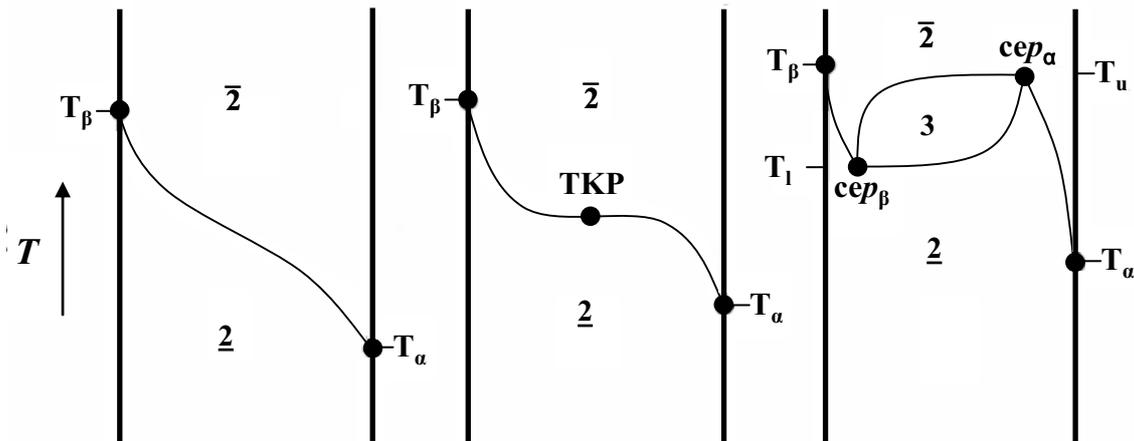


Abbildung 2.5: Projektion der kritischen Punkte der Zweiphasengebiete eines nichtionischen Tensidsystems aus dem Phasenprisma auf die A-B-T Fläche. Rechts: Im Mikroemulsionssystem wandert der obere kritische Punkt der unteren Mischungslücke im System B-C von $T = T_\alpha$ zu höheren Temperaturen, um bei $T = T_u$ auf den kritischen Endpunkt cep_α zu treffen. Umgekehrt verschiebt sich der untere kritische Punkt im System A-C von $T = T_\beta$ zu niedrigeren Temperaturen und trifft bei $T = T_1$ auf cep_β . Zwischen T_u und T_1 liegt das Dreiphasengebiet. Nähert man sich dem trikritischen Punkt (TKP) an, nähern sich auch cep_α und cep_β an, bis sie im TKP aufeinander fallen (mitte). Ist dieser überschritten, so ist die kritische Linie zwischen T_α und T_β kontinuierlich (links).

Zwischen T_u und T_1 existiert das Dreiphasengebiet. Bei Annäherung an den trikritischen Punkt TKP nähern sich auch die kritischen Punkte der Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$ immer weiter an. Dadurch schrumpft die Ausdehnung des Dreiphasengebiets auf der Temperaturachse, d.h. die Differenz zwischen T_u und T_1 wird kleiner. Bei Erreichen des trikritischen Punktes (mitte) fallen cep_α und cep_β aufeinander. An diesem Punkt sind dann alle drei Phasen identisch. Ist man über diesen Punkt hinaus, so existiert kein Dreiphasengebiet mehr, und eine kritische Linie läuft kontinuierlich von T_α bis T_β . Es existiert dann keine Mikrostrukturierung mehr.

Der T - w_a -Schnitt

Für das experimentelle Studium verdünnter Mikroemulsionen, in denen z.B. Wassertröpfchen dispergiert in einer kontinuierlichen Ölphase vorliegen hat es sich bewährt, ein konstantes Massenverhältnis γ_b von Tensid zu Öl plus Tensid (Gleichung (2.5)) einzustellen und das Phasenverhalten als Funktion der Temperatur und des Wassermassenbruchs w_A (Gleichung (2.6)) zu untersuchen [17].

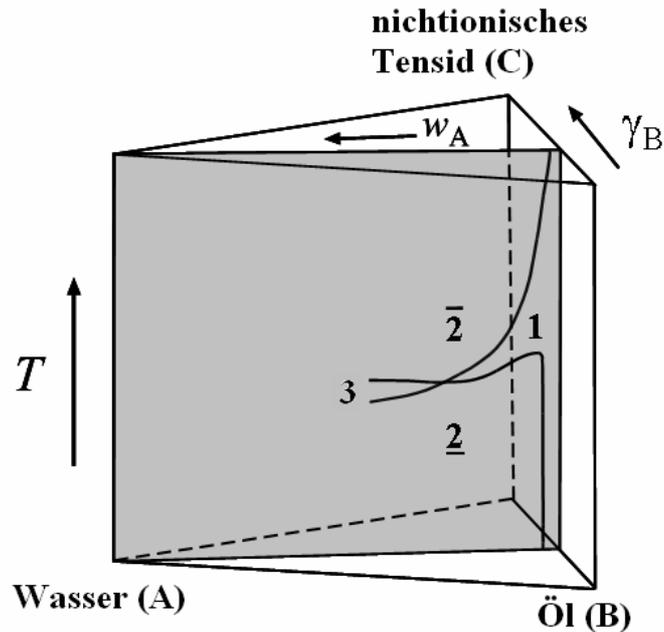


Abbildung 2.6: Schematischer T - w_A -Schnitt (grau unterlegt) eines Systems H_2O – Öl – effizientes nichtionisches Tensid durch das Phasenprisma zur Charakterisierung verdünnter Mikroemulsionen. Zu erkennen ist ein Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$ voneinander trennt. Dieser wird mit steigendem w_A immer kleiner bis schließlich das Dreiphasengebiet entsteht.

Ein solcher Schnitt ist dunkelgrau unterlegt im Phasenprisma in Abbildung 2.6 gezeigt. Man erkennt einen Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$ voneinander trennt. Erhöht man den Wasseranteil w_A im System, so wird der Einphasenkanal immer enger, bis ab einem gewissen Punkt die eingesetzte Menge an Tensid nicht mehr ausreicht, um Wasser und Öl vollständig zu solubilisieren. Erhöht man den Wasseranteil w_A weiter, so spannt sich das Dreiphasengebiet aus Wasser- und Ölexzessphase sowie der Mikroemulsion auf.

Addition von Salzen

Gibt man Salze zu einem ternären System aus H_2O – Öl – nichtionisches Tensid, so wird das Phasenverhalten in wohldefinierter Weise beeinflusst. Die eingesetzte Menge der ausschließlich in Wasser löslichen Salze wird dabei durch den in Gleichung (2.7) definierten Parameter ε beschrieben. Die polare Komponente A kann dann als pseudo-Komponente aufgefasst werden, da sie nun nicht mehr aus einer einzigen Komponente, sondern aus einem Gemisch besteht. Analog dazu wird das ternäre System zu einem pseudo-ternären System $\text{H}_2\text{O}/\text{Salz}$ – Öl – nichtionisches Tensid. Die Darstellung des Phasenverhaltens als Funktion der Temperatur und bei konstantem Druck ist somit wieder in einem Phasenprisma möglich.

Man unterscheidet zwei Arten von Salzen, lyotrope und hydrotrope Salze [52]. Unter dem Einfluss von hydrotropen Salzen verschiebt sich das Phasenverhalten eines Systems zu höheren Temperaturen. Lyotrope Salze bilden die weitaus größere Klasse der Salze. Unter ihrem Einfluss wird das Phasenverhalten von nichtionischen Systemen zu tieferen Temperaturen verschoben. Je höher die Ladungsdichte des Ions ist, desto stärker bindet es Hydratwasser. Dadurch kommt es zu einer Art „Aussalzeffekt“ des Tensids aus der wässrigen Phase und das Phasenverhalten verschiebt sich zu tieferen Temperaturen.

Addition von wasserlöslichen nichtionischen Zusätzen

Unter wasserlösliche nichtionische Zusätze fallen Formamid, Glycerin aber auch andere Stoffklassen wie z.B. ionische Flüssigkeiten³, Acetonitril, N,N-Dimethylformamide oder 1,2-Propandiol. Der Einfluss einiger dieser Zusätze auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen wurde bereits untersucht [49,53,54]. Grundsätzlich wird der Massenanteil der zusätzlichen Komponente in der polaren Phase (meistens H₂O) durch den in Gleichung (2.8) definierten Parameter ψ beschrieben.

Aussagen über den Effekt dieser Zusätze auf das Phasenverhalten können im Allgemeinen nicht gegeben werden. Vielmehr verschiebt sich das Phasenverhalten je nach molekularer Struktur des Zusatzes zu höheren Temperaturen (z.B. Formamid) oder zu tieferen Temperaturen (z.B. Glycerin [55]).

Membranlösliche Cotenside

Als Cotenside bezeichnet man Substanzklassen wie z.B. Alkohole C_nOH, die sich wie ein Tensid in der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl anlagern, da sie aus einem hydrophoben und hydrophilen Molekülteil bestehen [56-58]. Das Verhältnis der Masse des Cotensids zur gesamten Tensid- und Cotensidmasse wird durch den in Gleichung (2.4) definierten Parameter δ angegeben.

Abbildung 2.7 zeigt ein von *Penders* und *Strey* gemessenen Phasendiagramm für das System H₂O – *n*-Oktan – C₈E₅ – 1-Oktanol [59]. In diesem Diagramm sind „Fisch“ Schnitte bei einem konstantem Volumenverhältnis von Wasser zu Öl von $\phi = 0.5$ als Funktion des Cotensidanteils δ dargestellt.

³ Bisher wurden nur sehr wenige Untersuchungen über ionische Flüssigkeiten als polare Phase in Mikroemulsionen durchgeführt. Da diese Salze jedoch in flüssiger Form vorliegen werden sie hier als wasserlösliche Zusätze eingeführt. Prinzipiell können sie aber auch als ionische Zusätze betrachtet werden.

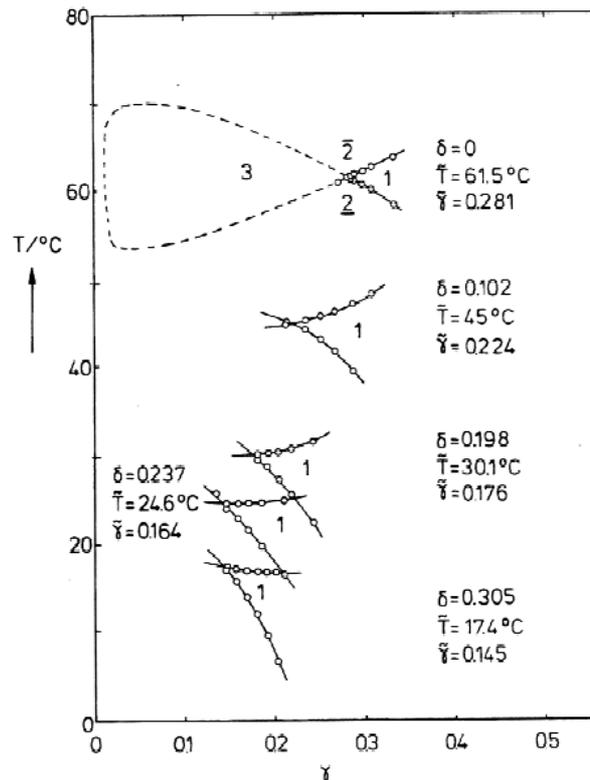


Abbildung 2.7: T - γ Schnitte des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_5 - 1\text{-Oktanol}$ bei konstantem $\phi = 0.5$ als Funktion des Cotensidanteils δ . Man erkennt, dass das Phasenverhalten bei Erhöhung von δ deutlich zu tieferen Temperaturen sinkt und dass das System etwas effizienter wird (aus [59]).

Ist kein 1-Oktanol, also kein Cotensid, im System ($\delta = 0$), so ist der amphiphile Grenzflächenfilm relativ hydrophil. Die Temperaturlage des \tilde{X} -Punkts ist mit $T = 61.5^\circ\text{C}$ relativ hoch. Gibt man nun das Cotensid 1-Oktanol hinzu, so wird der Grenzflächenfilm immer hydrophober und das Phasenverhalten sinkt erwartungsgemäß mit steigender Zugabe zu tieferen Temperaturen. Bei einem Cotensidanteil von $\delta = 0.305$ liegt der \tilde{X} -Punkt nun bei $\tilde{T} = 17.4^\circ\text{C}$. Entsprechend dem in Abbildung 2.4 gezeigten Trend, nach dem sich das Phasenverhalten von n -Alkylpolyglycolethern mit zunehmender Hydrophobie zu tieferen Temperaturen verschiebt, ist dieses Verhalten erwartet.

Zuckertenside

Bei sehr hydrophilen Tensiden ist zur Herstellung einer bikontinuierlichen Mikroemulsion aus H_2O , Öl und Tensid die Zugabe eines Cotensids, meist ein Alkohol mittlerer Kettenlänge, erforderlich. Die Stoffklasse der n -Alkylpolyglycoside C_mG_n sind solche Tenside. Der wesentliche Unterschied zwischen C_iE_j und C_mG_n liegt in der molekularen Struktur. Während

die C_iE_j -Tenside nur eine lineare Ethoxygruppe mit einer OH-Gruppe am Ende aufweisen, hat der aus Glucose abgeleitete Zuckerkopf der C_mG_n Tenside schon für C_mG_1 vier OH-Gruppen. In Abbildung 2.8 ist die molekulare Struktur des Zuckertensids *n*-Oktyl- β -D-glucopyranosid (C_8G_1) dargestellt.

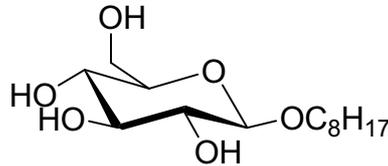


Abbildung 2.8: Molekulare Struktur des chiralen Zuckertensids *n*-Oktyl- β -D-glucopyranosid C_8G_1 . Der aus der Glucose abgeleitete Zuckerkopf ist aufgrund der vier OH-Gruppen sehr hydrophil.

Aufgrund der starken Hydrophilie der aus Zuckern abgeleiteten Kopfgruppe ist es nicht möglich eine einphasige Mikroemulsion aus $H_2O - n\text{-Alkan} - C_mG_n$ zu formulieren, da der hypothetische \tilde{X} -Punkt sich bei weit über $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ befinden würde. Um dieses Verhalten zu kompensieren, ist die Zugabe eines hydrophoben Cotensids erforderlich. Dieses verschiebt den hypothetischen \tilde{X} -Punkt des jetzt quaternären Systems wieder zu tieferen Temperaturen, so dass das Phasenverhalten ab einem bestimmten δ experimentell wieder zugänglich wird (vgl. auch Abbildung 2.7).

Das Phasenverhalten quaternärer Systeme im Phasentetraeder

Wirken zugegebene Komponenten, wie z.B. Alkohole, nicht nur als Cosolvent, sondern auch als Cotensid, so sind sie nicht mehr als pseudo-Komponente aufzufassen. Die Darstellung des komplexen Phasenverhaltens eines Systems $H_2O - \text{Öl/Cotensid} - \text{Tensid}$ kann im Phasenprisma nicht mehr exakt erfolgen. Für diesen Fall ist es genauer, das komplexe Phasenverhalten solcher quaternärer Systeme im Phasentetraeder bei konstanter Temperatur und konstantem Druck darzustellen.

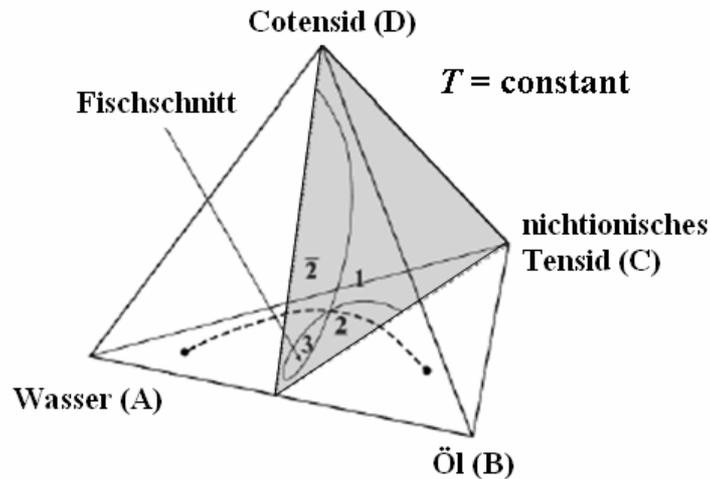


Abbildung 2.9: Phasentetraeder bei konstanter Temperatur und konstantem Druck für ein System H_2O – Öl – nichtionisches Tensid – Cotensid. Als grau schraffierte Fläche ist der w_D - w_C -Schnitt bei einem konstanten $\alpha = 0.50$ zu sehen zu erkennen (aus [58]).

Abbildung 2.9 zeigt einen solchen Phasentetraeder für das System H_2O – Öl – nichtionisches Tensid – Cotensid bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. In jeder Ecke des Tetraeders befindet sich eine reine Komponente, wodurch im Inneren des Tetraeders jedem Punkt eine exakte Zusammensetzung zugeordnet wird. Üblicherweise wird das komplexe Phasenverhalten quaternärer Systeme analog zu dem ternärer Systeme durch vertikale Schnitte in diesem Phasentetraeder charakterisiert. In Abbildung 2.9 ist als grau unterlegte Fläche ein Fischschnitt eingezeichnet. Hierbei wird das Phasenverhalten als Funktion des (gesamt-) Massenbruchs an Tensid w_C und an Cotensid w_D in der Mischung studiert. Dabei wird die Phaseninversion ($\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$, bzw. $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$) durch die Zugabe des Cotensids erreicht. Der Massenbruch von Cotensid ist somit äquivalent zum Parameter Temperatur. Auch hier wird die Effizienz des Systems, analog zu der in ternären Systemen, durch den \tilde{X} -Punkt angegeben.

Verdünnte Mikroemulsionen im Phasentetraeder

Analog zur Untersuchung von verdünnten ternären Mikroemulsionen mittels T - w_A Schnitten (Abbildung 2.6) werden äquivalente Schnitte auch in quaternären Systemen durchgeführt. Bei einem konstanten Massenbruch an Tensid zu Tensid plus Öl γ_b (Gleichung (2.5)) wird hier das Phasenverhalten als Funktion des Gesamtmassenbruchs an Wasser w_A und Cotensid w_D studiert.

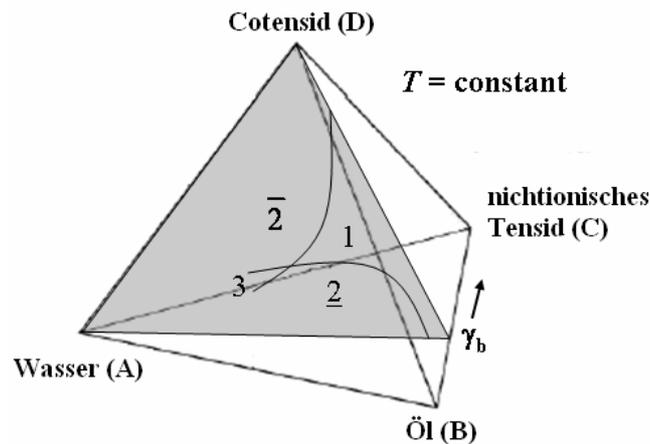


Abbildung 2.10: Phasentetraeder bei konstanter Temperatur und konstantem Druck für ein System H_2O – Öl – nichtionisches Tensid – Cotensid. Die grau schraffierte Fläche ist ein Schnitt bei konstantem γ_b als Funktion des Massenbruchs an Wasser und Cotensid. Zu erkennen ist ein mit steigenden Wasseranteilen kleiner werdender Einphasenkanal, der die zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\overline{2}$ voneinander trennt. Ab einem bestimmten Massenbruch an Wasser ist das Tensid nicht mehr in der Lage alles Wasser und Öl zu solubilisieren, so dass sich drei Phasen ausbilden.

Man erkennt hier (analog zu Abbildung 2.6) einen Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\overline{2}$ voneinander trennt. Bei Erhöhung des Wassermassenbruchs wird dieser Kanal kleiner und ab einem bestimmten Wasseranteil reicht das Tensid nicht mehr aus, um alles Wasser und Öl ineinander zu solubilisieren. Es bilden sich drei Phasen aus.

2.1.2. Ionische Mikroemulsionen

Mikroemulsionen mit ionischen Tensiden wurden bereits in den 50er Jahren, d.h. deutlich vor den bisher diskutierten Mikroemulsionen mit nichtionischen Tensiden gefunden. So entdeckte *Schulman* et al. z.B. eine homogene Mischung aus Wasser, Benzol, Kaliumoleate und 1-Hexanol, die er als Mikroemulsion bezeichnete [60]. Später stellte sich jedoch heraus, dass „einschwänzige“ ionische Tenside⁴ zu hydrophil sind, um Mikroemulsionen auszubilden [8,10]. Aus diesem Grund müssen bei Verwendung derartiger Tenside entsprechende Cotenside und Salze hinzugegeben werden, um die Hydrophile-Lipophile Balance einzustellen. Zur Vereinfachung dieser ionischen 5-Komponenten Systeme bieten sich „doppelschwänzige“ ionische Tenside⁵, wie z.B. AOT (Natrium-bis(2-ethylhexyl)

⁴ als „einschwänzige“ Tenside werden im Allgemeinen Tenside bestehend aus einer hydrophilen Kopfgruppe und aus einem hydrophoben Rest bezeichnet

⁵ als „doppelschwänzige“ Tenside werden im Allgemeinen Tenside bestehend aus einer hydrophilen Kopfgruppe und aus zwei hydrophoben Resten bezeichnet

sulfosuccinat) an, deren Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Molekülteil fast ausbalanciert ist [61]. In diesem Fall kann auf den Einsatz von Cotensiden verzichtet werden. Geringe Mengen an Salz genügen zur Untersuchung des Phasenverhaltens.

Man unterscheidet je nach Ladungsart der Kopfgruppe anionische und kationische Tenside, die sich prinzipiell ähnlich verhalten. Jedoch wurden in dieser Arbeit nur die anionischen Tenside AOT (Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat) und SDS (Natriumdodecylsulfat) verwendet, weshalb auf kationische Tensidsysteme nicht näher eingegangen wird.

Im Folgenden wird zunächst das Verhalten ionischer Systeme am Beispiel des quaternären Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Oktan} - \text{AOT}$ betrachtet. Dabei bleiben die Zusammensetzungsparameter (2.1) bis (2.8) auch für ionische Tensidsysteme gültig.

Der *Kahlweit*-Fischnschnitt im ionischen Tensidsystem

Die Mischung $\text{H}_2\text{O}/\text{Salz} - \text{Öl} - \text{ionisches Tensid}$ kann als 3 Komponenten System mit einer pseudo-Komponente Wasser plus Salz aufgefasst werden. Dadurch ist es möglich bei konstantem Druck das komplexe Phasenverhalten in Abhängigkeit der drei Zusammensetzungsvariablen und der Temperatur in einem ionischen Phasenprisma darzustellen [62].

Zur systematischen Untersuchung eines pseudo-ternären Systems basierend auf ionischen Tensiden ist es sinnvoll das Phasenverhalten durch senkrechte zweidimensionale Schnitte durch das Phasenprisma zu charakterisieren. Wie im Falle nichtionischer Tenside werden dazu Phasendiagramme bei konstantem α als Funktion der Temperatur und des Tensidmassenbruchs herangezogen. In Abbildung 2.11 ist ein von *Chen et al.* gemessener T - γ Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}$ zu sehen [63]. Dieses Phasendiagramm zeigt den klassischen Fischnschnitt bei $\alpha = 0.40$ und einem $\varepsilon = 0.6 \%$.

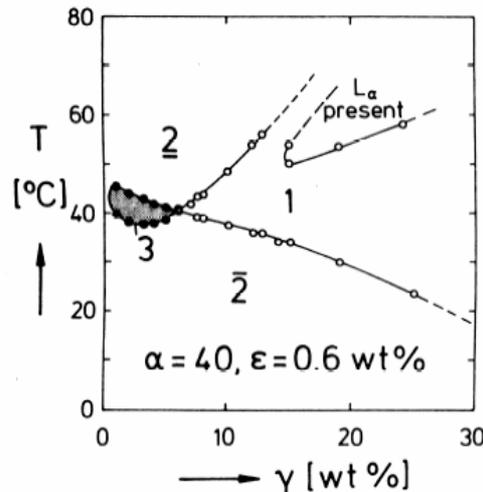


Abbildung 2.11: T - γ -Schnitt im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}$ bei $\alpha = 0.40$ und $\varepsilon = 0.006$. Man sieht, dass die Phasensequenz genau umgekehrt zu der von nichtionischen Tensidsystemen ist. Bei niedrigen γ liegt die Phasensequenz $\bar{2} \rightarrow 3 \rightarrow \underline{2}$ und bei hohen Tensidmassenbrüchen $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$ vor. Bei hohen Tensidmassenbrüchen und hohen Temperaturen existiert noch eine lamellare Phase L_α (aus [63]).

Man sieht, dass die Phasengrenzen wie im Falle von nichtionischen ternären Tensidsystemen der Form eines Fisches ähneln. Bei tiefen Temperaturen findet man ein Zweiphasengebiet $\bar{2}$, d.h. hier liegt eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion mit einer Wasserexzessphase im Gleichgewicht vor. Erhöht man die Temperatur, erreicht man bei hohen Tensidmassenbrüchen das Einphasengebiet 1. Bei weiterer Temperaturerhöhung gelangt man in ein zweites Zweiphasengebiet $\underline{2}$, in dem eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion mit einer Ölexzessphase im Gleichgewicht vorliegt. Bei niedrigen Tensidmassenbrüchen existiert ein Dreiphasengebiet 3. Hier befindet sich eine mittlere Mikroemulsionsphase mit einer unteren Wasser- und einer oberen Ölexzessphase im Gleichgewicht.

Der wichtigste Unterschied zwischen ionischen und nichtionischen Tensidsystemen ist somit deren unterschiedliche Phasensequenz. Findet man in nichtionischen Tensidsystemen bei einer bestimmten Zusammensetzung als Funktion der Temperatur z.B. die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$, so ist es im Falle eines ionischen Tensids genau umgekehrt, nämlich $\bar{2} \rightarrow 1 \rightarrow \underline{2}$. Das bedeutet, dass ein ionisches Tensid, wie z.B. AOT, in Abhängigkeit der Temperatur von einem hydrophoben zu einem hydrophilen Amphiphil wird. Dies liegt daran, dass mit einer Temperaturerhöhung die Dissoziation der Gegenionen weg von der hydrophilen Kopfgruppe stärker und damit die Löslichkeit im Wasser größer wird. Die ionische Kopfgruppe des AOT führt jedoch bei den meisten ternären Systemen zu einer starken Löslichkeit des Tensids im

Wasser, so dass sich das System oberhalb des „Fisches“ im Zweiphasengebiet $\underline{2}$ befindet. Demnach kann das System durch eine Temperaturerhöhung nicht mehr durch die Phaseninversion geführt werden. Aus diesem Grund gibt man den ionischen Tensiden zumeist Salze, wie z.B. NaCl, hinzu. Dies bewirkt einen „Aussalzeffekt“ des hydrophilen Tensidkopfes aus dem Wasser, d.h. die Erhöhung der Salzkonzentration wirkt ähnlich wie eine Absenkung der Temperatur. Dann befindet sich das System zu Beginn im Zweiphasengebiet $\bar{2}$ und die Phaseninversion kann durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden.

Einfluss von Salzen und Cotensiden auf ionische Tensidsysteme

Interessanterweise zeigen Salze und Cotenside genau das umgekehrte Verhalten bei Zugabe zu einem ionischen Tensidsystem im Vergleich zu einem nichtionischen Tensidsystem. Während das Phasenverhalten in nichtionischen Systemen bei Zugabe von Salzen zu tieferen Temperaturen absinkt, verschiebt es sich bei ionischen Tensiden zu höheren Temperaturen. Dieser Trend ist dadurch zu erklären, dass hinzugefügte Salze die Ladung der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids abschirmt und somit die gegenseitige Interaktion von Wasser und Tensid schwächer wird. Das verringert die Löslichkeit des Tensids im Wasser, das Tensid wird also „ausgesalzt“. Dieser Effekt konnte von *Granet et al.* durch Messungen der Konzentration eines ionischen Tensids in der wässrigen Phase in Abhängigkeit vom NaCl Gehalts bewiesen werden [64].

Die Zugabe von hydrophoben Cotensiden wie z.B. Alkoholen C_nOH ($n \geq 4$) verschiebt das Phasenverhalten des ionischen Tensidsystems zu höheren Temperaturen. Dies liegt daran, dass der hydrophobe Alkohol in den amphiphilen Grenzflächenfilm adsorbiert und somit dessen Hydrophobizität erhöht. Dadurch kommt es zu einer schlechteren Löslichkeit des gesamten amphiphilen Grenzflächenfilms im Wasser, wodurch das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen verschoben wird [65].

Bei 5 Komponentensystemen $H_2O/Salz - \text{Öl} - \text{ionisches Tensid} - \text{Cotensid}$ mit einer pseudo-Komponente Wasser plus Salz sollte das Phasenverhalten bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck in einem Phasentetraeder dargestellt werden. Die Phasenabfolge als Funktion des Cotensidanteils ist in diesem Falle gleich der von sehr hydrophilen nichtionischen Tensidsystemen, nämlich $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$ (siehe Abbildung 2.9 und Abbildung 2.10). Dies liegt daran, dass sowohl im ionischen als auch im nichtionischen Tensidsystem ausgehend von $\underline{2}$ der amphiphile Grenzflächenfilm durch die Zugabe des hydrophoben Cotensids hydrophober gemacht wird.

2.2. Mikrostruktur

Die faszinierende Eigenschaft von Mikroemulsionen ist die große Vielfalt der Mikrostrukturen. Der Begriff „Mikro-“ wird dabei häufig als verwirrend empfunden, da diese Strukturen doch alle in der Größenordnung von Nanometern liegen. Da der Zusammenhang zwischen Phasenverhalten und Mikrostruktur in den letzten Jahren eingehend untersucht wurde [4,66], lässt sich durch geeignete Untersuchungen des Phasenverhaltens der Existenzbereich von bestimmten Mikrostrukturen ungefähr vorhersagen. Die Mikrostrukturierung unterschiedlicher Systeme lässt sich dabei in allen Fällen auf die Krümmung des amphiphilen Grenzflächenfilms zurückführen. Dieser Film wird dabei als dünne Platte betrachtet [13]. Zur Definition der lokalen Krümmung dieser Platte werden zwei Hauptkrümmungen c_1 und c_2 eingeführt. Als Beispiel für eine Mikrostruktur veranschaulicht Abbildung 2.12 die Hauptkrümmungen anhand einer dreidimensionalen Sattelpunktstruktur.

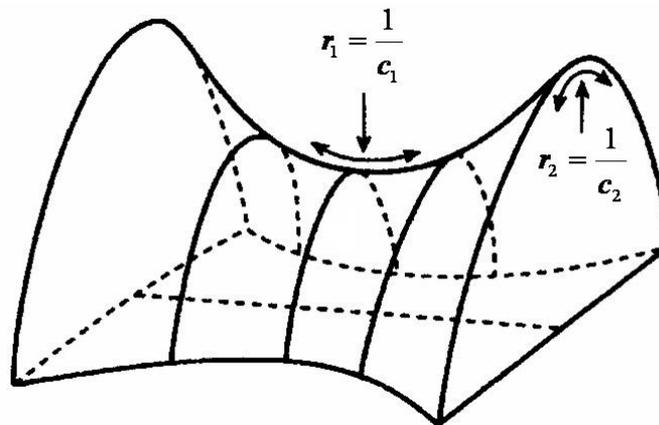


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung einer dreidimensionalen Sattelpunktstruktur. Eingetragen sind die beiden Krümmungsradien r_1 und r_2 , deren reziproker Wert den Hauptkrümmungen c_1 und c_2 entspricht. Wie man erkennt sind hier die beiden Hauptkrümmungen nicht gleich ([67]).

Die lokalen Hauptkrümmungen c_1 und c_2 sind dabei die reziproken Werte der beiden Krümmungsradien r_1 und r_2 . Die Krümmung ist dabei definitionsgemäß positiv, wenn sie sich um das Öl krümmt und negativ für die Krümmung um Wasser. Zur Beschreibung des Krümmungszustandes des amphiphilen Films hat es sich als zweckmäßig erwiesen die mittlere Krümmung

$$H = \frac{1}{2}(c_1 + c_2), \quad (2.9)$$

und die Gaußsche Krümmung

$$K = c_1 c_2, \quad (2.10)$$

zu definieren. Durch die Variation der Parameter c_1 und c_2 bzw. H und K können verschiedene Mikrostrukturen realisiert werden. Ist $c_1 = c_2$ folgt $H = \frac{1}{r}$ und $K > 0$. Im ternären System aus H_2O – Öl – Tensid liegen also mit Öl geschwollene mizellare Strukturen vor. Das bedeutet gleichzeitig, dass der Platzbedarf einer hydrophilen Kopfgruppe groß ist im Vergleich zum Platzbedarf des hydrophoben Schwanzes, so dass eine Krümmung um das Öl entstehen kann. Dieser Platzbedarf der hydrophilen und hydrophoben Molekülteile eines Amphiphils wird im ternären System im wesentlichen durch die Temperatur verändert, was gleichzeitig eine Änderung der Krümmung des amphiphilen Grenzflächenfilms bedingt. In Kapitel 2.1 wurde das grundsätzliche Wechselspiel der Löslichkeiten der Tenside in der polaren und unpolaren Komponente als Argumentationsgrundlage genutzt, um das Phasenverhalten von Mikroemulsionen zu beschreiben. In diesem Abschnitt, in dem es um die Beschreibung der Mikrostruktur geht, werden alternativ die Krümmungseigenschaften des amphiphilen Grenzflächenfilms betrachtet. Durch diese äquivalente Beschreibung ist man in der Lage, die auftretenden Tendenzen des Phasenverhaltens bei Änderung der Parameter (z.B. Zugabe von Cotensid oder Salz oder auch Änderung der Temperatur) aus einem anderen Blickwinkel zu verstehen.

Im Folgenden wird dazu die Entstehung einiger der in Mikroemulsionen vorliegenden Strukturen und ihre Umwandlung ineinander am Beispiel eines nichtionischen Tensidsystems besprochen. Anschließend werden diese Überlegungen auf ionische Tensidsysteme ausgedehnt.

2.2.1. Nichtionische Mikroemulsionen

Temperaturabhängigkeit der mittleren Krümmung H im System Wasser – Öl – nichtionisches Tensid

Die Interaktion der Tensidmoleküle mit den Wasser- und Ölmolekülen hängt wie oben schon erwähnt schwach von der exakten Zusammensetzung der Probe und stark von der Temperatur ab. Die Stärke der Interaktion bestimmt dabei maßgeblich die Größe der entsprechenden Kopf- und Schwanzgruppe des Amphiphils.

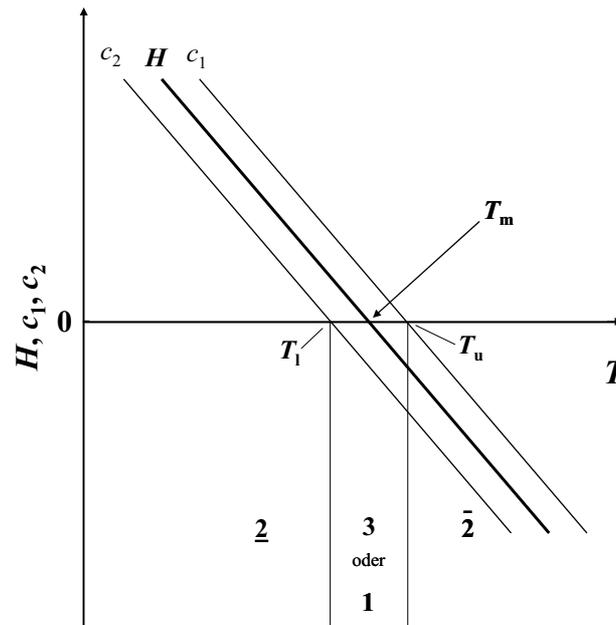


Abbildung 2.13: Mittlere Krümmung H und lokale Hauptkrümmungen c_1 und c_2 des amphiphilen Grenzflächenfilms eines Systems H_2O – Öl – nichtionisches Tensid als Funktion der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen ist die Krümmung H stark positiv und es liegt eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion vor. Erhöht man die Temperatur, so sinkt H bis sie bei \tilde{T} null ist. Hier liegen dann bikontinuierliche oder lamellare Strukturen vor. Erhöht man die Temperatur weiter, krümmt sich der Film schließlich um das Wasser und es liegt eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion vor.

Bei niedrigen Temperaturen sind die Wechselwirkungen des hydrophilen Kopfes mit dem Wasser groß. Dadurch krümmt sich der Grenzflächenfilm um das Öl und es liegt eine große positive mittlere Krümmung H um das Öl vor (Abbildung 2.13). Als Folge dessen bilden sich Öltröpfchen dispergiert in einer kontinuierlichen Wasserphase aus. Steigt die Temperatur nimmt das Volumen der hydrophilen Kopfgruppe ab und gleichzeitig das des hydrophoben Tensidteils zu. Deshalb nimmt die mittlere Krümmung H ab und es entstehen elongierte Tröpfchen. Bei der Temperatur T_1 , an der die Krümmung $c_2 = 0$ wird, bilden sich Zylinder aus. Man gelangt je nach Tensidmenge γ in das Drei- oder Einphasengebiet. Bei noch höherer Temperatur erreicht man dann $T_m = (T_1 + T_u)/2$, bei der $c_1 = -c_2$ und daher die mittlere Krümmung $H = 0$ ist. Hier liegen symmetrische bikontinuierliche oder lamellare Mikrostrukturen vor. Erhöht man die Temperatur weiter, ist der hydrophobe Tensidteil deutlich größer als der Hydrophile und das Tensid krümmt sich um das Wasser. Es liegen zunächst netzwerkartige und dann diskrete Strukturen von Wasser in Öl vor. Bei sehr hohen Temperaturen liegen dann Wassertröpfchen dispergiert in einer kontinuierlichen Ölphase vor.

Die absolute Temperaturlage der drei Geraden ist dabei für jedes Tensid verschieden. Dies bedeutet, je hydrophiler ein Tensid ist, desto höher ist die Temperatur T_m , um den balancierten Krümmungszustand, d.h. $H = 0$, zu erreichen.

Der Fischnschnitt im Lichte der Mikrostruktur

Die Mikrostruktur von Mikroemulsionen kann mit verschiedenen Methoden beobachtet werden. Sie reichen von NMR-Selbstdiffusionsmessungen [68-70] über transmissionselektronenmikroskopische Direktabbildungen von Gefrierbrüchen [17,71-77] bis hin zu verschiedenen Streumethoden, unter denen besonders die statische und dynamische Lichtstreuung [78-80] und die Neutronenstreuung [14,81,82] zu erwähnen sind.

Die Kombination dieser Methoden erlaubte die Charakterisierung der im T - γ -Schnitt vorliegenden Mikrostrukturen [66]. Diese sind in Abbildung 2.14 in einen schematischen Fischnschnitt eingezeichnet.

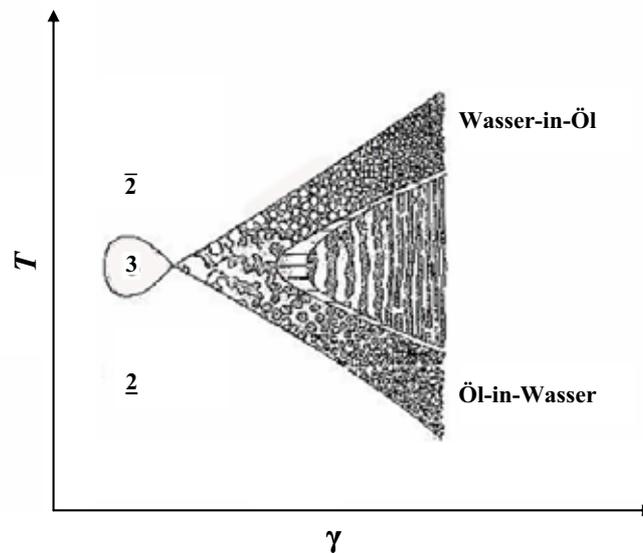


Abbildung 2.14: Schematischer T - γ Schnitt eines Systems H_2O – Öl – nichtionisches Tensid mit eingezeichneter Mikrostruktur im Einphasengebiet. Bei tiefen Temperaturen liegen Öl-in-Wasser Strukturen vor. Erhöht man die Temperatur, so nimmt die mittlere Krümmung des amphiphilen Films ab, bis bei einer mittleren Krümmung $H = 0$ bikontinuierliche oder lamellare Strukturen vorliegen. Bei noch höheren Temperaturen ist die Krümmung des Grenzflächenfilms negativ und es existieren Wasser-in-Öl Strukturen (aus [66]).

Man sieht, dass im Einphasenkanal bei niedrigen Temperaturen Öltröpfchen in einer kontinuierlichen Wasserphase vorliegen. Die Krümmung um das Öl ist stark positiv. Bei Temperaturerhöhung werden die diskreten Strukturen immer größer bis sich

Netzwerkstrukturen ausbilden. In der Nähe von $T = T_m$ und $\gamma = \tilde{\gamma}$ liegen dann bikontinuierliche Strukturen vor. Bei größeren Tensidmassenbrüchen bilden sich schichtartige Strukturen aus. Hier liegt dann die flüssigkristalline lamellare Phase vor. Erhöht man die Temperatur, dann existieren schließlich Wasser-in-Öl Strukturen, die mit steigender Temperatur immer kleiner werden.

Mikrostruktur im $T-w_A$ - bzw. w_D-w_C -Schnitt

Wie oben erwähnt, eignen sich zur Untersuchung öltreicher Zusammensetzungen in ternären Systemen der $T-w_A$ -Schnitt durch das Phasenprisma bzw. für quaternäre Systeme der w_D-w_A -Schnitt durch den Phasentetraeder (Abbildung 2.6 bzw. Abbildung 2.10). Abbildung 2.15 zeigt exemplarisch einen schematischen $T-w_A$ -Schnitt eines effizienten ternären Systems des Typs $H_2O - \text{Öl} - \text{nichtionisches Tensid}$. Da in einem w_D-w_A -Schnitt das Phasenverhalten und die vorliegende Mikrostruktur ähnlich sind, wird hier nur der $T-w_A$ -Schnitt beschrieben.

Man erkennt den auch oben schon beschriebenen Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$ voneinander trennt. Im Zweiphasengebiet $\bar{2}$ liegen mit Wasser geschwollene Mizellen dispergiert in einer kontinuierlichen Ölphase vor. Senkt man die Temperatur ausgehend vom Zweiphasengebiet $\bar{2}$, so schwellen die mit Wasser geschwollenen Mizellen an wodurch die Wasser-Exzessphase kleiner wird. An der oberen Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary* (*wefb*), liegen dann maximal geschwollene Mizellen vor. Senkt man die Temperatur ausgehend von der *wefb* weiter ab, so nimmt die Krümmung um das Öl zu und es bilden sich zunächst elongierte mit Wasser geschwollene mizellare Strukturen, die schließlich in ein Zylindernetzwerk übergehen. Bei noch tieferen Temperaturen entmischt sich das System und es entstehen Phasen aus verdünnten und konzentrierten Netzwerken [83,84]. Innerhalb $\underline{2}$ liegt außerdem noch eine flüssigkristalline lamellare Phase L_α und angrenzende Mehrphasengebiete vor.

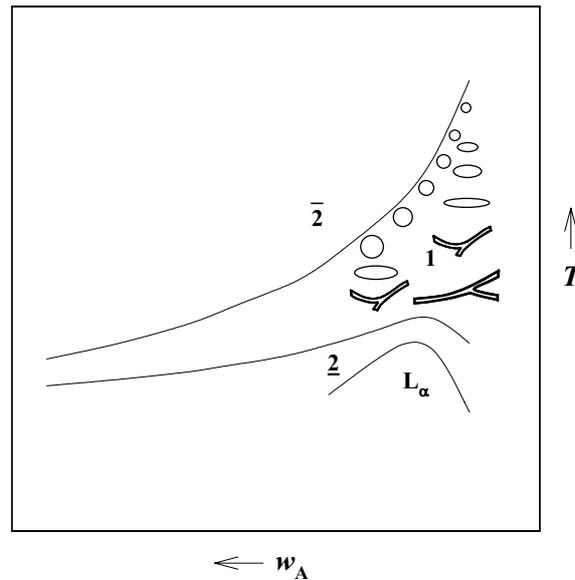


Abbildung 2.15: Schematischer T - w_A -Schnitt in einem effizienten ternären System H_2O – Öl – nichtionisches Tensid. Man erkennt einen Einphasenkanal der zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$ voneinander trennt. An der oberen Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary* (*wefb*), liegen Wassertröpfchen dispergiert in einer kontinuierlichen Ölphase vor. Bei tiefen Temperaturen existiert zusätzlich eine lamellare Phase (aus [85]).

Die Größe der an der *wefb* vorliegenden Mikroemulsionströpfchen kann man für ternäre Systeme des Typs H_2O – Öl – nichtionisches Tensid anhand einfacher geometrischer Überlegungen ableiten, indem man das Verhältnis des in Form von Tröpfchen vorliegenden Volumens und deren Oberfläche bildet [45,66]. Unter Berücksichtigung der Polydispersität p gilt dann

$$r_0 = 3 \frac{v_c}{a_c} \cdot \frac{\phi_A + \frac{\phi_{c,i}}{2}}{\phi_{c,i}} \cdot \frac{1+p^2}{1+3p^2} \quad (2.11)$$

In Gleichung (2.11) ist r_0 der Radius des Tröpfchens, v_c das Volumen und a_c die Fläche eines Tensidmoleküls. ϕ_A ist der Volumenbruch an Wasser und $\phi_{c,i}$ der Gesamtvolumenbruch des Tensids in der Grenzfläche.

Krümmung des amphiphilen Films bei Zugabe von Salzen und hydrophoben Cotensiden

Die Zugabe von Salzen und membranlöslichen Cotensiden wirkt sich auf die Krümmung des amphiphilen Grenzflächenfilms aus. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des Phasenverhaltens.

Die Zugabe von lyotropen Salzen verursacht eine Dehydratisierung des hydrophilen Tensidkopfes, da das eingesetzte Wasser zumindest teilweise gebraucht wird, um das Salz zu hydratisieren. Dadurch wird das Volumen der hydrophilen Kopfgruppe kleiner wodurch sich der amphiphile Film weniger stark um das Öl krümmt. Aus diesem Grund verschiebt sich das Phasenverhalten durch die Zugabe von lyotropen Salzen zu nichtionischen Tensidsystemen zu niedrigeren Temperaturen.

Hydrophobe Cotenside haben einen ähnlichen Effekt auf die Krümmung des amphiphilen Films. Da diese hydrophoben Cotenside grenzflächenaktive Stoffe sind, adsorbieren sie ähnlich wie Tenside in die Grenzfläche zwischen Wasser und Öl. Betrachtet man den gesamten amphiphilen Grenzflächenfilm, vergrößert sich das Volumen des hydrophoben Teils, wodurch die mittlere Krümmung H des Films um das Öl abnimmt. Demzufolge verschiebt sich das Phasenverhalten dieser quaternärer Systeme auch zu niedrigeren Temperaturen (vergleiche Abbildung 2.7) [59].

2.2.2. Ionische Mikroemulsionen

Temperaturabhängigkeit der mittleren Krümmung H im System Wasser – Öl – ionisches Tensid

Die Interaktion der sehr hydrophilen Kopfgruppe eines ionischen Tensides mit dem Wasser ist äußerst stark. Die Wechselwirkung des hydrophoben Molekülteils mit dem Öl ist hingegen viel schwächer. Wie oben schon erwähnt, dissoziieren mit steigender Temperatur mehr und mehr Gegenionen von der Kopfgruppe weg. Das führt dazu, dass das Volumen des stärker hydratisierten hydrophilen Molekülteils bei Temperaturerhöhung zunimmt. Übertragen auf die Krümmung des amphiphilen Films folgt daraus, dass die Krümmung um das Öl zunimmt. Startet man mit einer um das Wasser gekrümmten Struktur, $\bar{2}$, so wird die Krümmung um das Wasser immer geringer und erreicht bei T_m $H=0$. Erhöht man die Temperatur weiter, so erhält man um das Öl gekrümmte Strukturen, d.h. $\underline{2}$. Abbildung 2.16 zeigt die mittlere Krümmung H sowie die beiden Hauptkrümmungen c_1 und c_2 eines ionischen Tensidsystems als Funktion der Temperatur.

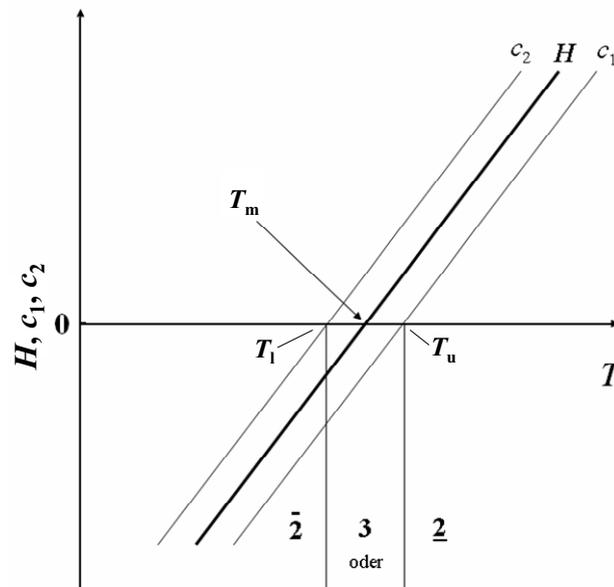


Abbildung 2.16: Mittlere Krümmung H und die lokalen Hauptkrümmungen c_1 und c_2 des amphiphilen Grenzflächenfilms eines Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} - \text{ionisches Tensid}$ als Funktion der Temperatur. Bei niedrigen Temperaturen ist die Krümmung H negativ und es liegt eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion vor. Erhöht man die Temperatur, so steigt H bis sie bei T_m null ist. Hier liegen dann bikontinuierliche oder lamellare Strukturen vor. Erhöht man die Temperatur weiter, krümmt sich der Film schließlich um das Öl und es liegt eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion vor.

Krümmung des amphiphilen Films bei Zugabe von hydrophoben Cotensiden und Salzen

Nahezu alle ionischen Mikroemulsionen des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} - \text{ionisches Tensid}$ haben ihre Phaseninversionstemperatur (PIT), d.h. T_m , unterhalb $T = 0\text{ °C}$. Das bedeutet, dass diese Mischungen immer Öl-in-Wasser Mikroemulsionen ausbilden. Durch die Zugabe von Salzen und hydrophoben Cotensiden wird in ionischen Systemen ein dem Temperaturgang entgegengesetzter Trend induziert, welcher die Phaseninversion in das Messfenster schiebt.

Gibt man ein lyotropes Salz in eine ionische ternäre Mikroemulsion, dann entsteht um die geladene hydrophile Kopfgruppe des Tensids durch elektrostatische Wechselwirkungen eine entgegengesetzt geladene Ionenschicht. In Folge dessen schrumpft das Kopfgruppenvolumen des Tensids deutlich und die Krümmung des amphiphilen Grenzflächenfilms um das Öl nimmt ab. Dieser Effekt ist weitaus stärker in ionischen Mikroemulsionen als in nichtionischen Mikroemulsionen, da in letzterer keine echten Ladungen im Grenzflächenfilm existieren. Auf diese Weise kann das Phasenverhalten ionischer doppelschwänziger Tensidsysteme zugänglich gemacht werden [7].

Die Hydrophile-Hydrophobe Balance von „einschwänzigen“ ionischen Tensiden kann durch die alleinige Zugabe von Salzen nicht in das experimentelle Messfenster ($T = 0 - 100\text{ °C}$) verschoben werden. Aus diesem Grund werden hydrophobe Cotenside, zumeist

endständige Alkohole, eingesetzt. Ihre relativ kleine hydrophile Kopfgruppe und ihr relativ voluminöser Schwanz schieben sich dabei wie ein Keil zwischen die ionischen Tenside und verringern die Krümmung um das Öl [7]. Deswegen wird das Phasenverhalten ionischer Tensidsysteme durch Zugabe von hydrophoben Cotensiden stark zu höheren Temperaturen verschoben, so dass es experimentell wieder zugänglich wird.

3. Kinetik von W/O-Tröpfchenmikroemulsionen

Mikroemulsionen sind hochdynamische Systeme. Die in ihnen vorliegenden Mikrostrukturen sind keinesfalls starre Strukturen, sondern fluktuieren auf sehr kleinen Zeitskalen. Auch Wassertröpfchen-in-Öl Mikroemulsionen weisen eine hohe Dynamik auf. So können sich zwei Tröpfchen durch Diffusionsprozesse begegnen und temporär verschmelzen. Das Verständnis der Dynamik dieses Inhaltsaustausches zweier Wasser geschwollener Mizellen ist ein essentieller Bestandteil, um diese Mikroemulsionen für die Synthese zu verwenden. In diesem Kapitel werden deshalb Austauschkinetiken von W/O-Mikroemulsionen untersucht. Dabei liegt die Geschwindigkeit des Inhaltsaustausches der Tröpfchen in einer Größenordnung, die für die Untersuchung mit der *stopped-flow* Methode immer noch zu schnell ist.

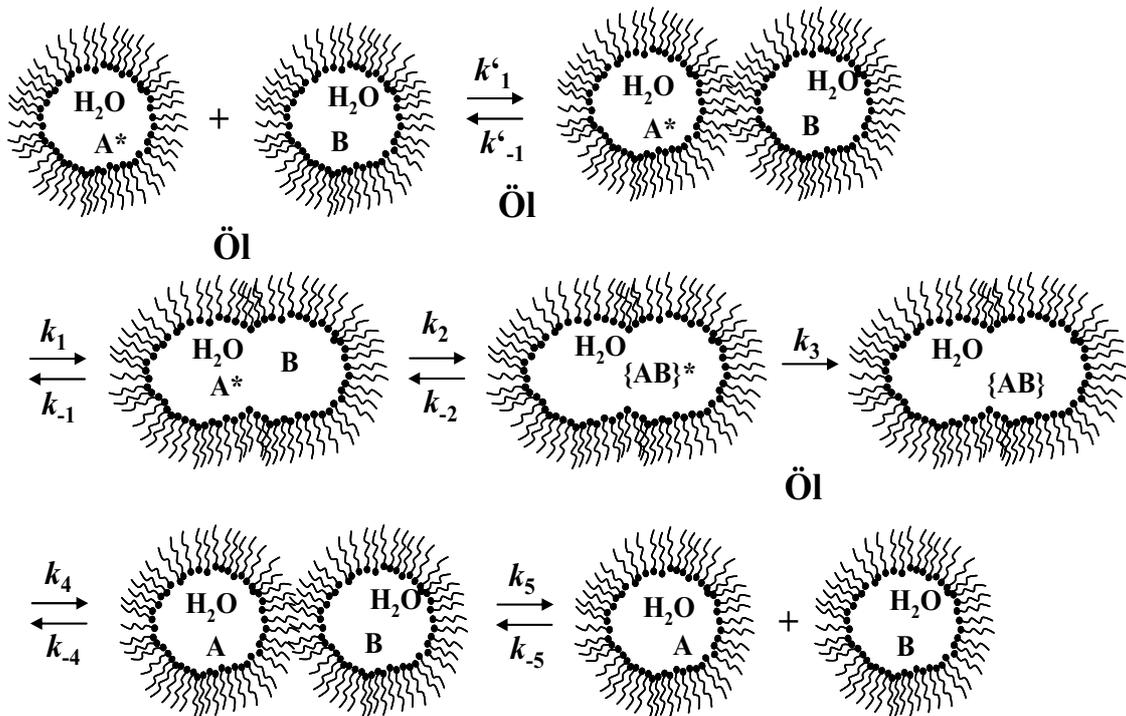


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Inhaltsaustausches zweier mit Wasser geschwollener Mikroemulsionströpfchen mit angeregtem Lumophor A* und Quencher B. Der angeregte Lumophor und der Quencher treffen sich während des Inhaltsaustausches wobei der Lumophor strahlungslos deaktiviert wird. Der Geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist k_1 .

Da Lumineszenzprozesse in einem Zeitbereich von einigen Nanosekunden bis maximal mehreren Minuten liegen, sind Lumineszenz/Quencher Paare die idealen Sonden zur Untersuchung schneller Prozesse. Daher wurde zur Bestimmung der Austauschkinetik dieser

Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen die zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie (*time-resolved luminescence spectroscopy* - TRLQ) als Methode der Wahl benutzt. Die Methode des zeitaufgelösten Fluoreszenzquenchings wurde bereits erfolgreich für viele Untersuchungen der Dynamik von Tröpfchenmikroemulsionen eingesetzt (z.B. [27,28,34,86]).

Abbildung 3.1 zeigt schematisch den gesamten Prozess des Inhaltsaustausches zweier Mikroemulsionströpfchen mit in Wasser gelöstem angeregten Lumophor A^* und Quencher B. Zunächst nähern sich die beiden Tröpfchen durch Diffusion mit der Geschwindigkeitskonstante k_1' einander an. Sie öffnen ihren amphiphilen Film mit der Konstante k_1 , wonach der angeregte Lumophor und der Quencher in diesem sehr begrenzten Raum sehr schnell mit der Konstante k_2 das Molekülpaar $\{AB\}^*$ bilden. In diesem Molekülpaar wird der noch angeregte Lumophor mit der Geschwindigkeitskonstante k_3 äußerst schnell strahlungslos deaktiviert. Anschließend öffnet sich der amphiphile Film wieder und das Dimer trennt sich mit der Konstante k_4 , wonach sich die beiden Tröpfchen durch Diffusion mit k_5 voneinander weg bewegen. Dabei ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt des gesamten Prozesses die Öffnung des amphiphilen Films mit der Konstante k_1 . Demgegenüber sind die Quenchreaktion (k_3) und die Diffusion der Tröpfchen (k_1' bzw. k_4) sehr schnell. Der Grad der durch die Wassertröpfchen induzierten Kompartimentierung wird durch einen Vergleich mit der Reaktionskonstante eines bimolekularen rein diffusionskontrollierten Prozesses⁶ deutlich. Diese Konstante wird durch

$$k_{\text{Diff}} = \frac{8RT}{3\eta} \quad (3.1)$$

näherungsweise berechnet [87]. R ist die Gaskonstante, η die Viskosität des Lösungsmittels und T die Temperatur.

In Kapitel 3.1 wird zunächst die Methode des zeitaufgelösten Lumineszenzquenchings ausführlich beschrieben. Als Lumophor wird dazu chelatisiertes Terbium Tb^{3+} benutzt. In Kapitel 3.2 wird der Einfluss der Ligandenkonzentration Pyridindicarboxylsäure (pda^{2-}) und des pH-Werts auf die Quencheigenschaften des Lumophors Tb^{3+} aufgeklärt. Anschließend (Kapitel 3.3) werden die Austauschkinetiken des nichtionischen Modellsystems $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$ als Funktion mehrerer geeigneter Parameter untersucht, um in einem nächsten Schritt die Methode auf andere nichtionische Mikroemulsionen anzuwenden. Kapitel

⁶ Die Reaktion verläuft in einem solchen Prozess so schnell, dass die Diffusion der limitierende Faktor ist.

3.4 fasst die gewonnenen Erkenntnisse kurz zusammen. Der experimentelle Aufbau des Lumineszenzspektrometers wird in Kapitel 8.1 beschrieben.

3.1. Methode der Lumineszenzlöschung

Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Lumineszenz ist ein Sammelbegriff für Fluoreszenz, Phosphoreszenz und Chemilumineszenz. Darunter versteht man die Abgabe von Energie in Form von Licht (Photonen). Ein Lumophor wird durch elektronische Anregung zunächst sehr schnell von einem Singulett Grundzustand S_0 in einen angeregten Singulettzustand S_1 überführt. Das anzuregende Molekül kann dabei entweder direkt die Energie in Form von Licht absorbieren und in einen angeregten Zustand übergehen oder, wie häufig bei Metallen zu beobachten, über chelatisierende als „Antennen“ wirkende Liganden angeregt werden. Diese Liganden übertragen dann „intern“ Energie auf das Metallatom, welches hiernach luminesziert [88]. Bei dieser Anregung werden für gewöhnlich auch Schwingungs- und Rotationszustände angeregt.

Man bezeichnet Lumineszenz, die durch den Übergang aus dem angeregten Singulettzustand in den Singulettgrundzustand entsteht, als Fluoreszenz. Die gleichzeitig angeregten Schwingungen und Rotationen relaxieren zunächst sehr schnell strahlungslos in den Rotations- und Schwingungsgrundzustand innerhalb des angeregten Zustands S_1 , woraufhin das System unter Aussendung von Energie (Licht) in den Grundzustand S_0 übergeht. Die natürliche Lebensdauer solcher Fluorophore variiert je nach Molekül, liegt aber meist im Nano- bis Mikrosekundenbereich.

Im Falle der Phosphoreszenz wird das Molekül ebenfalls zunächst in den angeregten Singulett Zustand S_1 angeregt. Innerhalb dieses Zustands findet dann ein Singulett-Triplett Übergang (*intersystem crossing*) statt [89]. Der Übergang vom angeregten Triplettzustand in den Singulett Grundzustand kann dann unter Lichtemission stattfinden. Da Singulett-Triplett Übergänge quantenmechanisch stark eingeschränkt sind besitzen Phosphorophore eine höhere natürliche Lebensdauer als Fluorophore. Sie liegt im Allgemeinen im Bereich von Mikrosekunden bis Millisekunden.

Lumineszenzquenching in homogener Phase

Die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der strahlungslosen Deaktivierung k_i und der Lichtemission k_f entspricht der reziproken natürlichen Lebensdauer $k_0 = 1 / \tau_0$. Es gilt

$$k_i + k_f = k_0 = \frac{1}{\tau_0}. \quad (3.2)$$

Quencher sind Moleküle, die die Quantenausbeute der Emission erniedrigen. Der Quenchprozess kann dabei über drei Prozesse ablaufen. Dies sind die Förster-Energieübertragung [90] und die dynamische und statische Löschung. Wie von *Mays et al.* gezeigt wurde [26,91], findet für das in dieser Arbeit eingesetzte Lumophor/Quencher Paar die Deaktivierung ausschließlich über die dynamische Löschung statt. Bei der dynamischen Löschung wird der aktivierte Zustand durch einen bimolekularen Begegnungsstoß des angeregten Lumophors mit dem Quencher strahlungslos deaktiviert (Abbildung 3.2).

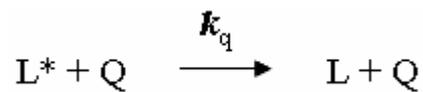


Abbildung 3.2: Schematischer Deaktivierungsprozess bei dynamischer Löschung. Der angeregte Lumophor wird durch einen Quencher über einen Begegnungsstoß mit der Konstante k_q strahlungslos deaktiviert.

Experimentell wird die Geschwindigkeitskonstante k_q der dynamischen Löschung in homogener Phase durch die Stern-Volmer Gleichung

$$\frac{Q_0}{Q} = \frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \cdot \tau_0 \cdot c_q = 1 + K_{SV} \cdot c_q \quad (3.3)$$

beschrieben [92]. Dabei ist Q_0 bzw. Q die Quantenausbeute mit und ohne Quencher, I_0 und I die Lumineszenzintensität mit und ohne Quencher, τ_0 und τ die natürliche Lebensdauer und die Lebensdauer bei Anwesenheit von Quenchern in der Lösung, k_q die Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Deaktivierung und c_q die Quencherkonzentration. $K_{SV} = k_q \cdot \tau_0$ ist die Stern-Volmer Konstante. Daraus lässt sich bei Kenntnis von τ_0 die Konstante der strahlungslosen Deaktivierung k_q in homogener Phase berechnen. K_{SV} ist temperaturabhängig und nimmt im Fall der dynamischen Löschung mit steigender Temperatur zu.

Lumineszenzquenching in kompartmentierenden Systemen

Die Untersuchung kolloidaler Systeme mit Hilfe des zeitaufgelösten Fluoreszenzquenching wurde 1974 das erste Mal von *Infelta et al.* vorgeschlagen [44]. Die Autoren platzierten in

einem wässrigen Tensidsystem die Lumophore ortsfest in Mizellen und nahmen ein Verteilungsgleichgewicht des Quenchers in der wässrigen Phase und in den Mizellen an. Sie bestimmten die Lumineszenzintensitäten als Funktion der Zeit bei verschiedenen Quencherkonzentrationen und konnten damit das intra-mizellare Quenchen k_{qm} sowie die Assoziation k_+ und die Dissoziation k_- des Quenchers in bzw. aus der Mizelle untersuchen. Mit diesen Ansätzen erhielten sie folgende Funktion

$$I(t) = A_1 \exp[-A_2 t - A_3(1 - \exp(-A_4 t))] \quad (3.4)$$

mit

$$\begin{aligned} A_1 &= I_0, \\ A_2 &= \left(k_0 + \frac{k_{qm} k_+ c_q}{k_- + k_{qm}} \right), \\ A_3 &= \frac{\frac{k_+}{k_-} k_{qm}^2 c_q}{k_- + k_{qm}}, \\ A_4 &= k_- + k_{qm}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

c_q ist dabei die Konzentration des Quenchers in der Lösung. *Tachiya* postulierte 1975 ausgehend von einem einfachen kinetischem Ansatz das gleiche Modell aus einfachen Elementarschritten [43]. Ende der siebziger Jahre erweiterten *Dederen et al.* das von *Tachiya* und *Infelta* aufgestellte Modell durch den durch Stoß induzierten Inhaltsaustausch von Mizellen in wässriger Lösung [93]. Die Autoren zeigten, dass Gleichung (3.4) gut geeignet ist die zeitaufgelösten Lumineszenzintensitäten zu beschreiben. Unter der Voraussetzung, dass die Quencher sich nur in den Mizellen lösen und diese nicht verlassen können ändern sich die Konstanten $A_2 - A_4$ dann zu

$$\begin{aligned} A_2 &= \left(k_0 + \frac{k_{qm} k_{Ex} c_q}{k_{Ex} c_M + k_{qm}} \right), \\ A_3 &= \left(\frac{k_{q,m}}{k_{Ex} c_M + k_{qm}} \right)^2 \frac{c_q}{c_M}, \\ A_4 &= k_{Ex} c_M + k_{qm}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

k_{EX} ist die Geschwindigkeitskonstante des Austausches zweiter Ordnung und c_{M} die Konzentration der Mizellen in der gesamten Lösung.

Wasser-in-Öl Tröpfchenmikroemulsionen zeigen ein ähnliches Verhalten wie mizellare Lösungen. *Atik* und *Thomas* untersuchten 1981 das Lumineszenzquenching in AOT-Mikroemulsionen. Als Lumophore und Quencher wurden dazu Verbindungen eingesetzt, die ausschließlich in den wässrigen Mikroemulsionströpfchen solubilisiert sind. Sie konnten damit zeigen, dass der Austausch zwischen Mikroemulsionströpfchen ähnlich wie der zwischen leeren Mizellen stattfindet [94]. Aus diesem Grund besitzen die Gleichungen (3.4) und (3.5) sowohl für den mizellaren als auch für den Tröpfchenaustausch Gültigkeit. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei die Annahme einer Poisson-Verteilung der Lumophore und Quencher in den Mikroemulsionströpfchen. Weiterhin konnten sie zeigen, dass die erhaltenen Beziehungen nur Gültigkeit besitzen wenn sich maximal ein Lumophor und ein Quencher in den Wasser geschwollenen Mizellen befindet. Unter der Annahme, dass die intra-mizellare Quenchreaktion sehr schnell stattfindet und damit die Bedingung $k_{\text{qm}} \gg k_{\text{EX}}c_{\text{M}}$ erfüllt ist, vereinfachen sich $A_2 - A_4$ zu

$$\begin{aligned} A_2 &= (k_0 + k_{\text{EX}}c_{\text{q}}), \\ A_3 &= \frac{c_{\text{q}}}{c_{\text{M}}} \text{ und} \\ A_4 &= k_{\text{qm}}. \end{aligned} \tag{3.7}$$

Die Bedingung $k_{\text{qm}} \gg k_{\text{EX}}c_{\text{M}}$ ist in der Regel erfüllt, da die Quenchreaktion mit der Konstante k_{qm} auf sehr begrenztem Raum stattfindet und damit extrem schnell ist. Im Inneren der mit Wasser geschwollenen Mizellen ist sie zudem schneller als in leeren Mizellen. Dies liegt an der größeren Beweglichkeit des Lumophor/Quencher Paares in Wasser [95,96]. Werden die Wasser geschwollenen Mizellen jedoch sehr groß, kann diese Bedingung nicht erfüllt sein [97]. Durch Einsetzen der Gleichung (3.7) geht Gleichung (3.4) in

$$I(t) = I_0 \exp \left[- (k_0 + k_{\text{EX}}c_{\text{q}})t - \frac{c_{\text{q}}}{c_{\text{M}}} (1 - \exp(-k_{\text{qm}}t)) \right] \tag{3.8}$$

über. Abbildung 3.3 veranschaulicht den Prozess des zeitaufgelösten Lumineszenzquenchings in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen.

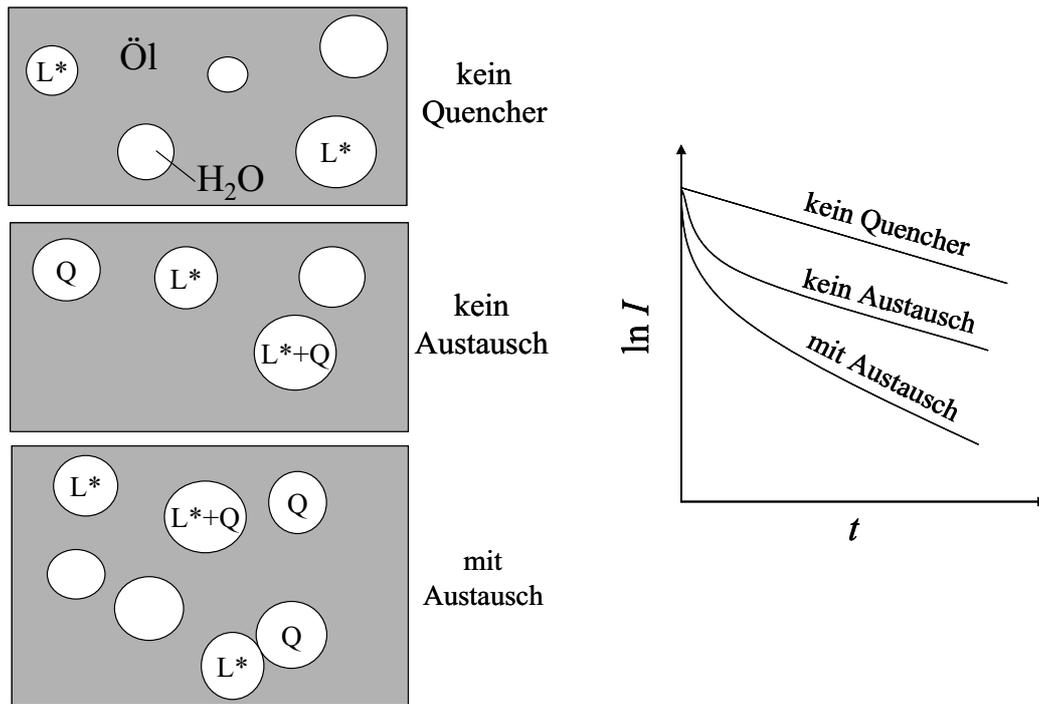


Abbildung 3.3: Links: Schematische Darstellung dreier Mikroemulsionssysteme. Oben sind die Tröpfchen nur mit Lumophor geladen, in der Mitte mit Lumophor und Quencher aber es findet kein Austausch statt und unten findet Austausch statt. Rechts ist der Logarithmus der Lumineszenzintensitäten schematisch als Funktion der Zeit für alle drei Fälle aufgetragen.

Man kann nun drei Situationen annehmen: die Tröpfchen sind mit Lumophor beladen, sie sind mit Lumophor und Quencher beladen, tauschen aber nicht aus, oder sie sind mit Lumophor und Quencher beladen und tauschen ihre Inhalte aus. Analysiert man das zeitaufgelöste Lumineszenzverhalten, so erkennt man, dass im ersten Fall die Intensität als Funktion der Zeit in halblogarithmischer Darstellung linear abfällt. Die Steigung dieser Funktion ist die reziproke natürliche Lebensdauer $1 / \tau_0 = k_0$. Im zweiten Fall erkennt man zuerst einen sehr schnellen Abfall der Intensität mit der Steigung k_{qm} , der durch das anfängliche intra-mizellare Quenchen entsteht. Da anschließend kein Austausch vorkommt, ist der Intensitätsverlauf wieder linear mit der Steigung $1 / \tau_0 = k_0$. Im letzten Fall findet der erste Prozess wieder sehr schnell statt, aber zusätzlich verringert sich jetzt die Lebensdauer des Lumophors, da der Lumophor auch durch den Inhaltsaustausch gelöscht wird. Nachdem das intra-mizellare Quenchen abgeschlossen ist, kann anhand der Steigung A_2 die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} ausgerechnet werden. Wenn schnelle Prozesse bereits abgeklungen sind, vereinfacht sich somit unter Beachtung von $n = c_q / c_M$ Gleichung (3.8)) zu

$$\ln \frac{I(t)}{I_0} \Big|_{\text{langzeit}} = -k_0 t - k_{\text{Ex}} c_q t - n. \quad (3.9)$$

Die *Tachiya-Infelta* Gleichung ist eine allgemeine Form Lumineszenzprozesse in kompartimentierten Medien zu beschreiben. In Abhängigkeit der vorkommenden Austauschmechanismen variieren dabei die Parameter $A_2 - A_4$. Jedoch wurden diese Gleichungen unter der Annahme von ortsfesten Lumophoren hergeleitet, was der Realität wahrscheinlich nicht entspricht. Mitte der achtziger Jahre nahmen *Almgren* et al. daher an, dass der Lumophor nicht ortsfest in den Wasser geschwollenen Mizellen ist [98]. Deshalb entwickelten sie ein neues Modell, in welchem der Austausch von Lumophoren berücksichtigt ist. Die Analyse ist mit diesem Modell analytisch jedoch nicht mehr möglich, weshalb die Austauschkinetik mit numerischen Rechnungen ermittelt wurde. Dabei fanden sie im Vergleich zur Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit mit ortsfestem Lumophor eine Abweichung von 10%-20%. Die Komplexität dieses Auswerteverfahrens ist der Grund, warum dieses Modell, obschon es exakter ist, in der Literatur nicht weiter verfolgt wurde.

Almgren et al. erweiterten auch das Modell von *Tachya* und *Infelta*, indem sie Cluster aus mehreren Tröpfchen postulierten, die zusätzlich zum intra-mizellaren Quenchen und dem Austausch der Tröpfchen auch noch einen inter-Cluster Quenchvorgang aufweisen [25,35,36]. Dieser inter-Cluster Austausch findet in der Regel im Mikrosekundenbereich statt. Demzufolge werden bei Anwesenheit von Clustern aus Tröpfchen drei verschiedene Zeitbereiche diskutiert. Nach einem Anregungspuls wird zunächst die Lumineszenz innerhalb eines zu Beginn mit Lumophor und Quencher besetzten Tröpfchen innerhalb weniger Nanosekunden gelöscht (k_{qm}). Als zweiten Prozess diskutierten sie eine intra-Cluster Löschung der Lumineszenz. Dazu nahmen sie an, dass in verschiedenen Tröpfchen solubilisierte Lumophor- und Quencher-moleküle innerhalb eines Clusters von einem Tröpfchen zum nächsten wandern und somit die Lumineszenz schnell gelöscht wird. Als dritter Prozess wurde der Austausch zwischen Tröpfchen von Clustern auf der Millisekunden Zeitskala diskutiert. Dieser wurde allerdings wegen der relativ geringen Lebensdauer des benutzten Lumophors nicht mehr untersucht. Zur Beschreibung der ersten zwei Prozesse erweiterten die Autoren die *Tachya-Infelta* Gleichung um einen weiteren Exponentialterm

$$\ln \frac{I(t)}{I_0} = -k_0 t + n \left[\exp(-k_{\text{qm}} t) \right] + (n_c - n) \left[\exp(-k_{\text{cq}} t) - 1 \right] \quad (3.10)$$

mit $n = c_q / c_M$ und n_c der mittleren Anzahl von Quenchern pro Cluster. k_{cq} ist die Geschwindigkeitskonstante der intra-Cluster Löschung.

Mitte der neunziger Jahre wurde von *Mays et al.* gezeigt, dass Gleichung (3.10) nicht zur Beschreibung des inter-cluster Austausches ausreicht [26,91,99-101]. Die Autoren erweiterten das Clustermodell um einen weiteren zeitabhängigen Teil zu

$$\ln \frac{I(t)}{I_0} = -k_0 t + n [\exp(-k_{qm} t) - 1] + (n_c - n) [\exp(-k_{cq} t) - 1] - k_{cc} c_q t. \quad (3.11)$$

k_{cc} ist hierbei der Austausch zwischen den Clustern. Bei sehr langen Zeiten (im Millisekundenbereich), d.h. nachdem die ersten beiden Prozesse abgeklungen sind, vereinfacht sich Gleichung (3.11) zu

$$\ln \frac{I(t)}{I_0} \Big|_{\text{langzeit}} = -k_0 t - k_{cc} c_q t - n_c. \quad (3.12)$$

Gleichung (3.11) beschreibt auch den Spezialfall, dass nur einzelne geschwollene Mizellen und keine Cluster aus mehreren geschwollenen Mizellen vorliegen. n_c geht dann über in n , k_{cc} in k_{Ex} und k_{cq} wird null. Damit geht Gleichung (3.11) über in Gleichung (3.8). Demzufolge sind dann auch die Gleichungen (3.12) und (3.9) identisch, wenn schnelle Prozesse bereits abgeklungen sind.

Alle Wasser-in-Öl Tröpfchenmikroemulsionen wurden für lange Abklingzeiten mit Gleichung (3.12) bzw. (3.9) ausgewertet. Je nach Zusammensetzung und Temperatur des Systems findet ein direkter Austausch von Tröpfchen oder ein Austausch zwischen Tröpfchen von Clustern statt. Da beide Austauscharten die Inhaltsaustauschgeschwindigkeitskonstante bestimmen, wird diese im Folgenden immer k_{Ex} genannt.

3.2. Das Lumophor/Quencher Sondensystem

In diesem Abschnitt wird die Löschung des Lumophors $Tb(pda)_3^{3-}$ mit dem Quencher Methylviologen (MV^{2+}) beschrieben. Dazu wird in Kapitel 3.2.1 zunächst die Löschung in homogener Phase in Abhängigkeit der Zusammensetzung untersucht. Kapitel 3.2.2 stellt die gewonnenen Ergebnisse in einen Kontext mit dem Quenchen des Terbiumkomplexes in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen.

3.2.1. Quenchen der Lumineszenz von $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ in homogener Phase

Zur Untersuchung der Austauschkinetik von nichtionischen Mikroemulsionen wurde von Mays et al. als Lumophor $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ (pda = *pyridine dicarboxylic acid*) und als Quencher Methylviologen (MV^{2+}) eingesetzt [26,91]. Auch in dieser Arbeit wird dieses Lumophor/Quencher Paar als Sondensystem zur Untersuchung der Kinetik des Austauschs Wasser geschwollener Mizellen im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ eingesetzt. Da dieser Lumophor bei $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ eine natürliche Lebensdauer von $\tau_0 = 2.20\text{ ms}$ besitzt, eignet sich dieses Paar insbesondere zur Analyse langer Abklingzeiten [91,102]. Zudem kann der Lumophor durch zusammenfügen der Komponenten in leicht alkalischer Lösung einfach synthetisiert werden. Abbildung 3.4 zeigt die einzelnen Reaktionsschritte.

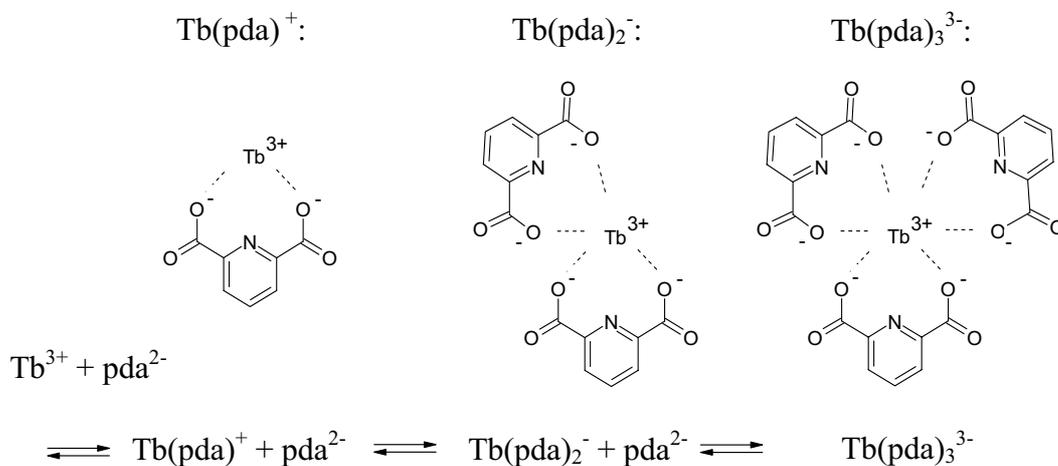


Abbildung 3.4: Synthese des Lumophors $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ in leicht alkalischer Lösung. Das Tb^{3+} wird durch pda^{2-} im chemischen Gleichgewicht komplexiert. Links ist der einfach, in der Mitte der zweifach und rechts der dreifach chelatisierte Komplex des $\text{Tb}(\text{pda})_{1,3}$ zu erkennen. Je nach Konzentration des Liganden besitzt das Tb^{3+} im Mittel eine unterschiedliche Anzahl Liganden.

Von links nach rechts nimmt dabei die Chelatisierungszahl des Terbiumions von eins nach drei zu. In Abhängigkeit der pda^{2-} Konzentration weist die Anzahl der im Komplex vorliegenden Liganden ein bestimmtes Maximum auf. Das Tb^{3+} zeigt dabei in allen drei Komplexen gleiche Anregungs- und Emissionsintensitäten, aber unterschiedliche Lebensdauern. Die Anregungsbanden der als Antennen wirkenden Liganden pda^{2-} sind bekannt und liegen bei $\lambda_{\text{Ex}} = 240\text{ nm}$ und 280 nm . Der angeregte Ligand überträgt sehr schnell die Energie auf das Zentralatom welches dann Lumineszenzverhalten zeigt. Die Emissionsbanden des angeregten Terbiumions sind ebenfalls bekannt und liegen bei $\lambda_{\text{Em}} = 492\text{ nm}$, 545 nm und 584 nm . Die natürliche Lebensdauer variiert dann je nach exakter

Zusammensetzung der wässrigen Lösung von $\tau_0 = 0.40$ ms (einfach komplexiert) bis hin zu $\tau_0 = 2.20$ ms (dreifach komplexiert) [102-104].

Die Löschung des $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ erfolgt durch eine Elektronenübertragung auf das Methylviologen. In Abbildung 3.5 ist dieser Mechanismus schematisch dargestellt. Um dies zu gewährleisten, muss sich kurzzeitig ein molekularer Kontakt zwischen dem angeregten Lumophor und dem Quencher ausbilden.

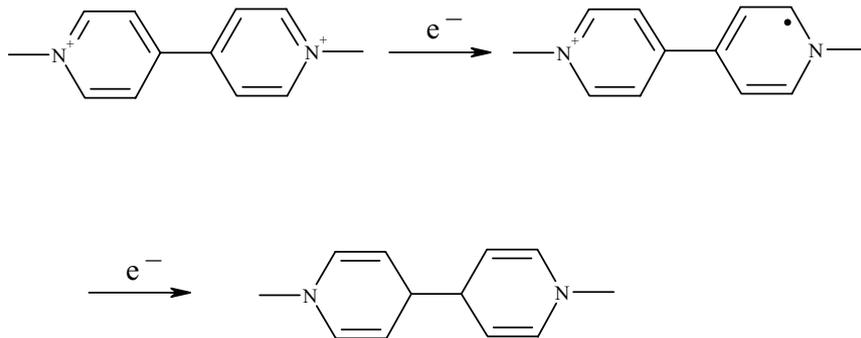


Abbildung 3.5: Strahlungslose Deaktivierung der Lumineszenz durch Löschung mit Methylviologen. $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ überträgt MV^{2+} bei einem Begegnungsstoß ein Elektron. Dies kann zweimal passieren, wonach sich ein kurzzeitig stabilisiertes chinoides System ausbildet. Die elektrostatische Anziehung zwischen $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ und MV^{2+} ermöglicht eine hinreichend hohe Orbitalüberlappung zum Elektronentransfer.

Das MV^{2+} muss zum Elektronentransfer eine Orbitalüberlappung mit dem $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ eingehen. Das wird durch die elektrostatische Anziehung ermöglicht. Der Elektronentransfer kann unter Ausbildung eines nur kurzzeitig stabilen chinoiden Systems zweimal erfolgen.

In dieser Arbeit wurde als Anregungswellenlänge $\lambda_{\text{Ex}} = 280$ nm und als Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{Em}} = 492$ nm gewählt. Bei diesen Bedingungen zeigte das System die größte Emissionsintensität.

Um das Löschverhalten des ein bis dreifach koordinierten Tb^{3+} zu verstehen und hinsichtlich der weiteren Untersuchung der Austauschkinetik in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen optimierte Sondensysteme einsetzen zu können, wurde zunächst der Einfluss der Ligandenkonzentration pda^{2-} auf das Quenchverhalten untersucht. Dazu wurden die Anregungs- und Emissionswellenlänge eingestellt und das Lumineszenzverhalten als Funktion der Zeit in wässrigen Lösungen beobachtet. Dazu wurde ein pH-Wert von $\text{pH} = 9.5$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris}) = 0.01$ M; Tris = Trishydroxymethylaminomethan) bei $T = 38.00$ °C, sowie eine Terbiumkonzentration von $c_{\text{Tb}^{3+}} = 5$ μM und ein dreifacher Überschuss an Ligand pda^{2-}

gewählt. In Abbildung 3.6 ist die auf I_0 normierte zeitaufgelöste Phosphoreszenzintensität als Funktion der Abklingzeit aufgetragen.

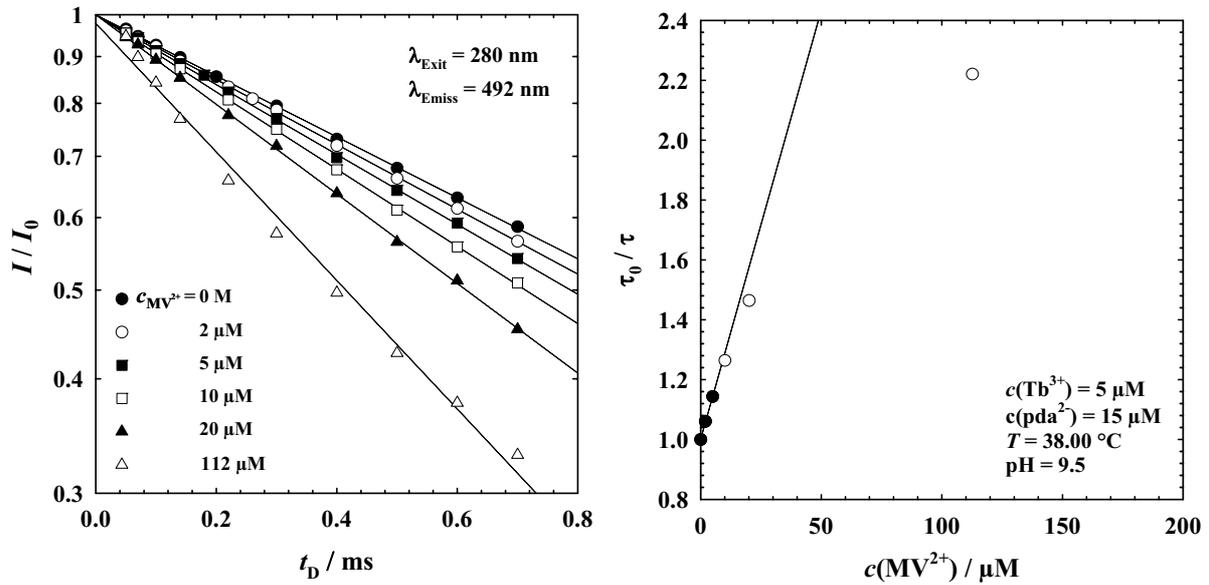


Abbildung 3.6: Zeitaufgelöste Lumineszenzverhalten einer wässrigen Lösung von $c(\text{Tb}^{3+}) = 5 \mu\text{M}$ und $c(\text{pda}^{2-}) = 15 \mu\text{M}$ bei $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$ und $\text{pH} = 9.5$. Links: zeitaufgelöste normierte Phosphoreszenz bei verschiedenen Quencherkonzentrationen $c(\text{MV}^{2+})$. Die Steigung wird mit zunehmender $c(\text{MV}^{2+})$ größer. Rechts: Steigung als Funktion von $c(\text{MV}^{2+})$ (Stern-Volmer Diagramm). Man sieht, dass τ_0/τ ab $c(\text{MV}^{2+}) \approx 5-10 \mu\text{M}$ von dem zu erwartenden linearen Verlauf abweicht (Gleichung (3.3)).

Wie in der schematischen Abbildung 3.3 schon gezeigt, nimmt die logarithmisch aufgetragene Intensität der Phosphoreszenz als Funktion der Abklingzeit nahezu linear ab. Mit steigender MV^{2+} Konzentration nimmt die Steigung dieser Geraden zu. Die aus der Anpassung der Geraden erhaltenen Steigungen $1/\tau$ sind rechts in ein Stern-Volmer Diagramm eingetragen (Gleichung (3.3)). Hier ist τ_0/τ als Funktion von $c(\text{MV}^{2+})$ aufgetragen. Zunächst liegen die Datenpunkte auf einer Geraden, weichen aber ab $c(\text{MV}^{2+}) \approx 5-10 \mu\text{M}$ von dem aus Gleichung (3.3) vorhergesagten idealen linearen Verlauf ab. Bei näherer Betrachtung der logarithmisch aufgetragenen Intensitäten als Funktion der Abklingzeit (links) erkennt man, dass kein linearer Zusammenhang existiert. Vielmehr sieht man, dass der Verlauf durch eine Überlagerung von zwei Prozessen beschrieben werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen Chelatisierungsmöglichkeiten des Tb^{3+} stellt sich daher die Frage, ob $\text{Tb}(\text{pda})^+$, $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ und $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ unterschiedlich effektiv oder sogar überhaupt nicht durch MV^{2+} gelöscht werden können. Wegen des dreifachen Überschusses an Ligand zum Tb^{3+} ist zu vermuten, dass auch wesentliche Anteile des zweifach koordinierten Komplexes vorliegen. Kann dieser durch MV^{2+} nicht gelöscht werden, zeigt aber trotzdem

Phosphoreszenz, so bliebe die Intensität zu hoch, was zu den oben beschriebenen Effekten führt.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurden mehrere wässrige Tb^{3+} / pda^{2-} -Lösungen bei unterschiedlichen Verhältnissen von Terbiumion zu Ligand angesetzt. Außerdem wurde der pH-Wert auf $\text{pH} = 8.00$ mit Tris-Puffer eingestellt, indem die wässrige Stammlösung mit $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris}) = 0.0067 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris-HCl}) = 0.0132 \text{ M}$ angesetzt wurde. Dies wurde getan, damit durch den fast neutralen pH-Wert vermieden wird, dass Tb^{3+} zusätzlich durch OH^- Ionen komplexiert wird. Abbildung 3.7 zeigt das aus den zeitaufgelösten Intensitätsverläufen ermittelte Stern-Volmer Diagramm für $c(\text{Tb}^{3+}) = 44 \mu\text{M}$ und $c(\text{pda}^{2-}) = 10 \mu\text{M}$ bei $T = 37.91 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch den großen Überschuss an pda^{2-} liegen hier nur einfach komplexierte $\text{Tb}(\text{pda})^+$ und nicht lumineszierende Tb^{3+} Ionen vor.

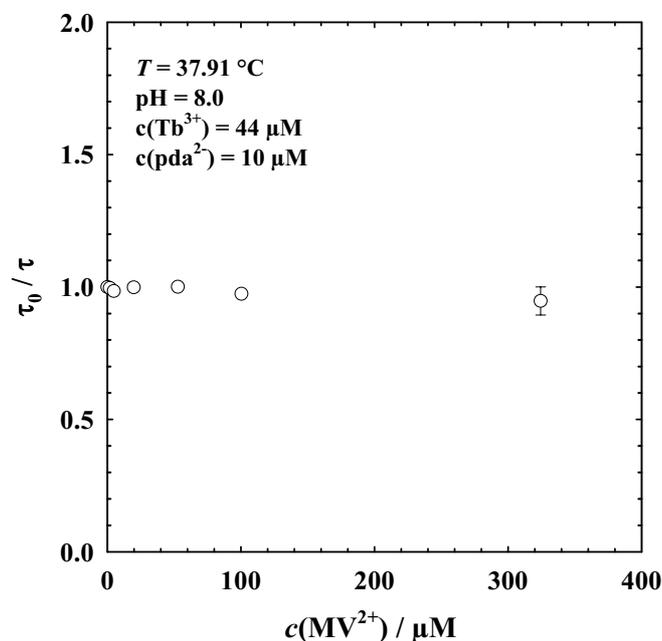


Abbildung 3.7: Stern-Volmer Diagramm für das wässrige System aus Tb^{3+} und pda^{2-} bei $T = 37.91 \text{ }^\circ\text{C}$ und durch Tris-Puffer eingestelltem $\text{pH} = 8.0$ ($c(\text{Tris}) = 0.0067 \text{ M}$, $c(\text{Tris-HCl}) = 0.0132 \text{ M}$). Die Konzentration an Tb^{3+} wurde auf $c(\text{Tb}^{3+}) = 44 \mu\text{M}$, die von pda^{2-} auf $c(\text{pda}^{2-}) = 10 \mu\text{M}$ eingestellt, damit nur $\text{Tb}(\text{pda})^+$ als Lumophor vorliegt (Tb^{3+} Ionen zeigen keine Lumineszenz). Man sieht, dass die natürliche Lebensdauer τ_0 durch den Quencher MV^{2+} nicht beeinflusst wird.

Wie leicht zu erkennen ist, hängt die Lebensdauer des $\text{Tb}(\text{pda})^+$ nicht von der Konzentration des Quenchers ab und bleibt für alle untersuchten Konzentrationen unverändert bei der natürlichen Lebensdauer τ_0 . Aufgrund der gleichen Ladung von Quencher und Lumophor findet höchstwahrscheinlich keine zur Übertragung eines Elektrons notwendige Orbitalüberlappung statt. Folglich erfolgt auch kein Ladungstransfer auf das Löschmolekül.

Die aus den zeitaufgelösten Intensitäten für die Mischung ohne MV^{2+} ermittelte Lebensdauer des $Tb(pda)^+$ Komplexes beträgt $\tau_{0, Tb(pda)^+} = 0.78$ ms.

Um das zweifach komplexierte $Tb(pda)_2^-$ zu untersuchen wurde ein Verhältnis von eins-zu-eins von $c(Tb^{3+})$ zu $c(pda^{2-})$ bei $T = 37.82$ °C und $pH = 8.0$ angesetzt. Dazu wurde die Konzentration von Tb^{3+} auf $c(Tb^{3+}) = 44$ μ M und von pda^{2-} auf $c(pda^{2-}) = 44$ μ M eingestellt. Bei diesem Verhältnis von Tb^{3+} -zu- pda^{2-} liegt wahrscheinlich eine dominierende Population an einfach und zweifach mit pda^{2-} chelatisiertem Tb^{3+} vor, wohingegen die Konzentration des dreifach chelatisierten Komplexes vernachlässigt werden kann. Dies hat zur Folge, dass im zeitaufgelösten Intensitätsabfall ein auf $Tb(pda)^+$ zurückzuführender Prozess zu erkennen ist. Die Lebensdauer dieses Komplex $Tb(pda)^+$ wurde schon oben bestimmt und liegt bei $\tau_{Tb(pda)^+} = 0.78$ ms. Ein zweiter auf das $Tb(pda)_2^-$ zurückzuführender Prozess ist bei größeren Lebensdauern zu beobachten. Aus diesem Grund muss der zeitaufgelöste Intensitätsabfall für beide Prozesse angepasst werden. Dazu eine zweifache Exponentialfunktion der Form $I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau_1) + B \cdot \exp(-t/\tau_2)$ verwendet⁷, deren Steigungen τ_1 und τ_2 die Lebensdauern des einfach und zweifach komplexierten Terbiums sind.

Abbildung 3.8 zeigt die aus den Steigungen dieser doppelten Exponentialfunktion erstellten Stern-Volmer Diagramme. Die Lebensdauern τ_1 und τ_2 wurden aus der doppelt exponentiellen Anpassung an die Daten der zeitaufgelösten Intensitäten für die Lösung ohne Quencher MV^{2+} ermittelt. Die natürliche Lebensdauer τ_1 des schnelleren Prozesses wurde zu $\tau_1 = 0.77$ ms ermittelt und die des langsameren Prozesses τ_2 zu $\tau_2 = 1.12$ ms.

⁷ Die Anpassung dieser Funktion an die Daten der halblogarithmischen zeitaufgelösten Phosphoreszenzintensitäten wird hier nicht gezeigt. Dies liegt daran, dass der Steigungsunterschied sehr gering ist und deshalb optisch nur schlecht zu erkennen ist.

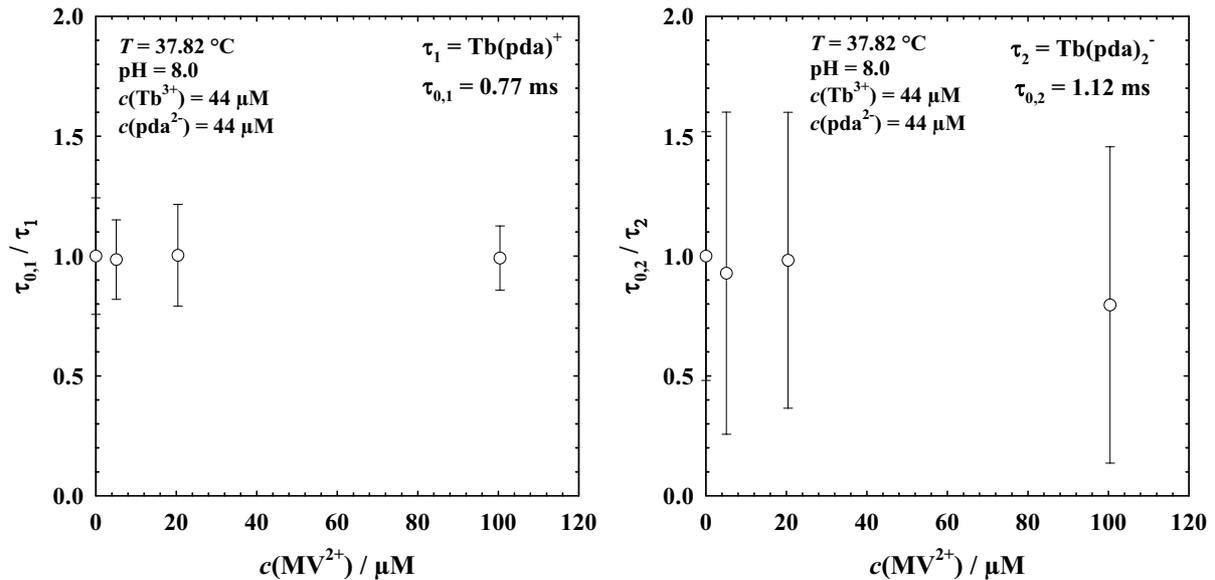


Abbildung 3.8: Stern-Volmer Diagramme der wässrigen Lösung Tb^{3+} und pda^{2-} bei unterschiedlichen $c(\text{MV})$, $T = 37.91 \text{ }^\circ\text{C}$ und durch Tris-Puffer eingestelltem $\text{pH} = 8.0$. Wie leicht zu erkennen ist, sind $\text{Tb}(\text{pda})^+$ und $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ in wässriger Lösung nicht durch MV^{2+} löschbar. Der große Fehler liegt an der Anpassung der zweifachen Exponentialfunktion.

Vergleicht man die natürliche Lebensdauer des schnellen Prozesses $\tau_1 = 0.77 \text{ ms}$ mit der oben bestimmten des $\text{Tb}(\text{pda})^+$ ($\tau_0 = 0.78 \text{ ms}$), so ist es möglich τ_1 dem $\text{Tb}(\text{pda})^+$ komplex zuzuordnen. Demzufolge muss die Lebensdauer des langsameren Prozesses dem $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ zugeordnet werden. Wie anhand von Abbildung 3.8 zu erkennen ist, ändern sich weder τ_1 , noch τ_2 als Funktion der Quencherkonzentration im Rahmen des Messfehlers, d.h. beide Lumophore sind in wässriger Lösung nicht durch den Quencher löschbar.

Zur Überprüfung des Quenchverhaltens bei einem molaren Verhältnis von $c(\text{Tb}^{3+})$ zu $c(\text{pda}^{2-})$ von eins-zu-drei ($T = 37.99 \text{ }^\circ\text{C}$) und eins-zu-zehn ($T = 37.88 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden die entsprechenden wässrigen Lösungen wie oben beschrieben bei einem pH -Wert von $\text{pH} = 8.0$ (Tris-Puffer) angesetzt. Geht man davon aus, dass bei einem Verhältnis von eins-zu-drei und eins-zu-zehn von Tb^{3+} -zu- pda^{2-} nur dreifach koordinierte Komplexe vorliegen, dann wird die Lebensdauer τ wieder aus einer einfach exponentiellen Anpassung an die Daten bestimmt. Abbildung 3.9 zeigt die beiden aus den zeitaufgelösten Intensitäten ermittelten Stern-Volmer Auftragungen. Links sind die Konzentrationen von Tb^{3+} und pda^{2-} $c(\text{Tb}^{3+}) = 40 \mu\text{M}$ und $c(\text{pda}^{2-}) = 120 \mu\text{M}$, rechts $c(\text{Tb}^{3+}) = 41 \mu\text{M}$ und $c(\text{pda}^{2-}) = 414 \mu\text{M}$ eingestellt. Wie leicht zu erkennen ist, weichen die Datenpunkte links ab einer Quencherkonzentration von $c(\text{MV}) = 50 \mu\text{M}$ und rechts ab $c(\text{MV}) = 120 \mu\text{M}$ vom idealen linearen Verlauf ab (Gleichung (3.3)).

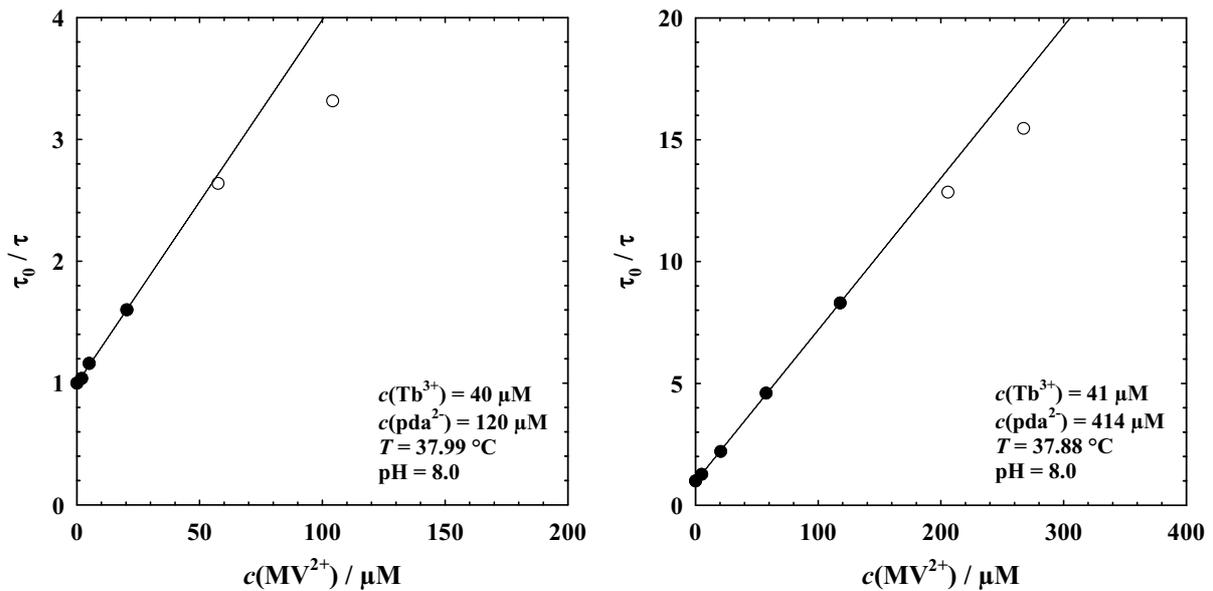


Abbildung 3.9: Stern-Volmer Auftragungen für zwei Lösungen von Tb^{3+} und pda^{2-} bei unterschiedlichem Verhältnis $c(\text{Tb}^{3+})$ zu $c(\text{pda}^{2-})$ bei $T = 37.99\text{ °C}$ bzw. $T = 37.88\text{ °C}$ und $\text{pH} = 8.0$ (Man beachte die unterschiedliche Skalierung). Links: Das Verhältnis von $c(\text{Tb}^{3+})$ zu $c(\text{pda}^{2-})$ ist eins-zu-drei ($c(\text{Tb}^{3+}) = 40\text{ }\mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 120\text{ }\mu\text{M}$). Die Datenpunkte weichen etwa bei $c(\text{MV}) = 50\text{ }\mu\text{M}$ vom idealen linearen Verlauf ab. Rechts: Das Verhältnis von $c(\text{Tb}^{3+})$ zu $c(\text{pda}^{2-})$ ist eins-zu-zehn ($c(\text{Tb}^{3+}) = 41\text{ }\mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 414\text{ }\mu\text{M}$). Die Datenpunkte weichen erst bei $c(\text{MV}) = 120\text{ }\mu\text{M}$ vom idealen linearen Verlauf ab.

Dieses Verhalten könnte daran liegen, dass in beiden Fällen nicht nur $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ sondern auch eine Population von $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ vorhanden ist. Wie oben gezeigt, ist dieser Komplex $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ nicht quencherbar. Dies bedeutet, dass die Intensität dieses Komplexes nur mit der natürlichen Lebensdauer abfällt, während die Phosphoreszenz des $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ gelöscht wird. Dies führt zu einer Abweichung in den Stern-Volmer Diagrammen bei höheren Konzentrationen an MV^{2+} . Das Verhältnis von Tb^{3+} zu pda^{2-} ist in dieser Lösung zudem identisch mit dem Verhältnis des System aus Abbildung 3.6. Hier liegt der Abknickpunkt vom idealen linearen Verlauf im Stern-Volmer Diagramm schon bei sehr geringen MV^{2+} Konzentrationen von $c(\text{MV}^{2+}) \approx 5\text{-}10\text{ }\mu\text{M}$. Dies liegt wahrscheinlich an dem höheren pH-Wert von $\text{pH} = 9.5$ im Gegensatz zu $\text{pH} = 8.0$. Durch diesen höheren pH-Wert wird das Terbium schlechter durch OH^- Ionen komplexiert. Somit ist das Terbium für die Liganden besser zugänglich. Im System mit zehnfachem Überschuss an Ligand macht sich die sehr geringe Population von $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ erst bei hohen Quencherkonzentrationen bemerkbar.

Diese Ergebnisse für das homogene wässrige System zeigen, dass die Löscheigenschaften des Lumophors stark von dem Überschuss an Liganden und dem pH-Wert abhängen. Tabelle 3.1 stellt die ermittelten Lebensdauern der Lumophore $\text{Tb}(\text{pda})^+$, $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ und $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$

zusammen. Die Lebensdauer von Tb(pda)_3^{3-} wurde dabei aus der halblogarithmischen Auftragung der Lumineszenzintensitäten als Funktion der Abklingzeit bestimmt. Analog wurde auch die natürliche Lebensdauer für $c(\text{Tb}^{3+}) = 5 \mu\text{M}$ und $c(\text{pda}^{2-}) = 15 \mu\text{M}$ bei $\text{pH} = 9.5$ und $c(\text{Tb}^{3+}) = 40 \mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 120 \mu\text{M}$ bei $\text{pH} = 8.0$ verfahren. In den letzten beiden Fällen ist die natürliche Lebensdauer jedoch eine Überlagerung aus τ_0 des zweifach und des dreifach koordinierten Komplexes.

Tabelle 3.1: Natürliche Lebensdauern von Tb(pda)^+ , Tb(pda)_2^- und Tb(pda)_3^{3-}

| pH | $c(\text{Tb}^{3+}) :$ | $\tau_0(\text{Tb(pda)}^+)$ | $\tau_0(\text{Tb(pda)}_2^-)$ | $\tau_0(\text{Tb(pda)}_3^{3-})$ | $\bar{\tau}_0 / \text{ms}$ |
|-----|-----------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| | $c(\text{pda}^{2-})$ | / ms | / ms | / ms | |
| 8.0 | 5 : 1 | 0.78 | - | - | - |
| 8.0 | 1 : 1 | 0.77 | 1.12 | - | - |
| 8.0 | 1 : 3 | - | - | - | 1.55 |
| 8.0 | 1 : 10 | - | - | 2.10 ^a | - |
| 9.5 | 1 : 3 | - | - | - | 1.30 |

^aQuenchbar in homogenem Medium

Tabelle 3.1 verdeutlicht, dass bei Erhöhung der Chelatisierungszahl des Terbiumzentralatoms die Lebensdauer des Komplexes in wässriger Lösung ansteigt. Weiterhin wird klar, dass nur der dreifach koordinierte Komplex Tb(pda)_3^{3-} in homogenem Medium effizient quenchbar ist. Im Anhang sind in Tabelle 8.6 zudem die Zusammensetzungen der wässrigen Lösungen zusammengefasst.

3.2.2. Löschung von Tb(pda)_3^{3-} in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen

Wasser-in-Öl Mikroemulsionen weisen im Gegensatz zu mikroskopisch homogenen Systemen stark begrenzte Reaktionsräume auf. So variiert der Radius dieser Mikroemulsionströpfchen bei nichtionischen Tensiden je nach Zusammensetzung und Temperatur zwischen $r_0 \approx 5 \text{ nm}$ und $r_0 \approx 30 \text{ nm}$. Da gelöster Lumophor und gelöster Quencher somit in einem sehr begrenzten Raum vorliegen, kann man annehmen, dass entweder sofort eine Orbitalüberlappung stattfindet oder die Diffusionszeit zueinander extrem kurz ist. Dadurch geht die Löschkonstante k_q , die die Löschung in homogener Phase beschreibt, in die Löschkonstante des intra-mizellaren Quenchens k_{qm} über. Dieses intra-mizellare Quenchen verläuft deutlich schneller als der Quenchprozess in homogener Lösung.

Einfluss der Ligandkonzentration und des pH-Werts auf das Quenchverhalten

Der Einfluss der Chelatisierungszahl und des pH-Werts auf das dynamische Lösungsverhalten des „eigentlichen“ Lumophors Tb^{3+} muss ebenso wie in homogener Lösung in den Wasser-in-Öl Mikroemulsionen untersucht werden. Auch hier wird, nachdem das sehr schnelle intra-mizellare Quenchen und ein gegebenenfalls vorhandener schneller intra-Clusteraustauschprozess abgeklungen sind, bei halblogarithmischer Auftragung der Intensität als Funktion der Abklingzeit ein linearer Zusammenhang erwartet. Gleichung (3.12) bzw. (3.9) beschreiben den Verlauf der Gerade. Die negative Steigung der Geraden

$$\frac{1}{\tau} = A_2 = k_0 + k_{\text{Ex}} \cdot c_q \quad (3.13)$$

stellt dabei einen Zusammenhang zwischen Steigung und der reziproken natürlichen Lebensdauer $k_0 = 1 / \tau_0$ sowie der Quencherkonzentration c_q und der Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} her. Zur Überprüfung, ob $Tb(pda)^+$, $Tb(pda)_2^-$ bzw. $Tb(pda)_3^{3-}$ in Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen löslich sind, wurden Tröpfchenmikroemulsionen mit verschiedenen Konzentrationen an Lumophor, Ligand und Löschmolekül sowie verschiedenen pH-Werten untersucht.

In Abbildung 3.10 sind exemplarisch die normierten halblogarithmisch aufgetragenen Intensitäten als Funktion der Abklingzeit sowie deren resultierende Steigungen als Funktion der Quencherkonzentration für das System $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$ bei einem Tensid zu (Tensid-plus-Öl) Massenbruch von $\gamma_b = 0.05$, einem Wassermassenbruch von $w_A = 0.05$ und einer Temperatur von $T = 40.26 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Bei dieser Zusammensetzung und Temperatur liegen mit Wasser geschwollene Mizellen im System vor [4,84,105,106].

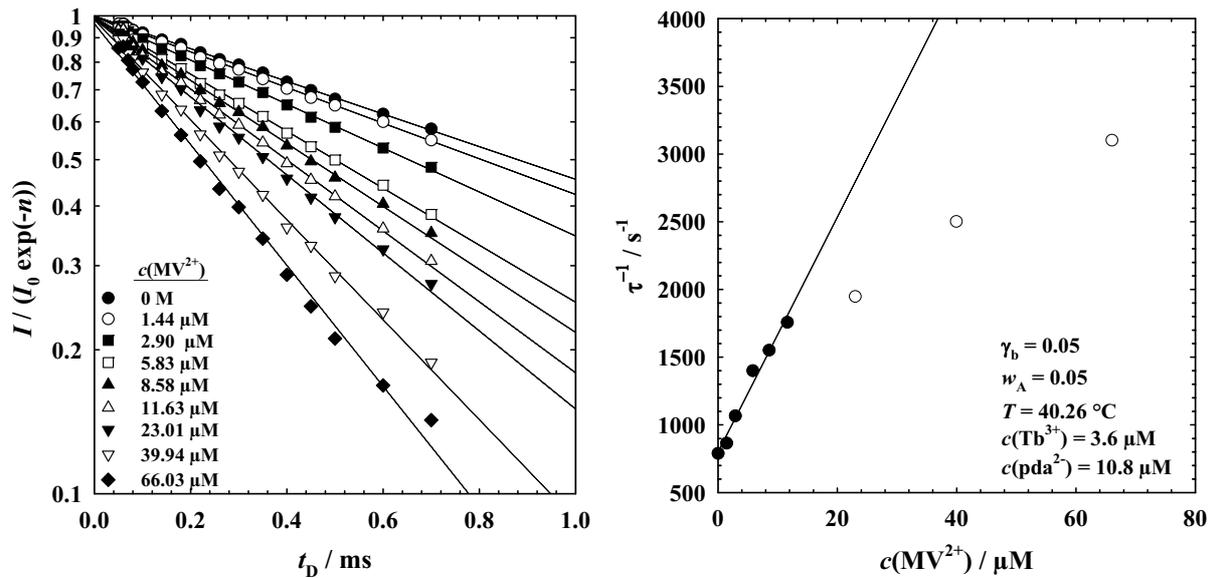


Abbildung 3.10: Links: Halblogarithmisch aufgetragene normierte Intensitäten als Funktion der Abklingzeit t_D für verschiedene Quencherkonzentrationen des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.05$ und $T = 40.26 \text{ }^\circ\text{C}$. Man erkennt, dass der Verlauf der Datenpunkte bei hohen Konzentrationen nicht mehr eindeutig linear ist. Rechts: Steigung des Intensitätsabfalls als Funktion der Quencherkonzentration. Man sieht, dass die Datenpunkte ab $c(\text{MV}) \approx 10 \mu\text{M}$ von ihrem durch Gleichung (3.13) beschriebenen linearen Verlauf abweichen.

Die Konzentrationen bezogen auf das gesamte Volumen der Lösung sind für Tb^{3+} auf $c(\text{Tb}^{3+}) = 3.8 \mu\text{M}$ und für pda^{2-} auf $c(\text{pda}^{2-}) = 10.8 \mu\text{M}$ eingestellt. pda^{2-} liegt also in dreifachen Überschuss zu Tb^{3+} vor. Da sich die Konzentration der Tröpfchen in diesem System auf $c_M = 109 \mu\text{M}$ ergibt, ist nur jedes dreißigste Tröpfchen mit Lumophor besetzt. Der pH-Wert wurde mittels eines Tris-Puffers auf $\text{pH} = 9.5$ eingestellt. Abbildung 3.10 links zeigt die halblogarithmisch aufgetragenen normierten Intensitäten als Funktion der Abklingzeit t_D . Wie man erkennt, fallen die Intensitäten in dieser Auftragung linear mit t_D ab. Die Steigung der Geraden ergibt für das System ohne Quencherkonzentration τ_0 zu $\tau_0 = 1.27 \text{ ms}$. Anhand von Gleichung (3.13) wird $1 / \tau$ im rechten Diagramm als Funktion der MV^{2+} Konzentration aufgetragen, was im idealen Fall einen linearen Verlauf mit der Steigung k_{EX} ergibt. Man erkennt jedoch, dass die Datenpunkte ab einer Konzentration von etwa $c(\text{MV}) \approx 10\text{-}20 \mu\text{M}$ vom idealen Verlauf abweichen. $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ und $\text{Tb}(\text{pda})^+$ können in homogener Lösung (vergleiche Kapitel 3.2.1) durch den Quencher Methylviologen nicht gelöscht werden. Daher ist zu vermuten, dass die Abweichung vom idealen Verlauf auch in den Wasser-in-Öl Mikroemulsionen durch die unzureichende Komplexierung des Tb^{3+} zustande kommt. Ein genauerer Blick auf die dargestellten normierten Intensitäten als Funktion der Abklingzeit t_D

macht deutlich, dass die Intensitäten bei langen Abklingzeiten dem linearen Verlauf nicht folgen.

Zur Überprüfung dieser Vermutung wurde das Verhältnis von Tb^{3+} zu pda^{2-} auf fünf-zu-eins eingestellt, so dass Terbium im Überschuss vorliegt und damit die Population an einfach komplexiertem $\text{Tb}(\text{pda})^+$ dominierend ist. Die Gesamtkonzentration an Tb^{3+} ergibt sich zu $c(\text{Tb}^{3+}) = 6.44 \mu\text{M}$ und die der Ligandenkonzentration zu $c(\text{pda}^{2-}) = 1.43 \mu\text{M}$. Die Zusammensetzung der Mikroemulsion wurde auf $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.085$ bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 8.0$ (Tris-Puffer) und $T = 37.82 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Auch bei dieser Zusammensetzung und Temperatur liegen in dieser $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ Mikroemulsion Wassertröpfchen in Öl vor [4,84,105,106]. Aus den Messungen der Lumineszenzintensitäten als Funktion der Abklingzeit wurden die zu den Quencherkonzentrationen zugehörigen Steigungen $1/\tau$ bestimmt und als Funktion von $c(\text{MV}^{2+})$ in Abbildung 3.11 aufgetragen.

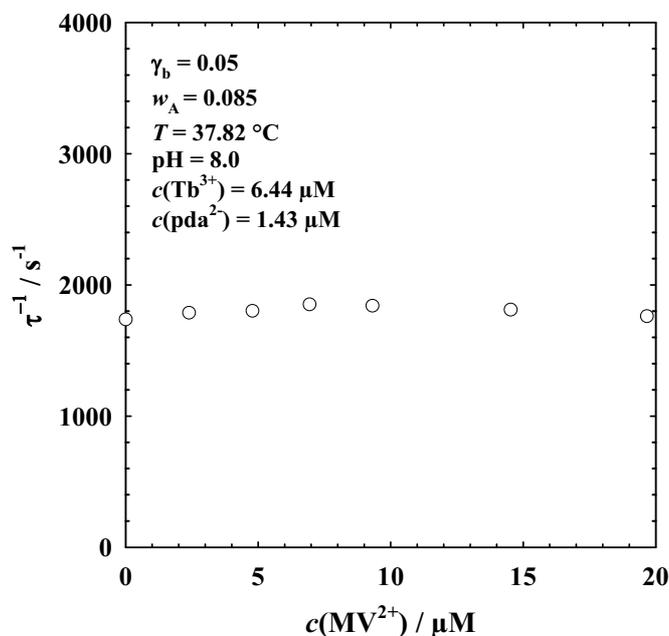


Abbildung 3.11: Auftragung der aus den halblogarithmisch aufgetragenen zeitaufgelösten Lumineszenzintensitäten bestimmten Steigungen $1/\tau$ als Funktion von $c(\text{MV})$ im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.085$, $\text{pH} = 8.0$ und $T = 37.82 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei dieser Zusammensetzung und Temperatur liegen Wassertröpfchen in Öl vor. Tb^{3+} liegt gegenüber pda^{2-} im Überschuss vor ($c(\text{Tb}^{3+}) = 6.44 \mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 1.43 \mu\text{M}$). Wie man erkennt, löscht der Quencher das vorhandene lumineszierende $\text{Tb}(\text{pda})^+$ nicht. Die natürliche Lebensdauer beträgt $\tau_0 = 0.57 \text{ ms}$.

Man sieht, dass $1/\tau$ keine Abhängigkeit von der Quencherkonzentrationen zeigt. Das bedeutet, dass das phosphoreszierende $\text{Tb}(\text{pda})^+$ auch in Wasser geschwollenen Mizellen nicht durch Methylviologen quenchbar ist. Die Ursache ist wie im Falle der homogenen Lösung wahrscheinlich in der positiven Ladung des Lumophors und des MV zu suchen,

weswegen keine zur Energieübertragung nötige Orbitalüberlappung ausgebildet werden kann. Die natürliche Lebensdauer des Phosphorophors wurde auf $\tau_0 = 0.57$ ms bestimmt.

Zur Untersuchung von zweifach koordiniertem Tb^{3+} wird ein Verhältnis von Tb^{3+} zu pda^{2-} von eins-zu-eins im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ eingestellt. Bei diesem Verhältnis ist die Population von $\text{Tb}(\text{pda})^+$ und $\text{Tb}(\text{pda}_2)^-$ dominierend, wohingegen die Population von $\text{Tb}(\text{pda}_3)^{3-}$ wahrscheinlich vernachlässigt werden kann. Die Konzentration an Tb^{3+} bezogen auf das gesamte Volumen der Lösung beträgt $c(\text{Tb}^{3+}) = 6.20 \mu\text{M}$, die von pda^{2-} $c(\text{pda}^{2-}) = 6.21 \mu\text{M}$. Die Zusammensetzung der Wasser-in-Öl Mikroemulsion ist $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.085$. Der pH-Wert ist $\text{pH} = 8.0$ (Tris-Puffer) und die Temperatur $T = 37.91$ °C. Hier liegen Wassertröpfchen in Öl vor. Die Phosphoreszenzintensitäten wurden über einen sehr langen Abklingzeitbereich von $t_D = 0$ bis $t_D = 3$ ms bestimmt und anschließend als Funktion der Abklingzeit t_D aufgetragen⁸. Wie in homogener Lösung ist eine zweifache exponentielle Funktion der Form $I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau_1) + B \cdot \exp(-t/\tau_2)$ geeignet den Intensitätsverlauf zu beschreiben. Beide Steigungen $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ wurden bestimmt und anschließend in Abbildung 3.12 (links bzw. rechts) als Funktion der Quencherkonzentration aufgetragen.

⁸ Die Anpassung dieser Funktion an die Daten der halblogarithmischen zeitaufgelösten Phosphoreszenzintensitäten wird hier nicht gezeigt. Dies liegt daran, dass der Steigungsunterschied sehr gering und deshalb optisch nur schlecht zu erkennen ist.

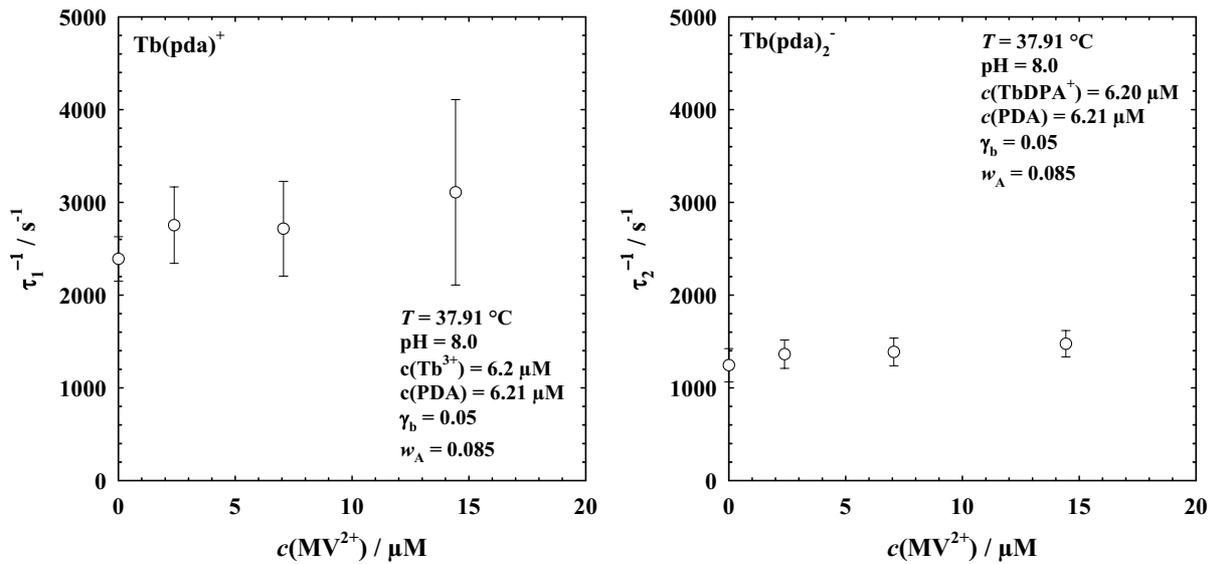


Abbildung 3.12: Auftragungen von $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ als Funktion der Quencherkonzentration im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.085$, $\text{pH} = 8.0$ und $T = 37.91 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Steigungen wurden durch eine zweifach exponentielle Anpassung an die Phosphoreszenzintensitäten der Form $I(t) = A \cdot \exp(-t/\tau_1) + B \cdot \exp(-t/\tau_2)$ ermittelt. Links ist die Steigung des schnelleren auf $\text{Tb}(\text{pda})^+$ zurückzuführenden Prozesses, rechts die Steigung des langsameren auf $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ zurückzuführenden Prozesses zu sehen. Beide Lumophore sind also nicht durch den Quencher MV^{2+} löslichbar.

Der im linken Diagramm dargestellte schnellere Prozess wird nicht durch den Quencher MV^{2+} gelöscht, da die Steigung $1/\tau_1$ im Rahmen des Messfehlers als Funktion der MV^{2+} Konzentration konstant ist. Die zu $\tau_0 = 0.41 \text{ ms}$ bestimmte natürliche Lebensdauer ist derjenigen aus dem molaren Verhältnis von Tb^{3+} -zu- pda^{2-} von 4.5-zu-1 ermittelten sehr ähnlich ($\tau_0 = 0.57 \text{ ms}$), weshalb dieser Prozess dem einfach komplexierten Lumophor $\text{Tb}(\text{pda})^+$ zugeordnet werden kann. Im rechten Diagramm ist die Steigung $1/\tau_2$ als Funktion der Konzentration an Methylviologen dargestellt. Man erkennt, dass die ermittelten Datenpunkte im Rahmen des Messfehlers keine Abhängigkeit von der Quencherkonzentration aufweisen. Dieser langsamere Prozess wird dem zweifach koordiniertem $\text{Tb}(\text{pda})_2^+$ zugeordnet. Die Lebensdauer des $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ wurde auf $\tau_0 = 0.80 \text{ ms}$ bestimmt.

Das Löscherhalten des Lumophors $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ mit MV konnte durch ein hohes Verhältnis von Tb^{3+} zu pda^{2-} untersucht werden. Abbildung 3.13 zeigt exemplarisch die aus den Intensitäten als Funktion der Abklingzeit ermittelten Steigungen $1/\tau$ als Funktion der Gesamtquencherkonzentration im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ für $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.05$, $\text{pH} = 8.0$ (Tris-Puffer) und $T = 40.34 \text{ }^\circ\text{C}$. In dieser Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsion ist

die gesamte Konzentration an Tb^{3+} $c(\text{Tb}^{3+}) = 3.61 \mu\text{M}$ und an pda^{2-} $c(\text{pda}^{2-}) = 36.10 \mu\text{M}$. Durch das hohe Verhältnis von Zentralatom und Ligand dominiert im Gleichgewicht aus Abbildung 3.4 der dreifach koordinierte Komplex $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$.

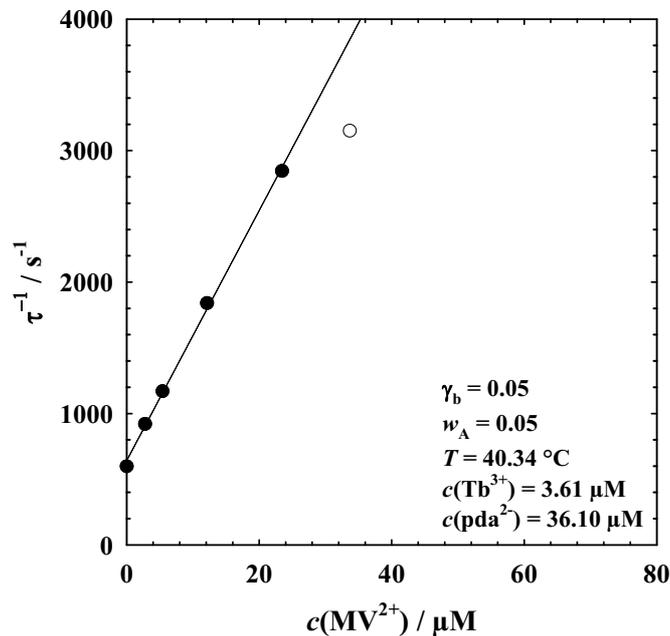


Abbildung 3.13: Auftragung der aus den halblogarithmisch aufgetragenen Lumineszenzintensitäten als Funktion der Abklingzeit bestimmten Steigungen $1/\tau$ als Funktion von $c(\text{MV})$ im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$, $w_A = 0.05$, $\text{pH} = 8.0$ und $T = 40.34 \text{ }^\circ\text{C}$. Tb^{3+} liegt gegenüber pda^{2-} im Überschuss vor ($c(\text{Tb}^{3+}) = 3.61 \mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 36.10 \mu\text{M}$). Die natürliche Lebensdauer beträgt $\tau_0 = 1.67 \text{ ms}$. Wie man erkennt, beschreiben die reziproken Lebensdauern in Abhängigkeit von $c(\text{MV}^{2+})$ auch bei höheren Konzentrationen von MV^{2+} noch einen linearen Zusammenhang.

Die reziproken Lebensdauern $1/\tau$ zeigen hier auch bei höheren Werten von $c(\text{MV}^{2+})$ einen linearen Zusammenhang mit der Konzentration von MV^{2+} . Daraus lässt sich schließen, dass nur die Phosphoreszenz von $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ löschar ist. Die natürliche Lebensdauer beträgt $\tau_0 = 1.67 \text{ ms}$. Bei hohen Konzentrationen an $c(\text{MV}^{2+})$ nimmt im experimentellen Messfenster die Population von lumineszierendem $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ gegenüber der von $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ zu. Das $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ kann nicht strahlungslos durch einen Quencher in den Grundzustand übergehen. Dadurch erhält man ab $c(\text{MV}^{2+}) > 30 \mu\text{M}$ Abweichungen vom linearen idealen Verlauf.

Tabelle 3.2 stellt nochmals alle beobachteten natürlichen Lebensdauern für das homogene System im Vergleich zur Wasser-in-Öl Mikroemulsion zusammen. Im Anhang sind zudem in Tabelle 8.7 die Zusammensetzungen der wässrigen Phasen für die untersuchten Wasser-in-Öl Mikroemulsionen zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Vergleich der natürlichen Lebensdauern der verschiedenen Phosphorophore in H₂O und in H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅

| System | τ_0 (Tb(pda) ⁺) / ms | τ_0 (Tb(pda) ₂ ⁻) / ms | τ_0 (Tb(pda) ₃ ³⁺) / ms |
|---|---------------------------------------|--|---|
| H ₂ O | 0.775 | 1.12 | 2.10 |
| H ₂ O – <i>n</i> -Oktan – C ₁₂ E ₅ | 0.49 | 0.80 | 1.67 |

Unterschiedliche Quenchprozesse in Mikroemulsionen nahe der Phaseninversionstemperatur

In dem vorliegenden Abschnitt soll eine weitere Besonderheit der Austauschkinetik der untersuchten Mikroemulsionen vorgestellt werden. In Systemen nahe der Phaseninversionstemperatur besitzen die Wasser geschwollenen Mizellen die Neigung sich zusammenzulagern. Fährt das System weiter an die Phaseninversionstemperatur heran, dann gehen die Tröpfchenagglomerate in kontinuierliche Netzwerke über. Wie in Abschnitt 3.1 schon eingehend erläutert, weisen Lumophore, die in zu Clustern zusammengelagerten geschwollenen Mizellen vorliegen, Quenchprozesse auf drei verschiedenen Zeitskalen auf. Dies sind das sehr schnelle intra-mizellare (k_{qm}), gefolgt vom immer noch schnellen intra-Clusterquenching (k_{cq}) dem sich der langsamere Prozess des inter-Clusterquenchings (k_{cc}) anschließt.

Um diesen intra-Cluster Prozess zu untersuchen wurde exemplarisch eine Wasser-in-Öl Mikroemulsion untersucht, die sich nahe der Phaseninversionstemperatur befindet. Abbildung 3.14 zeigt die logarithmierten normierten Intensitäten als Funktion der Abklingzeit t_D einer H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅ Wasser-Tröpfchenmikroemulsion bei $\gamma_b = 0.04$, $w_A = 0.0583$ und $T = 37.78$ °C. Das Verhältnis von Tb³⁺-zu-pda²⁻ ist hier eins-zu-zehn ($c(\text{Tb}^{3+}) = 4.17$ μM und $c(\text{pda}^{2-}) = 41.70$ μM).

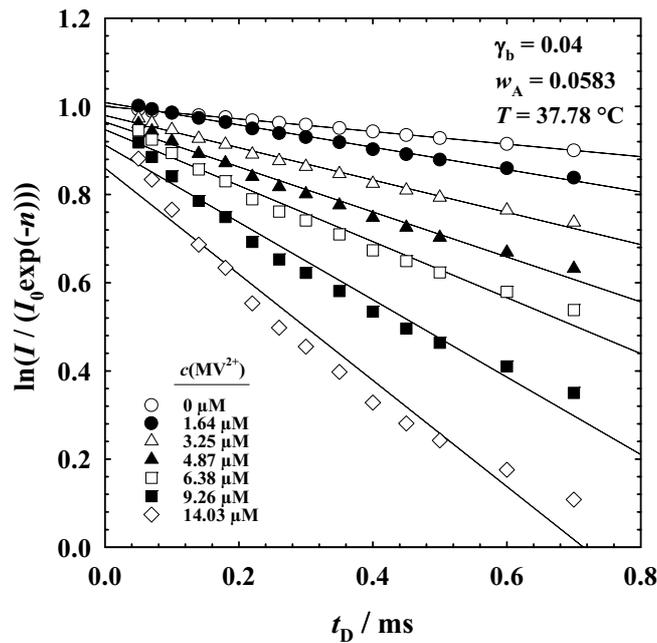


Abbildung 3.14: Logarithmierte normierte Phosphoreszenzintensitäten aufgetragen als Funktion der Abklingzeit bei verschiedenen Quencherkonzentrationen für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.04$, $w_A = 0.0583$ und $T = 37.78$. In dieser Wassertröpfchen Mikroemulsion ist $c(\text{Tb}^{3+}) = 4.17 \mu\text{M}$, $c(\text{pda}^{2-}) = 41.70 \mu\text{M}$ und $\text{pH} = 8.0$ (Tris-Puffer). Bei kurzen Abklingzeiten überlagert ein schneller Prozess den exponentiellen Abfall, wodurch die Anpassung mit einer einfachen exponentiellen Funktion nicht möglich ist.

Wie man sieht, ist der Intensitätsabfall als Funktion der Abklingzeit eine Kombination von zwei Prozessen. Bei geringen Quencherkonzentrationen dominiert ein Prozess den Intensitätsabfall. Bei höheren Konzentrationen an MV^{2+} erkennt man einen weiteren schnelleren Prozess bei kurzen Zeiten t_D . Dieser klingt schnell ab und man beobachtet anschließend nur noch den langsameren Prozess. Diese beiden Prozesse können nicht durch eine unterschiedliche Lebensdauer τ von verschieden koordiniertem Tb^{3+} erklärt werden, da das Verhältnis an Tb^{3+} -zu- pda^{2-} so eingestellt wurde, dass die Population an $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ dominiert. Man kann hingegen annehmen, dass der schnellere Prozess durch das intra-Cluster Quenching verursacht wird. Wie weiter oben schon beschrieben beobachteten *Almgrem et al.* einen Austausch von Tröpfchen innerhalb eines Clusters im Mikrosekundenbereich [25,35,36]. *Mays et al.* erweiterten dieses Modell um den inter-Cluster Austausch [26,91,100]. Gleichung (3.11) in Abschnitt 3.1 beschreibt dieses Verhalten. Da das intra-mizellare Quenchen sehr schnell ist ($t_D < 500 \text{ ns}$) und demnach bereits abgeklungen ist wenn der intra-Cluster und der inter-Cluster Prozess beobachtet werden, vereinfacht sich Gleichung (3.11) zu

$$\ln \frac{I(t)}{I_0} = (n_c - n) [\exp(-k_{cq}t) - 1] - (k_0 + k_{cc}c_q)t - n. \quad (3.14)$$

Die Anpassung der experimentell ermittelten zeitaufgelösten Abklingraten der Intensität mittels Gleichung (3.14) ist in Abbildung 3.15 gezeigt. Die zeitaufgelösten logarithmierten Intensitätsverläufe lassen sich mit dieser Gleichung für jede Quencherkonzentration gut beschreiben.

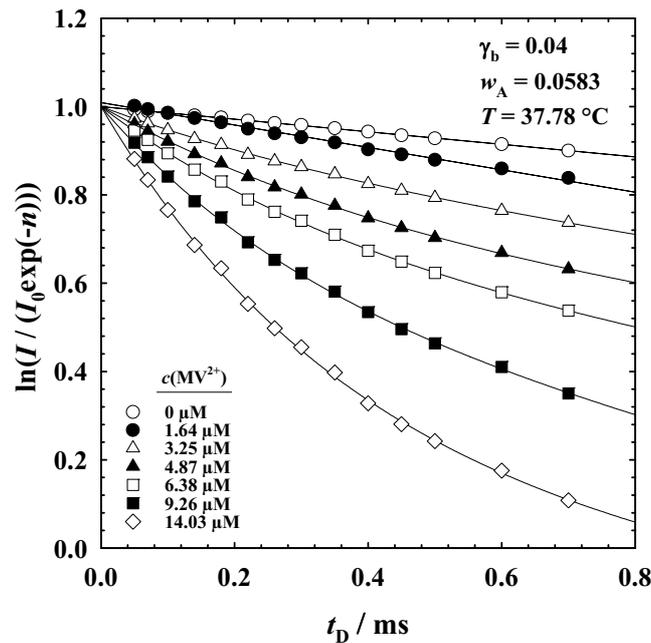


Abbildung 3.15: Logarithmierte Phosphoreszenzintensitäten aufgetragen als Funktion der Abklingzeit bei verschiedenen Quencherkonzentrationen für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.04$, $w_A = 0.0583$, $\text{pH} = 8.0$ und $T = 37.78$. Abbildung 3.15 ist analog zu Abbildung 3.14 mit der Ausnahme, dass die zeitaufgelösten logarithmierten Intensitätsverläufe mit der Gleichung (3.14) angepasst wurden. Diese Gleichung beschreibt den experimentell beobachtbaren Verlauf besser als eine lineare Anpassung.

Jedoch entsteht bei dieser Anpassungsmethode ein relativ großer Fehler in der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten. Die Überlagerung der exponentiellen und der linearen Funktion erzeugt eine große Unsicherheit in der Anpassung. Außerdem ist die Amplitude des ersten schnellen Prozesses oft nur mit einem großen Fehler zu ermitteln, da dieser Prozess schon weitgehend außerhalb des experimentellen Messfensters liegt. Dies kompliziert die Anpassung des schnellen Prozesses erheblich. In keinem der untersuchten Mikroemulsionssysteme wurde deshalb die von der Quencherkonzentration unabhängige intra-Cluster-Quenchkonstante k_{cq} ermittelt. Jedoch liegt die Geschwindigkeit dieses

Prozesses eindeutig im Bereich weit unter $k_{cq} < 100 \mu\text{s}$. Dies bestätigt die Ergebnisse von *Almgren et al.*.

Auswerteverfahren der aus Mikroemulsionen aufgenommenen Phosphoreszenz-Intensitäten als Funktion der Abklingzeit

Die in Kapitel 3.2 beschriebenen Eigenschaften des in dieser Arbeit eingesetzten SONDENSYSTEMS wurden bei den Untersuchungen der Austauschkinetik der W/O-Mikroemulsionssysteme berücksichtigt.

Liegen Wasser geschwollenen Mizellen vor, die keine Cluster bilden, so wurden die Intensitäten logarithmisch als Funktion der Abklingzeit aufgetragen und deren Steigung $1/\tau$ ermittelt. Die Anpassung der Intensitäten als Funktion der Abklingzeit für Wasser-in-Öl Mikroemulsionen, die nahe der Phaseninversionstemperatur liegen und somit intra-Cluster-Quenching Prozesse aufweisen, wurde bei langen Abklingzeiten durchgeführt. Hier besitzt der erste Prozess keinen Einfluss mehr auf das Intensitätssignal. Dieser Zeitpunkt konnte allerdings nicht einheitlich gewählt werden, da die Abklingzeit des intra-Cluster Prozesses je nach Quencherkonzentration, Tröpfchenkonzentration und Tröpfchengröße variierte.

In beiden Fällen wurde die Steigungen $1/\tau$ als Funktion der Konzentration an MV^{2+} aufgetragen. Die linearen Anpassungen für die Steigungen $1/\tau$ als Funktion der Quencherkonzentration wurden so gewählt, dass die Datenpunkte nicht von einer idealen Geraden abweichen.

Die Experimente wurden teilweise bei einem Tb^{3+} -zu- pda^{2-} Verhältnis von eins-zu-drei bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 9.5$ sowie einem Verhältnis von eins-zu-zehn bei $\text{pH} = 8.0$ durchgeführt. Zur Einstellung des pH-Werts wurde Tris/Tris-HCl Puffer (Trishydroxymethylaminomethan und das entsprechende Hydrochlorid) verwendet. Die Konzentration an Tb^{3+} bezogen auf die wässrige Phase wurde konstant auf $c(Tb^{3+}) = 100 \mu\text{M}$ justiert und die Ligandkonzentration anhand dieser eingestellt. Dabei wurde zur Vermeidung von doppelt mit Lumophor oder Quenchern besetzten Tröpfchen darauf geachtet, dass die Konzentration an Tb^{3+} und MV^{2+} um mindestens den Faktor drei kleiner als die Tröpfchenkonzentration ist ($c(Tb^{3+})$ bzw. $c(MV^{2+}) \ll c(M)$).

Um zu zeigen, dass sich die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs k_{Ex} nicht verändert, wenn bei unterschiedlichem pH-Wert und anderem Verhältnis an Tb^{3+} und pda^{2-} gearbeitet wird, wurde die Wasser-in-Öl Mikroemulsion $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$ mit der Zusammensetzung $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.05$ zweimal untersucht. Im ersten Falle lag ein Tb^{3+} -zu- pda^{2-} Verhältnis von eins-zu-drei bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 9.5$ und im zweiten Fall ein

Tb^{3+} -zu- pda^{2-} Verhältnis von eins-zu-zehn bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 8.0$ vor. Obwohl sich für bei Einstellungen des Sondensystems in der Wasser-in-Öl Mikroemulsion unterschiedliche Abknickpunkte bei Auftragung der Steigungen $1/\tau$ als Funktion der von $c(\text{MV}^{2+})$ ergeben, sind die daraus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Austausch k_{Ex} im Rahmen des Messfehlers identisch.

Tabelle 8.8 im Anhang gibt die Zusammensetzung der wässrigen Phase für alle untersuchten Mikroemulsionssysteme an.

3.3. Die Austauschgeschwindigkeit von $\text{H}_2\text{O} - \text{Öl} - \text{C}_i\text{E}_j$

In diesem Kapitel wird die Austauschkinetik der Wasser-in-Öl Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ eingehend untersucht. Dazu wird zunächst das Phasenverhalten in Abschnitt 3.3.1 in Form von $T-w_A$ -Schnitten durch das Phasenprisma analysiert. Dies ist nötig, da nur bei bekanntem Phasenverhalten Rückschlüsse auf die Mikrostruktur gezogen werden können und damit der Existenzbereich von Wassertröpfchen in Öl ermittelt werden kann. Anschließend wird in Abschnitt 3.3.2 anhand der Erkenntnisse des komplexen Phasenverhaltens die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} als Funktion der Tröpfchengröße, der Tröpfchenkonzentration und der Temperatur untersucht. Dem schließt sich eine Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit von zwei anderen Wasser-in-Öl Mikroemulsionssystemen an.

3.3.1. Phasenverhalten zur Untersuchung der Mikrostruktur im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$

Zur Untersuchung von Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen eignen sich bei ternären und pseudo-ternären Systemen Schnitte durch das Phasenprisma als Funktion des Wassermassenbruchs w_A und der Temperatur (siehe auch Kapitel 2.1 und Kapitel 2.2). Abbildung 3.16 zeigt links drei solche aus [85] entnommene Phasendiagramme für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei einem Tensid zu (Tensid-plus-Öl) Massenbruch von $\gamma_b = 0.03, 0.05$ und 0.08 .

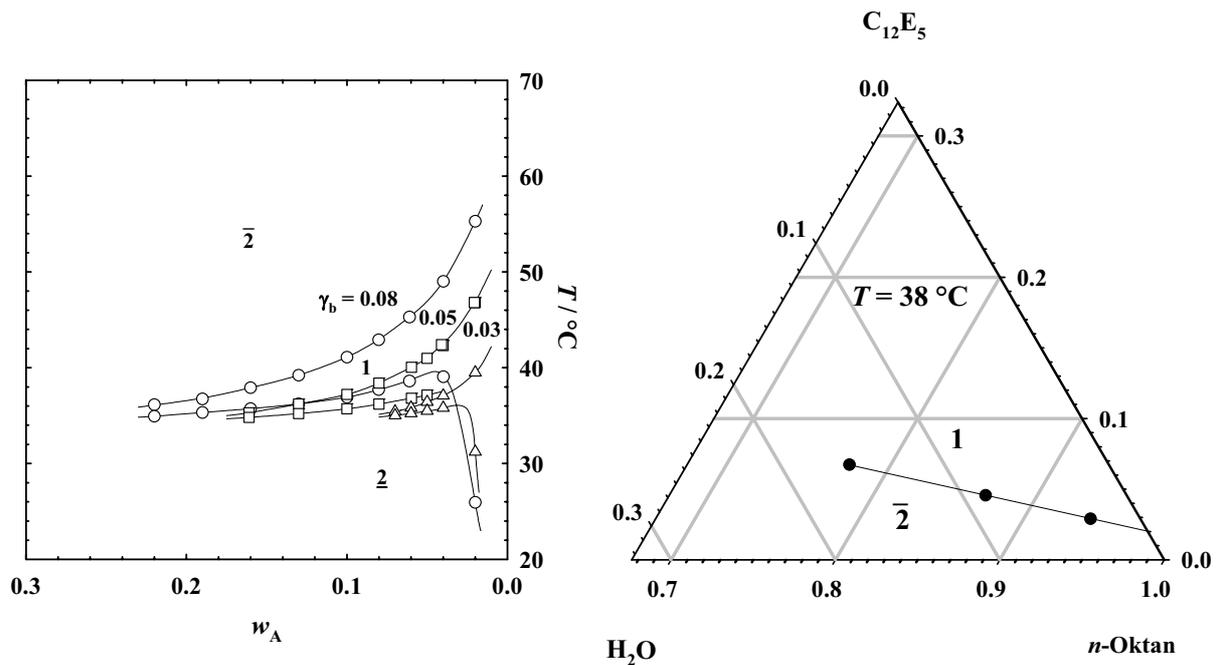


Abbildung 3.16: Phasendiagramme für das System H₂O – n-Oktan – C₁₂E₅. Rechts: T - w_A Schnitte durch das Phasenprisma bei $\gamma_b = 0.03$, 0.05 und 0.08 . Man erkennt, dass sich die obere Phasengrenze, die *water emulsification failure boundary* (*wefb*), mit sinkendem γ_b zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dabei wird die Ausdehnung des Einphasengebiets kleiner. An den oberen Phasengrenzen liegen Wassertröpfchen in Öl vor (entnommen aus [85]). Links: Gerade Binodale im Gibb'schen Phasentetraeder bei $T = 38$ °C. An ihr ist das Verhältnis von Tensid zu Wasser konstant. Die Tröpfchen variieren an dieser Phasengrenze nur in ihrer Konzentration, nicht aber in ihrer Größe (entnommen aus [85]).

Man erkennt, dass sich bei sinkendem γ_b die obere Phasengrenze zu tieferen Temperaturen verschiebt und gleichzeitig die Ausdehnung des Einphasenkanals abnimmt. Bei hohen Temperaturen liegt ein Zweiphasengebiet $\bar{2}$ vor, bei dem eine Mikroemulsionsphase aus Wasser geschwollenen Mizellen in Öl mit einer Wasserexzessphase im Gleichgewicht vorliegt. Erniedrigt man die Temperatur, so schwellen die Tröpfchen durch Wasseraufnahme immer weiter an und die Wasserexzessphase wird kleiner. An der oberen Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary* (*wefb*), ist das Wasser dann vollständig in den Tröpfchen solubilisiert. Bei weiterer Temperaturabsenkung ändert sich die Form der Mikrostruktur. Zunächst entstehen zigarrenähnliche elongierte Tröpfchen, die bei noch tieferen Temperaturen in kontinuierliche Zylindernetzwerke aus Wasser-in-Öl übergehen. Bei sehr tiefen Temperaturen existiert schließlich ein weiteres Zweiphasengebiet $\underline{2}$. Entlang der oberen Phasengrenze zu höheren w_A und tieferen Temperaturen wachsen die Tröpfchen weiter

an. Dies bedeutet, die für die kinetischen Untersuchungen interessanten Wassertröpfchen sind an der oberen Phasengrenze dieser $T-w_A$ -Schnitte zu finden.

Die Untersuchung von $T-w_A$ -Schnitten eignet sich auch zur Ermittlung verschiedener Konzentrationen an Tröpfchen bei gleicher Tröpfchengröße. Dazu bestimmt man bei konstanter Temperatur die Zusammensetzung der *water emulsification failure boundary* für die drei Phasendiagramme bei $\gamma_b = 0.03, 0.05$ und 0.08 . Es ergibt sich für jeden $T-w_A$ -Schnitt ein Punkt mit einem bestimmten w_A und γ_b . Mit diesen Parametern ist man in der Lage den Wassermassenbruch w_A , den Ölmassenbruch w_B und den Tensidmassenbruch w_C zu ermitteln. Trägt man diese in ein Gibb'sches Phasendreieck ein, so ergibt sich eine Phasengrenze, die man gerade Binodale oder auch *water emulsification failure boundary* nennt. In Abbildung 3.16 (rechts) ist diese gerade Binodale für $T = 38^\circ\text{C}$ im Gibb'schen Phasendreieck gezeigt. An ihr liegen Wassertröpfchen in Öl vor. Das Verhältnis von Tensid zu Wasser ist an der geraden Binodale konstant, weshalb die Radien der Tröpfchen sich im eingezeichneten Bereich hoher Ölmassenbrüche nicht unterscheiden. Entlang der Binodale hin zur Ölecke verdünnt man das System mit an monomer gelöstem Tensid gesättigtem Öl, wodurch die Konzentration an Tröpfchen abnimmt. Der Radius der Tröpfchen bleibt dabei konstant.

Die Größe der Mikroemulsionströpfchen an der *water emulsification failure boundary* kann man anhand einfacher geometrischer Überlegungen ableiten, indem man das Verhältnis des in Form von Tröpfchen vorliegenden Volumens und deren Oberfläche bildet. Danach gilt unter Berücksichtigung der Polydispersität p [45,66]

$$r_0 = 3 \frac{v_c}{a_c} \cdot \frac{\phi_A + \frac{\phi_{c,i}}{2}}{\phi_{c,i}} \cdot \frac{1+p^2}{1+3p^2}. \quad (3.15)$$

In (3.15) ist r_0 der Radius eines Tröpfchens, v_c das Volumen und a_c die Oberfläche eines Tensidmoleküls. ϕ_A ist der Volumenbruch an Wasser und $\phi_{c,i}$ der Gesamtvolumenbruch des Tensids in der Grenzfläche. Dieser wird ermittelt, indem man annimmt, dass die monomere Löslichkeit des Tensids $C_{12}E_5$ im Wasser vernachlässigbar und im n -Oktan im betrachteten Temperaturbereich etwa $\gamma_{b,mon} = 0.02$ ist [46]. p ist die Polydispersität und wird für dieses System auf $p = 0.3$ abgeschätzt [45].

Um die Mikrostruktur der Wasser-in-Öl Mikroemulsion als Funktion der Temperatur zu untersuchen wurden innerhalb der in Abbildung 3.16 (links) gezeigten Einphasenkanäle Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Dabei wird die Leitfähigkeit ausgehend von der

oberen Phasengrenze zu niedrigeren Temperaturen hin bestimmt. Abbildung 3.17 zeigt die ermittelten Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur bei $\gamma_b = 0.05$ und bei verschiedenen w_A . Zur Erzeugung einer hinreichend großen Leitfähigkeit der Wasserphase wurde in diese etwas NaCl gegeben ($\epsilon_{\text{NaCl}} = 0.001$), was die Lage der Phasengrenzen nicht beeinflusste.

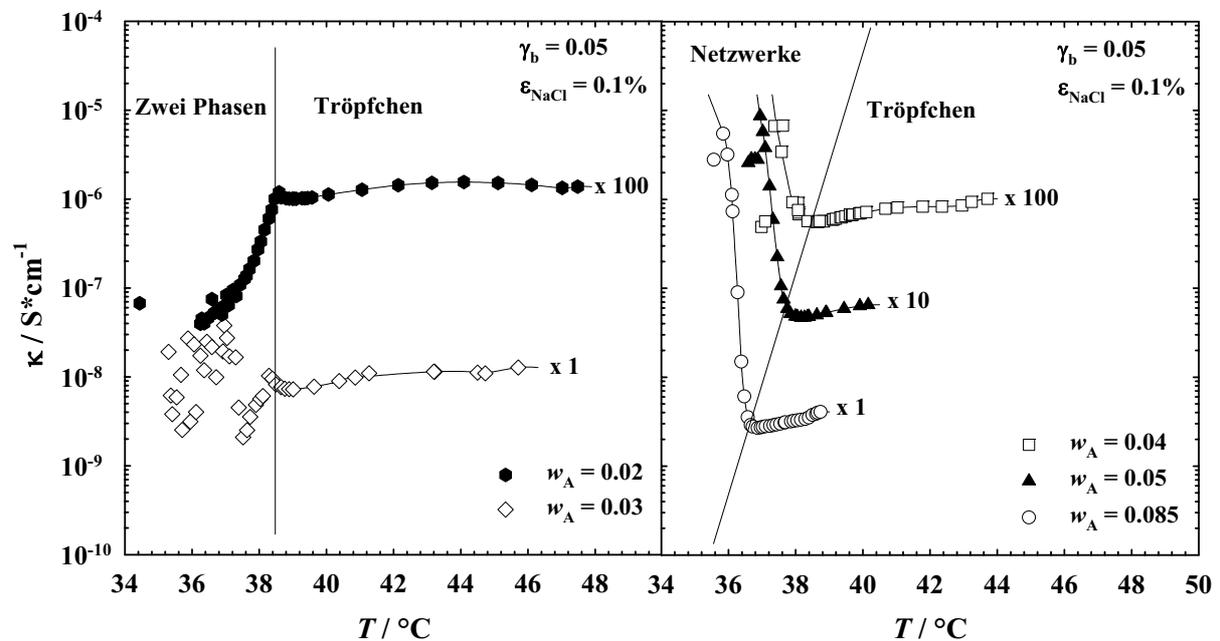


Abbildung 3.17: Halblogarithmisch aufgetragene Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$ und verschiedenem w_A . Die Kurven wurden mit den Faktoren 1-100 multipliziert, um sie bei dieser Auftragung unterscheiden zu können. (für weitere Informationen siehe Text)

Im linken Diagramm erkennt man die halblogarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeiten als Funktion der Temperatur für die Systeme mit $w_A = 0.02$ und $w_A = 0.03$. Dabei wurden die Werte für das System mit $w_A = 0.02$ mit dem Faktor 100 multipliziert, um sie gegen die Werte des Systems mit $w_A = 0.03$ zu verschieben. Man sieht, dass bei $w_A = 0.02$ die Leitfähigkeit ausgehend von hohen zu niedrigeren Temperaturen (im Diagramm von rechts nach links zu lesen), d.h. ausgehend von der *wefb*, zunächst konstant bleibt. Bei $T = 38^\circ\text{C}$ kommt es dann zu einem deutlichen Abfall der Leitfähigkeit. Dies wird so gedeutet, dass von hohen Temperaturen ausgehend bis $T > 38^\circ\text{C}$ diskrete Strukturen vorliegen, die sich allmählich verformen. Bei $T = 38^\circ\text{C}$ entmischt sich das System und die Leitfähigkeit des reinen im großen Überschuss vorliegenden Öls wird gemessen. Diese ist extrem gering. Dies bedeutet, bei dieser Zusammensetzung ($w_A = 0.02$) liegen auch bei tiefen Temperaturen Wassertröpfchen in Öl vor und es bilden sich keine kontinuierlichen Strukturen aus. Bei

$w_A = 0.03$ verhält sich die Leitfähigkeit ähnlich und es kommt zu einer starken Streuung der Leitfähigkeit bei der Temperatur an der sich die Mikroemulsion entmischt.

Im rechten Diagramm sind die Leitfähigkeitskurven bei $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.04, 0.05$ und 0.085 aufgetragen. Die Leitfähigkeitswerte wurden wieder mit den Faktoren 1, 10 und 100 multipliziert, um die Kurven gegeneinander zu verschieben und so graphisch unterscheidbar zu machen. Ausgehend von hohen Temperaturen zu Niedrigeren hin bleibt κ bei $w_A = 0.04$ zunächst in etwa konstant. Bei $T \approx 38$ °C steigt die Leitfähigkeit dann plötzlich um eine Größenordnung an. Dies kann so interpretiert werden, dass ausgehend von der *wefb* zu tieferen Temperaturen hin zunächst diskrete Aggregate vorliegen, die nur eine sehr geringe Leitfähigkeit aufweisen. Bei $T \approx 38$ °C ändert sich die Mikrostruktur zu kontinuierlichen Zylindernetzwerken in Öl. Dadurch steigt die Leitfähigkeit dann stark an. Bei sehr tiefen Temperaturen entmischt sich das System dann. Ein ähnlicher Trend ist im System mit $w_A = 0.05$ und $w_A = 0.085$ zu beobachten. Hier ist jedoch der Temperaturbereich, bei dem Wasser geschwollene Mizellen vorliegen, deutlich kleiner. Dies liegt an der geringeren Ausdehnung des Einphasengebiets bei dieser Zusammensetzung. Der Punkt, an dem κ ansteigt verschiebt sich mit höherem w_A zu etwas tieferen Temperaturen.

Der Übergang von Tröpfchen zu kontinuierlichen Zylindernetzwerken wurde auch visuell schon von *Strey* [4,66] und *Belkoura* et al. [72] mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie gezeigt.

3.3.2. Austauschgeschwindigkeiten

In diesem Abschnitt wird zunächst die Austauschgeschwindigkeit der Wasser-in-Öl Mikroemulsion $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$ eingehend untersucht. Zunächst wird die Austauschgeschwindigkeit bei konstantem Radius der Tröpfchen als Funktion der Tröpfchengröße bestimmt. Dazu wird auf die im obigen Abschnitt untersuchte gerade Binodale zurückgegriffen. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen Tröpfchengröße und Austauschgeschwindigkeit ermittelt. Die Lösungszusammensetzungen dafür sind durch die obere Phasengrenze von $T-w_A$ -Schnitten gegeben, da dort Wassertröpfchen in Öl von unterschiedlicher Größe vorliegen. Der Einfluss der Mikrostruktur wird durch temperaturabhängige Messungen in $T-w_A$ -Schnitten ausgehend von der *wefb* zu tieferen Temperaturen ermittelt. Abschließend werden erste Messungen in effizienteren und ineffizienteren Systemen gezeigt und mit dem System $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{12}E_5$ verglichen.

Austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Tröpfchenkonzentration

In diesem Abschnitt wird die Austauschgeschwindigkeit des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ als Funktion der Tröpfchenkonzentration untersucht. Dazu ist es nötig die Zusammensetzungen der Wasser-in-Öl Mikroemulsion zu bestimmen, bei der diese Abhängigkeit, d.h. gleicher Radius und unterschiedliche Konzentration der Tröpfchen, erfüllt ist. Die Phasengrenze, bei der Wasser geschwollene Mizellen eines konstanten Radius und unterschiedlicher Konzentration vorliegen, ist die gerade Binodale im Gibb'schen Phasendreieck (siehe auch Abbildung 3.16). Abbildung 3.18 zeigt links das Gibb'sche Phasendreieck für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei einer Temperatur von $T = 38\text{ °C}$, in das die gerade Binodale als durchgehende Linie eingezeichnet ist. Entlang dieser Binodale ist die mit Gleichung (3.15) bestimmte Größe der Wasser geschwollenen Mizellen konstant $r_0 = 10.48\text{ nm} \pm 0.03\text{ nm}$.

Die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{EX} wurde von niedrigen Ölmassenbrüchen aus, d.h. viele Tröpfchen, zu hohen Ölmassenbrüchen (wenige Tröpfchen) als Funktion der Tröpfchenkonzentration ermittelt. Diese Zusammensetzungen sind als gefüllte Quader im Phasendreieck eingezeichnet. Im rechten Diagramm sind die entsprechenden, bei diesen Zusammensetzungen ermittelten Konstanten der Austauschgeschwindigkeit als Funktion der Tröpfchenkonzentration c_M gezeigt. Die Konzentration der Wasser geschwollenen Mizellen wird dazu durch das Verhältnis des Volumens an dispergierter Phase zum Volumen eines Tröpfchens berechnet.

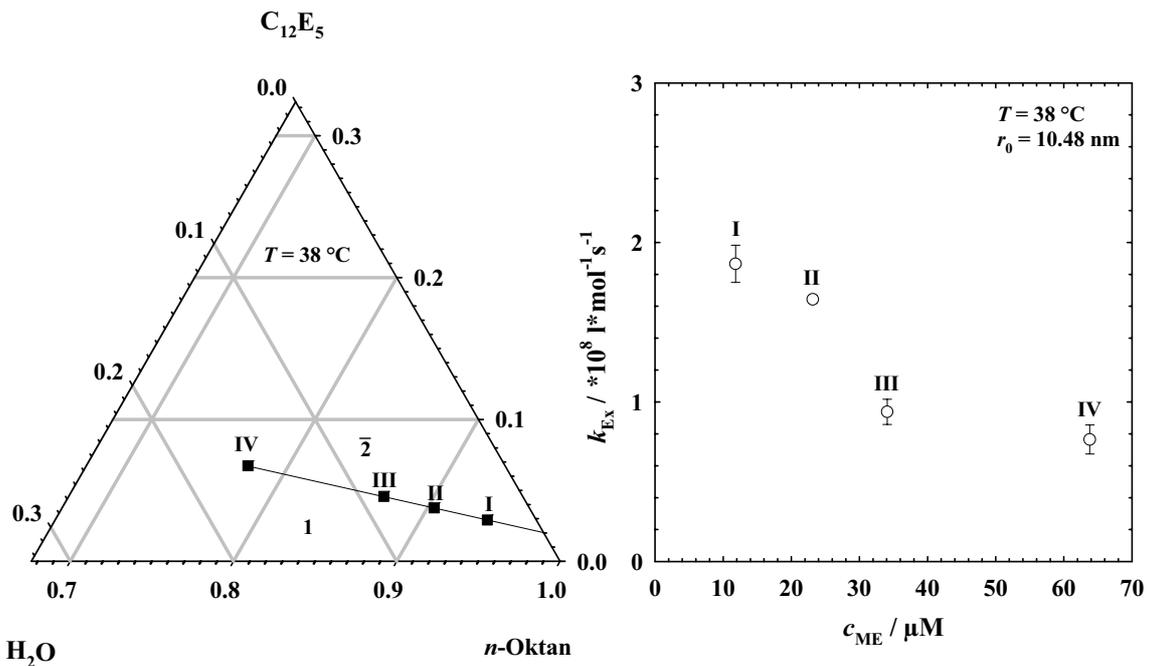


Abbildung 3.18: Links: Gibb'sches Phasendreieck für das System H₂O – n-Oktan – C₁₂E₅ bei T = 38 °C. Die durchgezogene Linie beschreibt die aus Abbildung 3.16 (rechts) bestimmte gerade Binodale. Die eingezeichneten Messpunkte sind die Zusammensetzungen bei denen Tröpfchen gleicher Größe ($r_0 = (10.48 \pm 0.03)$ nm) und unterschiedlicher Konzentration vorliegen. Zu höheren Ölmassenbrüchen nimmt deren Konzentration ab. Rechts: Bei den vier Zusammensetzungen ermittelte Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} als Funktion der Tröpfchenkonzentration c_M . k_{Ex} nimmt von niedrigeren zu höheren c_M von $k_{\text{Ex}} = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_M = 12 \mu\text{M}$ zu $k_{\text{Ex}} = 7.67 \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_M = 64 \mu\text{M}$ ab.

Wie man sieht, nehmen die Austauschgeschwindigkeiten mit wachsender Konzentration an mit Wasser geschwollenen Mizellen ab. Innerhalb des Fehlerrahmens halbiert sich der Wert von $k_{\text{Ex}} = 1.87 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_M = 12 \mu\text{M}$ auf $k_{\text{Ex}} = (7.7 \pm 0.9) \cdot 10^7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_M = 64 \mu\text{M}$. Tabelle 3.3 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Mikroemulsion, c_M und k_{Ex} an der *wefb*.

| γ_b | w_A | $T / ^\circ\text{C}$ | r_0 | $c_M / \mu\text{M}$ | $k_{\text{Ex}} / *10^8 \cdot \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
|------------|-------|----------------------|-------|---------------------|--|
| 0.03 | 0.030 | 37.81 | 10.46 | 11.81 | 1.9 ± 0.1 |
| 0.04 | 0.058 | 38.00 | 10.46 | 23.15 | 1.64 ± 0.02 |
| 0.05 | 0.085 | 37.88 | 10.47 | 34.07 | 0.94 ± 0.08 |
| 0.08 | 0.157 | 37.88 | 10.52 | 63.81 | 0.77 ± 0.09 |

Betrachtet man die Austauschgeschwindigkeit als Funktion der Tröpfchenkonzentration, so stellt sich die Frage, warum die Austauschgeschwindigkeit mit steigender Konzentration

abnimmt. Man kann diskutieren, ob die Diffusion der Tröpfchen einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs k_{Ex} besitzt. Dazu betrachtet man zunächst die freie Diffusion eines Tröpfchens bei unendlicher Verdünnung. Die Diffusionskonstante D_0 ist dann in guter Näherung durch die *Stokes-Einstein* Beziehung gegeben

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta r_0}. \quad (3.16)$$

T ist die Temperatur, η die Viskosität des kontinuierlichen Lösemittels und r_0 der Radius des Tröpfchens. Mit dieser Beziehung wird für die vorliegenden Tröpfchen von $r_0 = 10.48 \text{ nm}$ und $T = 38.0 \text{ °C}$ der Diffusionskoeffizient auf $D_0 = 4.96 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ berechnet. Geht man zu höheren Konzentrationen an geschwollenen Mizellen über, so ergeben sich Wechselwirkungen der Tröpfchen untereinander. Deswegen muss der Diffusionskoeffizient in Reihe im Volumenbruch der dispergierten Phase berechnet werden wobei in erster Näherung nach dem zweiten Glied abgebrochen wird [57]

$$D = D_0 (1 - k_{\text{HS}} \phi_{\text{disp.}} + \dots). \quad (3.17)$$

k_{HS} ist eine Konstante, die nur von der Geometrie und den Wechselwirkungen der Tröpfchen untereinander abhängt und für harte Kugeln etwa $k_{\text{HS}} \approx 2.5$ ist. ϕ_{disp} ist der Volumenbruch an dispergierter Phase.

Abbildung 3.19 zeigt den Verlauf von D als Funktion von ϕ_{disp} für die Tröpfchen von $r_0 = 10.48 \text{ nm}$ bei $T = 38.0 \text{ °C}$. Die Viskosität wurde dazu aus [107] entnommen.

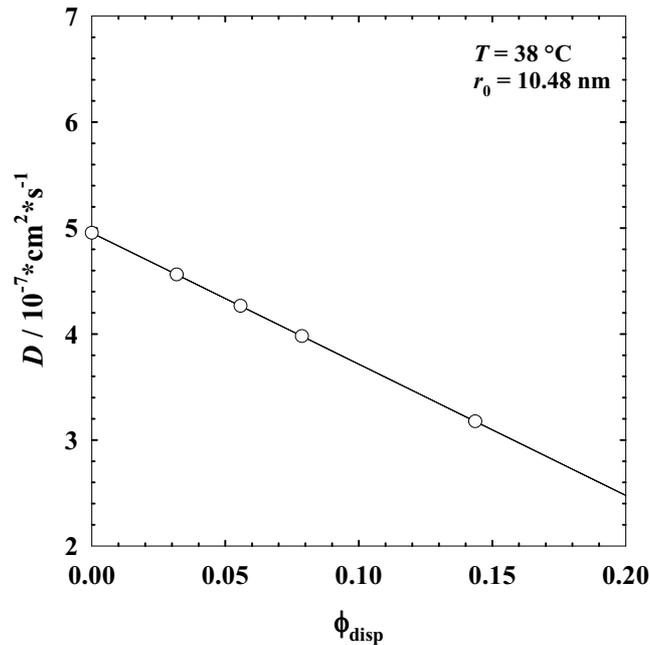


Abbildung 3.19: Diffusionskoeffizient als Funktion des Volumenbruchs an dispergierter Phase für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $T = 38.0 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Tröpfchenradius von $r_0 = 10.48 \text{ nm}$. Man sieht, dass der Diffusionskoeffizient mit steigendem Volumenbruch an dispergierter Phase abnimmt.

ϕ_{disp} wurde mit $\phi_{\text{disp}} = \phi_{\text{A}} + \phi_{\text{c,i}} / 2$ berechnet, wobei ϕ_{A} der Volumenbruch an Wasser und $\phi_{\text{c,i}}$ der Volumenbruch an Tensid in der internen Grenzfläche ist. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die monomere Löslichkeit an Tensid im Wasser vernachlässigbar und im $n\text{-Oktan}$ $\gamma_{\text{b,mon}} = 0.02$ ist. Man sieht, dass sich der Diffusionskoeffizient entlang der geraden Binodale von $D_0 = 4.96 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (idealer Fall für unendliche Verdünnung) schon bei einem Volumenbruch von $\phi = 0.2$ an dispergierter Phase in etwa halbiert. Für den Fall der vier untersuchten Tröpfchenkonzentrationen fällt der Diffusionskoeffizient von $D = 4.56 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei $\phi_{\text{disp}} = 0.0318$ (geringste Konzentration) auf $D = 3.18 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bei $\phi_{\text{disp}} = 0.1436$ (höchste Konzentration) ab.

Dies korreliert gut mit dem in Abbildung 3.18 dargestellten Trend von k_{EX} als Funktion der Tröpfchenkonzentration. Dies lässt vermuten, dass die Diffusion der geschwollenen Mizellen einen Einfluss auf k_{EX} besitzt. Der Prozess des Austausches ist allerdings nur im unterordneten Maß von der Diffusion der Tröpfchen abhängig, da sonst $k_{\text{EX}} \approx 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ wäre (Gleichung (3.1)). k_{EX} liegt um zwei bis drei Größenordnungen unter dem obigen Wert. Der genaue Zusammenhang zwischen der Diffusionskonstante der Tröpfchen und k_{EX} muss in weiteren Experimenten geklärt werden.

Austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Tröpfchenradius

In diesem Abschnitt wird im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ die Austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Tröpfchenradien untersucht. Wie bereits oben beschrieben, sind $T-w_A$ Phasendiagramme geeignet zur Bestimmung unterschiedlicher Tröpfchenradien. Abbildung 3.20 (links) zeigt einen $T-w_A$ -Schnitt der Wasser-in-Öl Mikroemulsion bei $\gamma_b = 0.05$. Bei hohen Temperaturen liegt in diesem Diagramm ein Zweiphasengebiet $\bar{2}$ vor, bei Niedrigen ein Zweiphasengebiet $\underline{2}$. Diese werden voneinander durch den Einphasenkanal getrennt. An der oberen Phasengrenze, der *wefb*, existieren Wassertröpfchen in Öl, die mit steigendem Wassermassenbruch w_A – entlang der *wefb* zu niedrigeren Temperaturen – immer größer werden. Die Konzentration der Wasser geschwollenen Mizellen kann bei bekanntem Radius der Tröpfchen durch das Verhältnis von gesamter dispergierter Phase zum Volumen eines Tröpfchens ausgerechnet werden (siehe auch Gleichung (3.15)). Sie nimmt stark mit einer Erhöhung an w_A , d.h. mit größeren Tröpfchen, ab. In diesem Phasendiagramm sind die Zusammensetzungen und Temperaturen der Messpunkte für die Austauschkinetik als gefüllte Kreise eingezeichnet. Rechts sind die entsprechenden ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Austauschs als Funktion des Tröpfchenradius dargestellt.

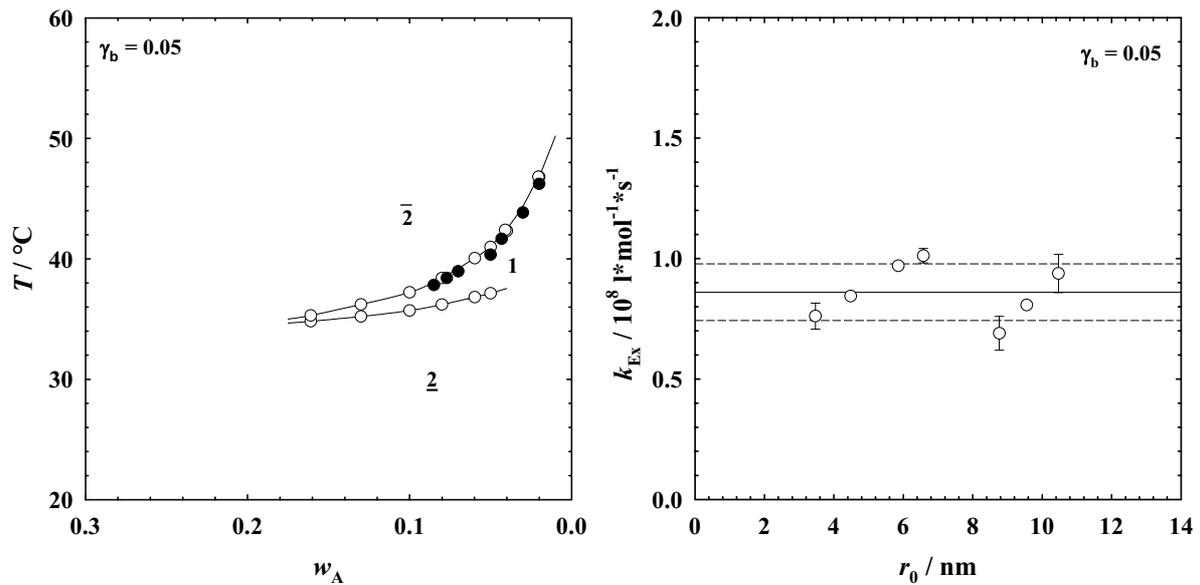


Abbildung 3.20: Links: T - w_A -Schnitt durch das Phasenprisma für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$. Man sieht den Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete voneinander trennt. Die obere Phasengrenze ist die *wefb*, an der Wasser-in-Öl Tröpfchen vorliegen. An der Zusammensetzung der im T - w_A -Schnitt hervorgehobenen gefüllten Kreise wurde die Austauschkinetik bestimmt. Rechts: Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{Ex} bestimmt bei den Zusammensetzungen und Temperaturen, die links durch die gefüllten Punkte angegeben sind. k_{Ex} bleibt für die verschiedenen Radien konstant. Als durchgezogene Linie ist der Mittelwert und als gestrichelte Linie die Standardabweichung davon gegeben.

Wie im rechten Diagramm zu sehen, streuen die ermittelten Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{Ex} alle um einen Mittelwert von $k_{\text{Ex}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Die einzelnen Werte variieren dabei im Rahmen von $k_{\text{Ex}} = 6.9 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bis hin zu $k_{\text{Ex}} = 1.01 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dabei ist kein Trend festzustellen. Der Mittelwert ist als durchgezogene Linie im Diagramm angegeben. Der Bereich innerhalb der gestrichelten Linien markiert die Standardabweichung vom Mittelwert. Im Rahmen des Messfehlers liegen alle Werte innerhalb dieses Bereiches. Tabelle 3.4 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3.4: Zusammensetzungsparameter, Temperaturen, Mizellkonzentrationen c_M , Tröpfchenradien r_0 und k_{EX} des untersuchten Systems $H_2O - n$ -Oktan – $C_{12}E_5$.

| γ_b | w_A | $T / ^\circ C$ | $c_M / \mu M$ | r_0 / nm | $k_{EX} / *10^8 * mol * l^{-1} * s^{-1}$ |
|------------|-------|----------------|---------------|------------|--|
| 0.05 | 0.020 | 46.22 | 742 | 3.47 | 0.76 ± 0.05 |
| 0.05 | 0.030 | 44.40 | 321 | 4.48 | 0.844 ± 0.004 |
| 0.05 | 0.043 | 41.66 | 149 | 5.86 | 0.97 ± 0.01 |
| 0.05 | 0.050 | 40.34 | 109 | 6.58 | 1.01 ± 0.03 |
| 0.05 | 0.070 | 38.97 | 53 | 8.77 | 0.69 ± 0.07 |
| 0.05 | 0.077 | 38.41 | 43 | 9.55 | 0.807 ± 0.006 |
| 0.05 | 0.085 | 37.88 | 34 | 10.47 | 0.94 ± 0.08 |

Wie in Abbildung 3.20 und Tabelle 3.4 zu sehen, werden die unterschiedlichen Radien an der oberen Phasengrenze des T - w_A -Schnitts bei $\gamma_b = 0.05$ durch eine Erhöhung des Volumenbruchs an dispergierter Phase eingestellt. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass k_{EX} mit der Erhöhung des Volumenbruchs an dispergierter Phase abnimmt (vgl. Abbildung 3.18). Dieser Trend ist in Abbildung 3.20 nicht zu erkennen. Daher ist zu vermuten, dass der auf den Volumenbruch zurückzuführende Abfall der Geschwindigkeitskonstante k_{EX} bei steigendem Radius der Tröpfchen durch einen weiteren Prozess kompensiert wird.

Es kann angenommen werden, dass die Größe der Tröpfchen einen Einfluss auf die Austauschgeschwindigkeit besitzt. Bei $T = 38 ^\circ C$ liegen große Tröpfchen von $r_0 = 10.47$ nm, bei $T = 46.22 ^\circ C$ Tröpfchen von nur $r = 3.47$ nm vor. Größere Tröpfchen unterliegen anderen Kräften als kleinere. So weisen große Tröpfchen z.B. Undulationen auf dem Tensidfilm auf. Kleine Tröpfchen hingegen, stellt man sich als „harte“ diskrete Aggregate vor. Deshalb erwartet man, dass k_{EX} beim Übergang von kleinen zu größeren Tröpfchen ansteigt. Diesem Prozess gegenläufig ist die Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{EX} vom Volumenbruch an dispergierter Phase ϕ_{disp} . Innerhalb des Fehlerrahmens dieser Messmethode kompensieren sich also diese beiden gegenläufigen Prozesse. Dadurch ist die Austauschgeschwindigkeitskonstante der Tröpfchen, die an der oberen Phasengrenze eines T - w_A -Schnitts untersucht wird, unabhängig vom Radius der Tröpfchen.

Um erkennen zu können, wie stark der Austausch durch die Wasser geschwollenen Mizellen verlangsamt wird, muss die Ratenkonstante k_{EX} mit dem hypothetischen rein diffusionskontrollierten Austausch zweier Tröpfchen verglichen werden. Für eine Temperatur von $T = 38.0 ^\circ C$ ergibt die anhand von Gleichung (3.1) ermittelte Geschwindigkeitskonstante

$k_{\text{Diff}} = 1.57 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist um mindestens zwei Größenordnungen größer als der hier schnellste untersuchte Prozess.

Austauschgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur

Die Untersuchung der Austauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Temperatur wird innerhalb des Einphasenkanals im T - w_A -Schnitt ausgehend von der *wefb* zu niedrigeren Temperaturen durchgeführt. Abbildung 3.21 zeigt im linken Diagramm den zur Ermittlung der Austauschgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur benutzten T - w_A -Schnitt für das System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$.

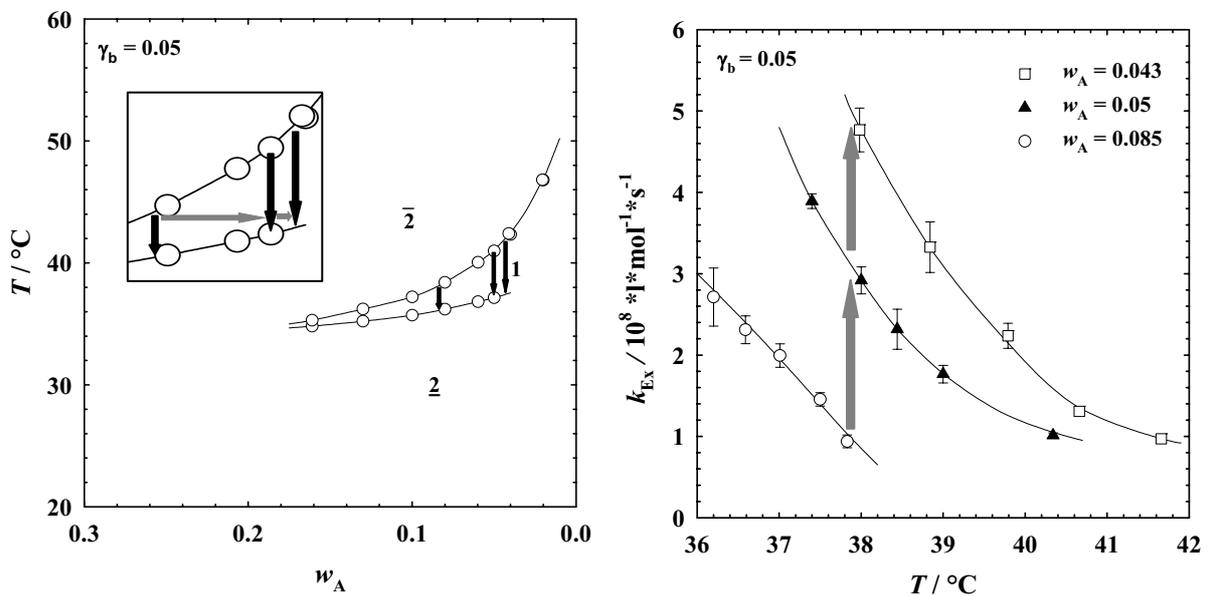


Abbildung 3.21: Links: T - w_A -Schnitt des Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$. Zu sehen sind die Punkte an der *wefb* ($w_A = 0.043$, 0.050 und 0.085) bei denen Messungen der Geschwindigkeitskonstante des Austauschs k_{EX} zu niedrigeren Temperaturen durchgeführt wurden, was durch die schwarzen Pfeile veranschaulicht wird. Eingefügt ist dieser Bereich nochmals vergrößert dargestellt. Zudem erkennt man eine durch graue Pfeile angedeutete Bestimmung von k_{EX} als Funktion der Zusammensetzung von hohem w_A zu niedrigerem w_A bei konstanter Temperatur. Rechts: k_{EX} als Funktion der Temperatur bei $w_A = 0.043$, 0.050 und 0.085 . Man erkennt bei $w_A = 0.043$ und 0.050 einen exponentiellen Anstieg von k_{EX} als Funktion der Temperatur. Bei $w_A = 0.085$ ist dieser Trend linear. Beim Übergang von Tröpfchen zu kontinuierlichen Strukturen bei konstanter Temperatur (graue Pfeile) findet man auch einen deutlichen Anstieg von k_{EX} .

Die schwarzen Pfeile zeigen die Positionen an, an denen temperaturabhängige Messungen der Austauschkinetik ausgehend von der *wefb* hin zu niedrigeren Temperaturen durchgeführt

wurden. Die Wassermassenanteile sind für diese drei Messreihen $w_A = 0.043$, 0.050 und 0.085 . Eingefügt in der linken Abbildung ist nochmals der Bereich des T - w_A -Schnitts vergrößert aufgetragen, in dem die temperaturabhängigen Messungen durchgeführt wurden. Im rechten Diagramm sind die ermittelten Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{EX} als Funktion der Temperatur für die drei Wassermassenbrüche $w_A = 0.043$, 0.05 und 0.085 aufgetragen. Man erkennt, dass die Austauschgeschwindigkeitskonstanten k_{EX} für die Wassermassenbrüche $w_A = 0.043$ und 0.05 exponentiell mit fallender Temperatur ansteigen. Für $w_A = 0.085$ steigt k_{EX} nicht mehr exponentiell, sondern im Rahmen des Messfehlers linear mit sinkender Temperatur an. Weiterhin sieht man, dass bei geringen Wassermassenbrüchen ($w_A = 0.043$) die Konstante k_{EX} bei niedrigen Temperaturen größer ist als bei hohen Wassermassenbrüchen ($w_A = 0.085$). Folgt man hingegen den grauen Pfeilen, so geht man bei konstanter Temperatur von der *wefb* bei $w_A = 0.085$ aus in den Einphasenkanal hinein zu niedrigeren Wassermassenbrüchen. Die Austauschgeschwindigkeit steigt bei dieser Zusammensetzungsänderung bei konstanter Temperatur stark an.

Der Anstieg von k_{EX} mit fallender Temperatur lässt sich mit den in Abbildung 3.17 diskutierten temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen für $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.040$, 0.050 und 0.085 vergleichen. Bei hohen Temperaturen, nahe der *wefb*, bleibt die Leitfähigkeit aller Systeme zunächst konstant niedrig, während sich ab einer für jede Zusammensetzung charakteristischen Temperatur kontinuierliche Netzwerke von Wasser-in-Öl ausbilden. κ steigt dann plötzlich sprunghaft an. k_{EX} hingegen erhöht sich ausgehend von der *wefb* hin zu niedrigeren Temperaturen bereits bei kleinsten Temperaturveränderungen. Dies deutet darauf hin, dass die Tendenz der Tröpfchen zu verschmelzen und zusammenzulagern bei fallenden Temperaturen immer stärker wird und sich schließlich ab einer gewissen Temperatur kontinuierliche Netzwerke von Wasser-in-Öl ausbilden. Dadurch steigt k_{EX} kontinuierlich an, während κ erst bei Ausbildung von Netzwerkstrukturen plötzlich sprunghaft ansteigt. Diese Mikrostrukturumwandlung erklärt auch den Anstieg von k_{EX} mit einer Änderung der Zusammensetzung bei konstanter Temperatur (graue Pfeile). Durch die Zusammensetzungsänderung bewegt man sich von der *wefb* aus zu geringeren Wassermassenbrüchen in den Einphasenkanal hinein. Dadurch entsteht ein Übergang von Wasser geschwollenen Mizellen zu Clustern aus geschwollenen Mizellen und schließlich zu kontinuierlichen Zylindernetzwerken.

k_{Ex} für drei verschiedene Systeme im Vergleich

Das Verhalten der Austauschkinetik von Tröpfchen bei verschiedenen Systemen H_2O – Öl – nichtionisches Tensid als Funktion der Systemkomponenten ist wichtig zum Verständnis der Dynamik von Mikroemulsionen. Da die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} unabhängig von der Größe der Mikroemulsionströpfchen ist (siehe vorheriger Abschnitt), kann man die Kinetik verschiedener Systeme einfach vergleichen. Es stellt sich grundsätzlich die Frage, ob die Effizienz einer Wasser-in-Öl Mikroemulsion die Austauschgeschwindigkeitskonstante beeinflusst.

Deshalb wurde an der *wefb* im T - w_{A} -Schnitt für das sehr effiziente System H_2O – Cyclohexan – C_{12}E_6 und das mittel-effiziente System H_2O – *n*-Hexadekan – C_{12}E_4 die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs bestimmt und mit dem Mittelwert der bereits für das System H_2O – *n*-Oktan – C_{12}E_5 gemessenen Werte verglichen. Im System H_2O – Cyclohexan – C_{12}E_6 wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{Ex} bei $\gamma_{\text{b}} = 0.041$, $w_{\text{A}} = 0.0071$ und $T = 41.70$ °C ermittelt. Im System H_2O – *n*-Hexadekan – C_{12}E_4 bei $\gamma_{\text{b}} = 0.05$, $w_{\text{A}} = 0.0285$ und $T = 41.70$ °C.

Tabelle 3.5 gibt zudem die literaturbekannten \tilde{X} -Punkte dieser Systeme sowie die Viskosität der kontinuierlichen Ölphase wieder [46,85,107,108].

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der \tilde{X} -Punkte für die untersuchten Systeme sowie die Viskosität der kontinuierlichen Ölphasen.

| System | $\tilde{\gamma}$ | $\tilde{T} / ^\circ\text{C}$ | $\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}^{[a]}$ |
|--|------------------|------------------------------|--|
| H_2O – Cyclohexan – C_{12}E_6 | 0.026 | 28.05 | 0.894 |
| H_2O – <i>n</i> -Oktan – C_{12}E_5 | 0.055 | 32.20 | 0.508 |
| H_2O – <i>n</i> -Hexadekan – C_{12}E_4 | 0.098 | 31.00 | 3.032 |

^[a]Die Viskositäten sind alle für $T = 25$ °C angegeben.

In Abbildung 3.22 ist die aus den T - w_{A} -Schnitten bestimmte Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} als Funktion der Effizienz des Systems, d.h. von $\tilde{\gamma}$, aufgetragen.

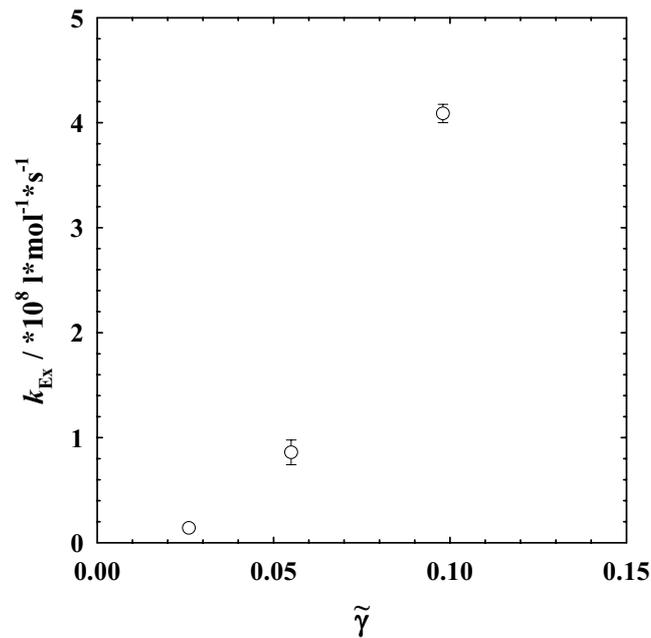


Abbildung 3.22: Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{EX} gemessen an der *wefb* für die Systeme H₂O – Cyclohexan – C₁₂E₆ (linker Datenpunkt), H₂O – n-Oktan – C₁₂E₅ (mitte) und H₂O – n-Hexadekan – C₁₂E₄ (rechts) als Funktion von $\tilde{\gamma}$. Die Unabhängigkeit von k_{EX} vom Radius der Tröpfchen lässt diesen Vergleich zu. Wie man erkennt, steigt k_{EX} mit wachsender Ineffizienz des Systems deutlich exponentiell an.

Man sieht in dieser Abbildung, dass die Austauschgeschwindigkeit mit wachsender Effizienz der Wasser-in-Öl Mikroemulsion abnimmt. Dieses Verhalten erscheint auf den ersten Blick verwunderlich, da die Viskosität des kontinuierlichen Lösungsmittels der Wasser-in-Öl Mikroemulsion H₂O – n-Hexadekan – C₁₂E₄ den größten Wert aufweist. Der Inhaltsaustausch verläuft jedoch in dieser viskosen Mikroemulsion am schnellsten. Dies lässt vermuten, dass die Austauschgeschwindigkeit von Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen nur in untergeordnetem Maße von der Diffusion der Tröpfchen abhängt. Vielmehr scheint die bei wachsender Effizienz der Mikroemulsion ansteigende Rigidität des amphiphilen Grenzflächenfilms die Austauschgeschwindigkeit am stärksten zu verlangsamen. Ein Vergleich des langsamsten ermittelten Wertes $k_{\text{EX}} = (1.40 \pm 0.03) * 10^7 \text{ l} * \text{mol}^{-1} * \text{s}^{-1}$ für das System H₂O - Cyclohexan – C₁₂E₆ und dem Grenzfall eines diffusionskontrollierten Tröpfchenaustausches mit $k_{\text{Diff}} = 1.57 * 10^{10} \text{ l} * \text{mol}^{-1} * \text{s}^{-1}$ (Gleichung (3.1)) zeigt, dass die Kompartimentierung in diesem System etwa 1000-fach ist.

3.4. Zusammenfassung

Mit ihrer Fähigkeit große Mengen an Wasser und Öl zu solubilisieren können Mikroemulsionen hervorragend als Reaktionsmedien eingesetzt werden. So können Wasser

geschwollene Mizellen als maßgeschneiderte Reaktionsräume zur Darstellung von metallischen Nanopartikeln genutzt werden. Da die Geschwindigkeit des Inhaltsaustauschs dieser geschwollenen Mizellen auf die Form und Größe der hergestellten Partikel noch nicht verstanden ist, war es das erste Ziel dieser Arbeit diese Geschwindigkeit im Modellsystem $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ eingehend zu untersuchen [109].

Zur Untersuchung der schnellen Dynamik von Mikroemulsionen wurde das zeitaufgelöste Lumineszenzquenching (TRLQ) als Methode der Wahl eingesetzt [26,28,43,44].

Als Sondensystem sollte dazu das Lumophor/Quencher Paar $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ /Methylviologen (MV^{2+}) eingesetzt werden. Um das Sondensystem für die Untersuchungen in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen zu optimieren, wurde zunächst das Quenchverhalten der unterschiedlich chelatisierten Komplexe $\text{Tb}(\text{pda})^+$, $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ und $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ in homogener Phase ermittelt. Es wurde gefunden, dass die einfach und zweifach chelatisierten Lumophore zwar Phosphoreszenz aufweisen, aber nicht durch MV^{2+} quencherbar sind (Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8). Bei einer Mischpopulation aus zweifach und dreifach mit pda^{2-} komplexiertem Tb^{3+} wird nur der Komplex $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ gelöscht, während $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ weiterhin luminesziert (Abbildung 3.9).

Die analogen Experimente in Wasser-in-Öl Tröpfchenmikroemulsionen im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ zeigen ein ähnliches Verhalten. $\text{Tb}(\text{pda})^+$ und $\text{Tb}(\text{pda})_2^-$ sind im Rahmen des Messfehlers in diesen mit Wasser geschwollenen Mizellen nicht quencherbar (Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12). Bei der Einstellung eines großen Überschusses von pda^{2-} zu Tb^{3+} liegt eine dominierende Population an $\text{Tb}(\text{pda})_3^{3-}$ vor. Dieser Komplex zeigt in Wasser geschwollenen Mizellen die erforderlichen Quencheigenschaften (Abbildung 3.13).

Zudem zeigte sich, dass in Wasser-in-Öl Mikroemulsionen nahe der Phaseninversion ein weiterer Löschprozess beobachtbar ist. Dieser deutet auf intra-Cluster Austausch Wasser geschwollener Mizellen hin [25,26].

Nach diesen Voruntersuchungen, wurde die Austauschgeschwindigkeit der Wasser-in-Öl Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ zuerst in der ölreichen Ecke des Gibb'schen Phasendreiecks entlang der geraden Binodale, d.h. bei konstanter Tröpfchengröße als Funktion der Tröpfchenkonzentration, untersucht. Bei $r_0 = (10.48 \pm 0.03)$ nm nimmt die Geschwindigkeitskonstante des Austauschs k_{EX} von $k_{\text{EX}} = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_{\text{M}} = 12 \mu\text{M}$ auf $k_{\text{EX}} = (0.77 \pm 0.09) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei $c_{\text{M}} = 64 \mu\text{M}$ ab (Abbildung 3.18). Untersuchungen von k_{EX} an der *water emulsification failure boundary* (*wefb*) bei $\gamma_b = 0.05$ zeigten zudem, dass die Austauschgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{EX}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ unabhängig vom Radius der Tröpfchen ist (Abbildung 3.20). Die Abhängigkeit der

Geschwindigkeitskonstante k_{EX} von der Temperatur wurde im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bei $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.043, 0.05$ und 0.085 bestimmt. k_{EX} steigt ausgehend von der *wefb* zu niedrigeren Temperaturen von $k_{\text{EX}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $k_{\text{EX}} = (2.7 \pm 0.4) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $w_A = 0.085$, auf $k_{\text{EX}} = (3.89 \pm 0.09) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $w_A = 0.05$ und auf $k_{\text{EX}} = (4.8 \pm 0.3) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für $w_A = 0.043$ an (Abbildung 3.21). Dieser Trend kann mit der Umwandlung von Wasser geschwollenen Mizellen in kontinuierliche Netzwerke gedeutet werden.

Zur Bestimmung des Einflusses der Effizienz auf die Austauschgeschwindigkeit wurde in der mittel-effizienten Mikroemulsion des Typs $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexadekan} - \text{C}_{12}\text{E}_4$ ($\tilde{\gamma} = 0.098$) und in der sehr Effizienten des Typs $\text{H}_2\text{O} - \text{Cyclohexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ ($\tilde{\gamma} = 0.026$) die Austauschkinetik an der *wefb* untersucht und mit der Austauschkinetik der effizienten Mikroemulsion des Typs $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ ($\tilde{\gamma} = 0.055$) verglichen. Es wurde gefunden, dass die Austauschgeschwindigkeit der Wasser-in-Öl Mikroemulsionen für das mittel-effiziente System am schnellsten ($k_{\text{EX}} = (4.09 \pm 0.09) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), deutlich langsamer in dem Effizienten ($k_{\text{EX}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und viel langsamer in dem sehr Effizienten ($k_{\text{EX}} = (1.4 \pm 0.3) \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ist.

Im Vergleich zu einem diffusionkontrollierten Austausch ($k_{\text{Diff}} = 1.57 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) zeigen Wasser geschwollene Mizellen also eine um den Faktor 100-1000 langsamere Austauschkinetik.

4. Mikroemulsionen als inerte Reaktionsmedien

Die Verwendung von Mikroemulsionen für die chemische Synthese ist ein sehr aktuelles Forschungsfeld. So stellt die im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Untersuchung der Austauschkinetik von nanoskaligen Wassertröpfchen-in-Öl Mikroemulsionen eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz solcher Mikroemulsionen als ideale Template zur Synthese von Nanopartikeln dar (siehe auch Kapitel 6). Mikroemulsionen können aber auch dazu benutzt werden Reaktand-Inkompatibilitäten, denen man häufiger in der organischen Synthese begegnet, zu überwinden (siehe auch Kapitel 5). Die Tatsache, dass Mikroemulsionen in der Regel mindestens Wasser, Öl und Tensid enthalten schränkt jedoch die Fülle an möglichen Reaktionen ein. So können die für viele Synthesen benötigten starken Reduktions- oder Oxidationsmittel mit einer dieser Komponenten reagieren. Ziel dieser Untersuchung war es daher Mikroemulsionen aus inerten Komponenten zur Synthese darzustellen.

4.1. State of the Art

Zur Herstellung von in Brennstoffzellen katalytisch hoch aktiven intermetallischen Platin-Bismut oder Platin-Blei Verbindungen [110-112], deren einzelne Metalle stark unterschiedliche Redoxpotentiale aufweisen, benötigt man für die Coreduktion der beiden Metalle sehr starke Reduktionsmittel. Diese einzusetzen ist in herkömmlichen Mikroemulsionen kaum möglich, da das Reduktionsmittel sofort mit Wasser reagiert. Obwohl „wässrige“ Mikroemulsionen in den letzten Jahren eingehend untersucht wurden (siehe [3,13,15,17,18,45,73,113,114] und Referenzen darin), wurden „nicht-wässrige“ Mikroemulsionen wenig untersucht. So untersuchten *Kahlweit et al.* systematisch den Einfluss des polaren Lösungsmittels Formamid auf das Phasenverhalten. Dafür ersetzten sie kontinuierlich die Wasserphase des nichtionischen Mikroemulsionssystems $H_2O - n\text{-Hexan} - C_6E_3$ durch Formamid [49]. Dies hatte zur Folge, dass sich das System dem trikritischen Punkt annäherte. Kleinwinkelneutronenstreuuntersuchungen zeigten, dass die Zugabe von Formamid die Fähigkeit eines Tensids zur Mikrostrukturierung mehr und mehr reduziert. Am trikritischen Punkt ist die Struktur schließlich völlig kollabiert [48,115].

Levinger et al. setzten in durch das ionische Tensid AOT (Natrium-(1,4-Bis-(2-ethylhexyl)-2-sulfosuccinat) stabilisierten Mikroemulsionen verschiedene polare Lösungsmittel statt Wasser ein. So konnten sie Mikroemulsionen darstellen, die statt Wasser Acetonitril,

Methanol, N,N-Dimethylformamid und 1,2-Propandiol enthalten [53,54]. Als neuartige polare Komponenten in Mikroemulsionen wurden auch ionische Flüssigkeiten eingesetzt. Dazu wurde das Phasenverhalten dieser Mikroemulsionen untersucht und die resultierenden Systeme mit solvatochromischen Sonden weiter charakterisiert [116,117]. Der Einsatz aller dieser Systeme ist jedoch begrenzt. So reagiert z.B. Formamid mit starken Reduktionsmitteln oder koordiniert als Ligand an Metallatome. Methanol ist beispielsweise äußerst giftig und reagiert unter Wasserstoffbildung mit starken Reduktionsmitteln. Daneben ist die Kapazität dieses Alkohols anorganische Salze zu lösen nur sehr gering, usw.

In diesem Kapitel soll das sehr billige, nicht giftige und extrem inerte Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (nachfolgend mit dem Trivialnamen Sulfolan benannt) als nicht wässriges Lösungsmittel in Mikroemulsionen etabliert werden. Die molekulare Struktur von Sulfolan ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Tabelle 4.1 stellt dessen wichtigste physikalische Parameter im Vergleich zu Wasser zusammen.

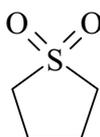


Abbildung 4.1: Molekulare Struktur von Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan).

Tabelle 4.1: Physikalische Eigenschaften von Sulfolan und Wasser.

| | Schmelzpunkt / °C | Siedepunkt / °C | Dipolmoment / Cm*10 ³⁰ |
|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|
| H ₂ O | 0 | 100 | 6.07 |
| Sulfolan | 27 | 285 | 16.05 |

Sulfolan ist ab $T = 27\text{ °C}$ flüssig und erst bei $T = 285\text{ °C}$. Durch den sehr hohen Siedepunkt und den relativ niedrigen Schmelzpunkt ist Sulfolan gut als polares Lösungsmittel in wasserfreien Mikroemulsionen geeignet. Um diese wasserfreien Mikroemulsionen darzustellen, wird von einem Basissystem des Typs H₂O – *n*-Oktan - C_iE_j ausgehend, schrittweise das Wasser gegen Sulfolan ausgetauscht. Das gleichzeitige Aufnehmen von Phasendiagrammen ermöglicht es, den Einfluss des Sulfolans auf das Phasenverhalten aufzuklären. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Kapitel 4.2 dargestellt. Abschnitt 4.3 fasst die wichtigsten Ergebnisse des Kapitels kurz zusammen.

4.2. Phasen von H₂O/Sulfolan – *n*-Oktan – C_iE_j Mikroemulsionen

Erste Einblicke in das Phasenverhalten von unbekanntem Systemen erhält man durch die Untersuchung der Randsysteme, die die Seitenflächen des entsprechenden Phasenraums bilden [3,118]. Betrachtet man ternäre Systeme, so betrachtet man demnach die drei binären Randsysteme, die die Seitenflächen des Phasenprismas bilden (vergleiche auch Kapitel 2). Durch Zugabe von Sulfolan in die wässrige Phase des Systems H₂O – *n*-Oktan – C_iE_j gelangt man zu dem pseudo-ternären System H₂O/Sulfolan – *n*-Oktan – C_iE_j. Die polare Komponente ist dann eine Mischung aus Wasser und Sulfolan. Notwendig und hinreichend für diese Betrachtung ist, dass sich Sulfolan als „echte“ pseudo-Komponente verhält und sich daher nur in Wasser löst. Dies ist der Fall, da Sulfolan als stark polares Lösungsmittel unbegrenzt mit Wasser mischbar und die Löslichkeit in unpolaren Komponenten, insbesondere in *n*-Oktan, geringer als 3 % ist [119].

Dieses Löslichkeitsverhalten bedingt, dass im pseudo-binären Randsystem Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan eine zentrale Mischungslücke vorliegt, die sich auch bei hohen Temperaturen nicht schließt. Das System *n*-Oktan – C_iE_j verhält sich natürlich wie gehabt und weist eine untere Mischungslücke auf, die sich unterhalb von $T = 0\text{ °C}$ schließt. Zusätzlich zu diesen zwei Randsystemen vervollständigt das pseudo-binäre Randsystem H₂O/ Sulfolan - C_iE_j die Flächen des Phasenprismas. Dieses System besitzt für gewöhnlich eine untere Mischungslücke, deren oberer kritischer Punkt bei den hier betrachteten Tensiden unterhalb von $T = 0\text{ °C}$ liegt, und eine obere Mischungslücke mit einem unterem kritischem Punkt. Das System H₂O/Sulfolan - C_iE_j, insbesondere die Entwicklung des unteren kritischen Punktes bei Sulfolanzugabe, besitzt einen erheblichen Einfluss auf das komplexe Phasenverhalten eines Systems H₂O/Sulfolan – *n*-Oktan – C_iE_j.

Einfluss von Sulfolan auf das binäre Randsystem H₂O – C₁₂E₅

Daher wurde zunächst der Einfluss des Sulfolans auf das pseudo-binäre System H₂O/Sulfolan – C₁₂E₅ untersucht. Abbildung 4.2 zeigt links das literaturbekannte Phasendiagramm des Systems H₂O – C₁₂E₅ in Abhängigkeit der Temperatur und des Tensidmassenbruchs γ [120]. Eingezeichnet ist der untere kritische Punkt (gefüllter Kreis) der oberen Mischungslücke bei $\gamma_C = 0.015$ und $T_C = 32\text{ °C}$. Als gestrichelte Linie ist die literaturbekannte, aber hier nicht gemessene Phasengrenze angedeutet. Ersetzt man 25 % des Wassers durch Sulfolan ($\Psi = 0.25$, Gleichung (2.8)), so verschiebt sich die Mischungslücke zu höheren Temperaturen. Der untere kritische Punkt liegt bei $\gamma_C = 0.088$ und $T_C = 71.70\text{ °C}$.

Rechts ist für das System Sulfolan/H₂O – C₁₂E₅ die Temperatur der Phasengrenze der oberen Mischungslücke bei konstantem $\gamma = 0.015$ als Funktion des Sulfolgehalts Ψ dargestellt.

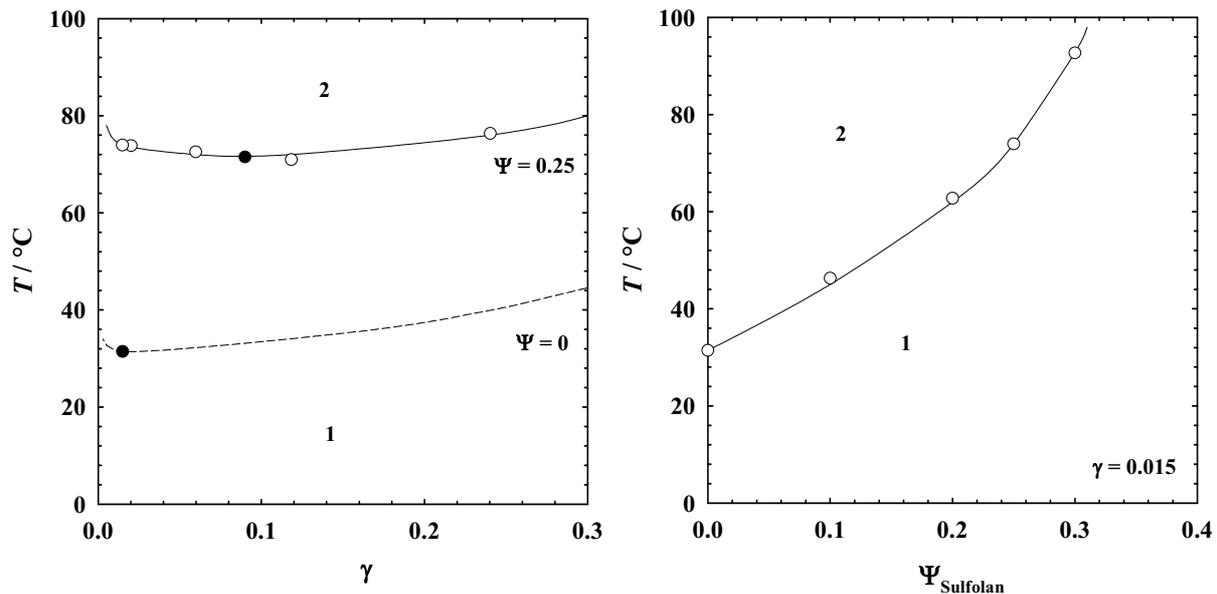


Abbildung 4.2: Links: Phasendiagramm des binären Systems H₂O – C₁₂E₅ und Phasendiagramm des pseudo-binären Systems Sulfolan/H₂O – C₁₂E₅ bei $\Psi = 0.25$. Man erkennt, dass sich die obere Mischungslücke mit steigendem Sulfolgehalt zu höheren Temperaturen und deren unterer kritischer Punkt sich zu höheren Tensidanteilen γ_C verschiebt. Rechts: Entwicklung der oberen Mischungslücke des Systems Sulfolan/H₂O – C₁₂E₅ als Funktion des Sulfolgehalts. Man sieht, dass sich die obere Mischungslücke mit steigendem Sulfolgehalt zu immer höheren Temperaturen verschiebt und bei $\Psi \approx 0.35$ das experimentelle Messfenster verlässt.

Im Allgemeinen sind die Wechselwirkungen eines nichtionischen Tensids C_iE_j mit Wasser bei tiefen Temperaturen stärker als bei hohen Temperaturen. Von niedrigen Temperaturen ausgehend nimmt mit steigender Temperatur die Wechselwirkung des hydrophilen Tensidkopfs mit H₂O ab und man gelangt bei höheren Temperaturen in das Zweiphasengebiet. Im pseudo-binären System Sulfolan/H₂O – C₁₂E₅ beobachtet man das gleiche Verhalten, nur findet die Entmischung bei viel höheren Temperaturen statt. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung des hydrophilen Tensidkopfes mit der Mischung aus Sulfolan/H₂O stärker ist als mit Wasser. Die Mischungslücke verschwindet schließlich im System Sulfolan – C₁₂E₅ vollständig aus dem experimentell zugänglichen Messfenster (0–100 °C). Dieses Verhalten hat, wie im Folgenden gezeigt wird, einen starken Einfluss auf das Verhalten der pseudo-ternären Systeme des Typs Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C_iE_j.

Das pseudo-ternäre System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄

Wie in den Grundlagen dargestellt ist, charakterisiert man das Phasenverhalten von ternären oder pseudo-ternären Systemen in Form von senkrechten Schnitten bei konstantem Massenverhältnis α von Öl zu Öl-plus-Wasser durch das Phasenprisma [3,46,106]. Dadurch erhält man Phasendiagramme als Funktion der Temperatur und des Gesamtmassenbruchs an Tensid γ , den so genannten Fischschnitt. Die Untersuchung des pseudo-binären Randsystems Sulfolan/H₂O – C₁₂E₅ (siehe Abbildung 4.2) zeigte, dass sich die Phasengrenzen bei Zugabe von Sulfolan stark zu höheren Temperaturen verschieben. Dieser Trend wird auch im pseudo-ternären System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅ bei sukzessiver Zugabe von Sulfolan erwartet. Um zu vermeiden, dass dieses System das experimentelle Messfenster vorzeitig verlässt, wurde das Tensid C₁₂E₅ vorausschauend gegen C₁₂E₄ ausgetauscht. Wie aus der Literatur bekannt ist, liegt das Phasenverhalten des Systems H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄ bei tieferen Temperaturen ($\Delta T \approx 20$ °C) als das des gleichen C₁₂E₅ haltigen Systems (vgl. auch Abbildung 2.4). Dies soll die durch Sulfolan zu erwartende Verschiebung der Phasengrenzen zu höheren Temperaturen zumindest teilweise kompensieren. Abbildung 4.3 zeigt die Phasendiagramme des pseudo-ternären Systems Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄ bei konstantem $\alpha = 0.4125$ für verschiedene Massenbrüche Ψ von Sulfolan im Wasser/Sulfolan Gemisch als Funktion des Tensidmassenbruchs γ und der Temperatur.

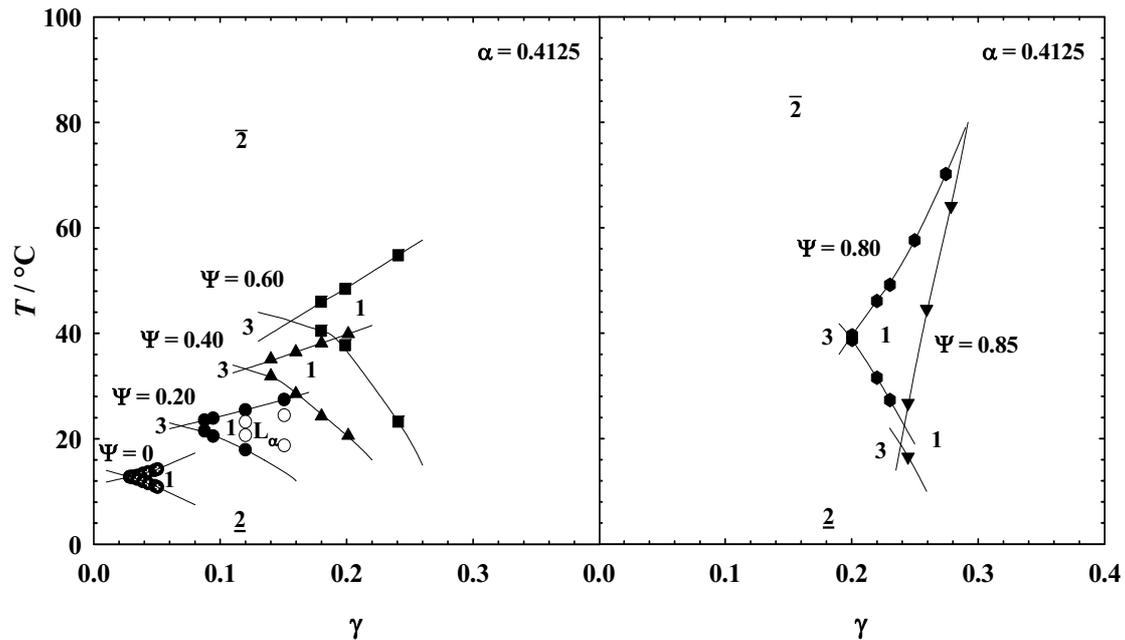


Abbildung 4.3: T - γ Phasendiagramme des pseudo-ternären Systems Sulfolan/ H_2O – n -Oktan – C_{12}E_4 bei $\alpha = 0.4125$ und variierendem Sulfolgehalt Ψ . Links: wird Ψ von $\Psi = 0$ bis $\Psi = 0.60$ variiert, so verschiebt sich das Phasenverhalten ausgehend vom reinen System zu höheren Tensidmassenbrüchen und Temperaturen. Die lamellare Phase L_α verschwindet bei hohen Sulfolgehalten. Im sulfolanfreien System wurde L_α aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingetragen. Rechts: Man erkennt, dass für $\Psi = 0.80$ \tilde{T} im Vergleich zum $\Psi = 0.60$ System in etwa konstant bleibt. Bei $\Psi = 0.85$ verschiebt sich das Phasenverhalten sogar zu tieferen Temperaturen.

Wie in anderen Mikroemulsionen des Typs H_2O – Öl - C_iE_j findet man auch für diese Sulfolan-haltigen Mikroemulsionen von $\Psi = 0$ bis $\Psi = 0.85$ bei tiefen Temperaturen ein Zweiphasengebiet $\underline{2}$, in dem eine Öl-in-Wasser Mikroemulsion mit einer Ölexzessphase koexistiert. Erhöht man die Temperatur, so findet man ein Einphasengebiet. Bei effizienten Tensiden existiert innerhalb dieses Einphasengebiets eine lamellare Phase L_α . Bei hohen Temperaturen findet man ein zweites Zweiphasengebiet $\bar{2}$. Hier liegt eine Wasser/Sulfolan-in-Öl Mikroemulsion im Gleichgewicht mit einer Wasserexzessphase vor. Bei niedrigen Massenbrüchen findet man ein Dreiphasengebiet. In diesem Zustand koexistiert eine mittlere Mikroemulsionsphase mit einer unteren Wasser/Sulfolan- und einer oberen Ölexzessphase.

Man sieht in Abbildung 4.3 links, dass ausgehend vom reinen System H_2O – n -Oktan – C_{12}E_4 ($\Psi = 0$) der \tilde{X} -Punkt (d.h. der minimale Massenbruch $\tilde{\gamma}$ an Tensid, der nötig ist, um Wasser und Öl bei einer bestimmten Temperatur \tilde{T} vollständig ineinander zu solubilisieren) bei Zugabe von Sulfolan zu höheren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen

ansteigt. Dabei verschwindet zusätzlich die lamellare Phase L_{α} , wenn Sulfolangehalte größer $\Psi > 0.20$ eingesetzt werden. Im System ohne Sulfolan ist die lamellare Phase so weit ausgedehnt, dass sie der Übersichtlichkeit halber nicht in der Abbildung eingezeichnet wurde. Wird der Sulfolangehalt auf $\Psi = 0.80$ erhöht, sieht man, dass die Temperatur des \tilde{X} -Punkts nicht mehr ansteigt. Geht man zu $\Psi = 0.85$ über, so verschiebt sich der \tilde{X} -Punkt sogar zu niedrigeren Temperaturen. Dabei wird das System weiterhin ineffizienter.

Das pseudo-ternäre System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄/C₁₂E₅

Um diese Verschiebung des Phasenverhaltens zu niedrigeren Temperaturen zu kompensieren, wurde das Tensid C₁₂E₄ teilweise gegen das hydrophilere Tensid C₁₂E₅ ausgetauscht. So wurde ausgehend vom System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄ bei $\alpha = 0.4125$ und $\Psi = 0.85$ der Gehalt an Sulfolan weiter erhöht und gleichzeitig die Temperaturlage durch Zugabe von C₁₂E₅ eingestellt. In Abbildung 4.4 sind fünf Phasendiagramme des Systems Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄/C₁₂E₅ bei $\alpha = 0.4125$ und variablem Verhältnis Ψ von Sulfolan und Wasser und variablem Verhältnis $\delta_{C_{12}E_5}$ ($\delta_{C_{12}E_5} = m_{C_{12}E_5}/(m_{C_{12}E_4} + m_{C_{12}E_5})$) von C₁₂E₄ und C₁₂E₅ als Funktion des Tensidmassenbruchs γ und der Temperatur dargestellt.

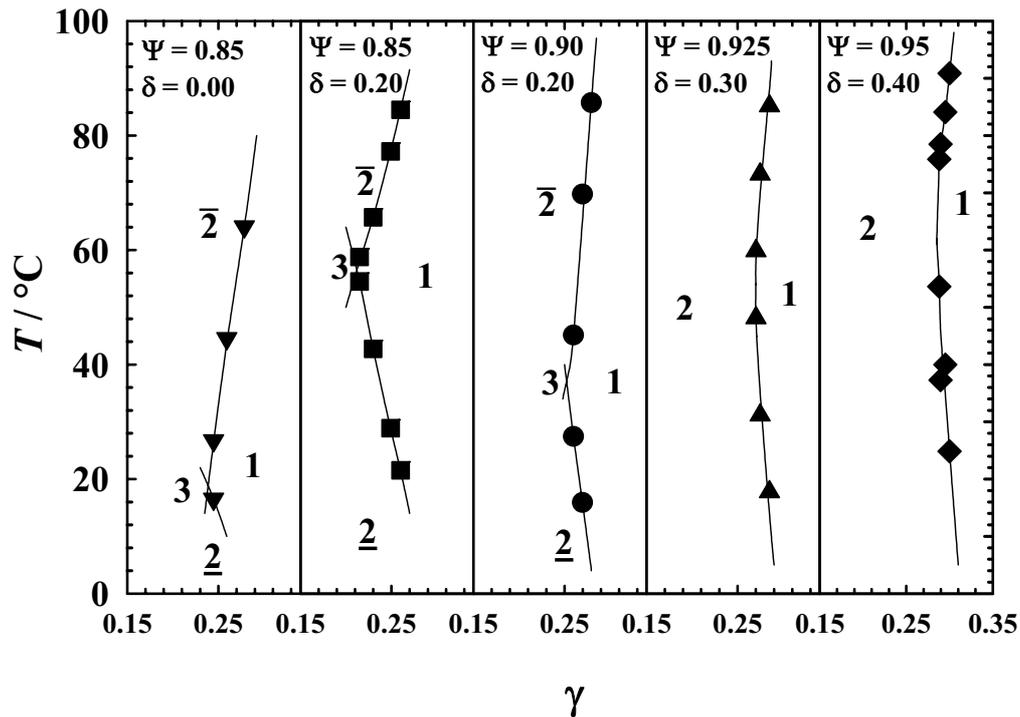


Abbildung 4.4: T - γ Phasendiagramme des pseudo-ternären Systems Sulfolan/ H_2O – n -Oktan – $\text{C}_{12}\text{E}_4/\text{C}_{12}\text{E}_5$ mit $\alpha = 0.4125$ bei variablem C_{12}E_5 Massenanteil δ in der Tensidmischung und variablem Sulfolgehalt Ψ . Ausgehend vom System mit $\Psi = 0.85$ und $\delta = 0$ (links) wurde zunächst der C_{12}E_5 Anteil auf $\delta = 0.20$ (2. von links) erhöht. Dadurch erhöhte sich die Temperaturlage um $\Delta T \approx +40$ °C. Durch die Erhöhung von Ψ auf $\Psi = 0.90$ (mitte) verschiebt sich das Phasenverhalten wieder um $\Delta T \approx 30$ °C zu niedrigeren Temperaturen. Bei einer weiteren Erhöhung auf $\Psi = 0.925$ und $\delta = 0.30$ (2. von rechts) hat das System den trikritischen Punkt überschritten. Das Verhalten ist analog zu dem bei $\Psi = 0.95$ und $\delta = 0.40$ (rechts).

Man sieht in der linken Abbildung das schon dargestellte Phasendiagramm bei $\Psi = 0.85$ und $\delta = 0$ (siehe Abbildung 4.3). Das Vorliegen des Dreiphasengebiets wurde durch eine Messung bei $\gamma = 0.20$ nachgewiesen. Anschließend wurden 20 % C_{12}E_4 durch C_{12}E_5 ausgetauscht ($\delta = 0.20$, zweite Abbildung von links). Überraschenderweise steigt dadurch die Temperaturlage des Phasenverhaltens um $\Delta T \approx +40$ °C an. Diese starke Verschiebung des Phasenverhaltens ist überraschend, da sich die Temperaturlage in einem reinen System H_2O – n -Oktan – C_iE_j bei der gleichen Änderung nur um $\Delta T \approx +5$ °C ändert [46]. Erhöht man dann den Sulfolgehalt auf $\Psi = 0.90$ verschiebt sich das Phasenverhalten wieder um $\Delta T \approx -30$ °C zu niedrigeren Temperaturen (mittleres Diagramm). Auch in diesem System konnte das Dreiphasengebiet bei $\gamma = 0.18$ und $T = 30.11$ °C nachgewiesen werden. Bei weiterer Zugabe von Sulfolan ($\Psi = 0.925$) und gleichzeitiger Einstellung des C_{12}E_5 Anteils auf $\delta = 0.30$ wurde

nur noch eine „einfache“ Mischungslücke und kein Dreiphasengebiet gefunden (zweite Abbildung von rechts). Bei einer weiteren Erhöhung des Sulfolananteils auf $\Psi = 0.95$ mit gleichzeitiger Nachjustierung des $C_{12}E_5$ Anteils auf $\delta = 0.40$ weist das Phasenverhalten keine wesentlichen Veränderungen mehr auf (rechts). Ein analoges Verhalten findet man auch, wenn als polare Komponente ausschließlich Sulfolan, d.h. $\Psi = 1$, verwendet wird. Man findet dann kein Dreiphasengebiet mehr. Stattdessen findet man nur noch eine einfache Mischungslücke, die sich bis zu hohen Tensidmassenbrüchen γ ausdehnt. Diese Entwicklung des Phasenverhaltens ist typisch, für Systeme, die sich einem trikritischen Punkt annähern. [52,121]. Die Mikrostruktur und die Grenzflächeneigenschaften der Tenside durchlaufen in der Nähe dieses Punktes dramatische Änderungen [49,82,115,122]. Viele Untersuchungen wurden in der Vergangenheit durchgeführt, um trikritische Punkte zu entdecken [48,49,51,115]. Die Autoren postulierten fünf unterschiedliche Wege zum Erreichen eines solchen Punkts. Einer dieser Wege beinhaltet die Zugabe eines weiteren polaren Lösemittels zur wässrigen Phase eines Mikroemulsionssystems. Damit wird die komplexe Mischung in einem solchen pseudo-ternären System schwächer strukturiert.

Die gezeigten Ergebnisse legen nahe, dass das System $H_2O/Sulfolan - n\text{-Oktan} - C_{12}E_4/C_{12}E_5$ den trikritischen Punkt zwischen einem Sulfolangehalt von $\Psi = 0.90$ und $\Psi = 0.925$ überschreitet.

Das pseudo-ternäre System Sulfolan/ $H_2O - n\text{-Oktan} - C_{18}E_6/C_{18}E_8$

Das Auftreten eines trikritischen Punkts in nichtionischen Tensidsystemen kann grundsätzlich durch die Verwendung längerkettiger Tenside überwunden werden. So ist bekannt, dass das Tensid C_6E_2 im System Formamid(FA) – $n\text{-Oktan} - C_6E_2$ kein Dreiphasengebiet ausbildet [50]. Ausgehend von einem Massenbruch von FA in FA-plus-Wasser von $\Psi = 0$ bis $\Psi = 0.85$ schrumpft die Temperaturendeckung des Dreiphasengebiets, und beim Übergang zu $\Psi = 0.88$ verschwindet es. Gleichzeitig wird das System ineffizienter. Durch Verwendung des längerkettigen Tensids C_8E_3 konnte eine Mikroemulsion aus FA – $n\text{-Oktan} - C_8E_3$ dargestellt werden.

Eine Möglichkeit, das Auftreten eines trikritischen Punktes zu verhindern, ist also der Einsatz von langkettigen Tensiden. Aus diesem Grund wurde das Gemisch aus den Tensiden $C_{12}E_4/C_{12}E_5$ gegen eine Mischung aus den Tensiden $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ ausgetauscht.

Dabei wurde ein Sulfolangehalt von $\Psi = 0.925$ gewählt, da in dem vergleichbaren $C_{12}E_4/C_{12}E_5$ System der trikritische Punkt schon überschritten war. Abbildung 4.5 zeigt das

Phasendiagramm des Systems Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₀ für $\alpha = 0.4125$, $\Psi = 0.925$ und bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0$ und 0.30 .

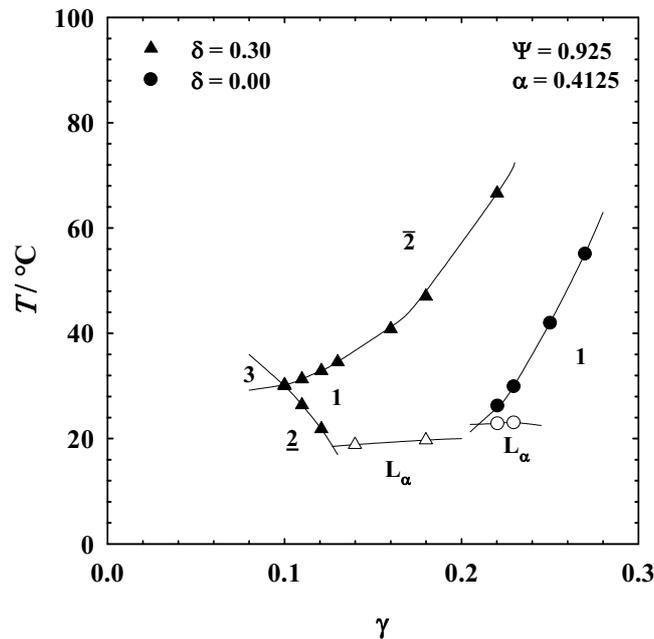


Abbildung 4.5: Phasendiagramme des Systems Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₈ als Funktion der Temperatur und des Tensidmassenbruchs γ bei $\Psi = 0.925$ und $\alpha = 0.4125$. Bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0$ (Kreise) existiert bei tiefen Temperaturen eine lamellare Phase L_α , die die obere Phasengrenze schneidet. Durch Zugabe von C₁₈E₈ ($\delta_{C_{18}E_8} = 0.30$) verschieben sich die Phasengrenzen zu höheren Temperaturen, während die L_α Phase in etwa konstant in ihrer Temperaturlage bleibt. Man erkennt die typische Form eines Fischschnittes. Auffällig ist, dass das System viel effizienter als die C₁₂E_j-haltigen ist.

Das Phasendiagramm bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0$ (Kreise) zeigt ein Zweiphasengebiet $\bar{2}$ bei hohen Temperaturen, ein Einphasengebiet bei mittleren Temperaturen und eine lamellare Phase L_α bei niedrigen Temperaturen. Letztere trifft das Zweiphasengebiet bei $\gamma = 0.21$. Dadurch entstehen ausgehend von diesem Schnittpunkt zu niedrigen Tensidmassenbrüchen γ Drei- und Zweiphasengebiete. Diese sind jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht von Interesse, weshalb ihre Lage nicht bestimmt wurde. Der \tilde{X} -Punkt existiert deswegen in diesem System nicht.

Die Dreiecke zeigen das Phasendiagramm des Systems mit einem Massenbruch von $\delta_{C_{18}E_8} = 0.30$ in der Tensidmischung. Das Phasenverhalten verschiebt sich zu höheren Temperaturen, während die lamellare Phase in etwa bei der gleichen Temperatur bleibt wie im System ohne C₁₈E₈. Bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0.30$ trifft die lamellare Phase L_α bei tiefen Temperaturen auf das Zweiphasengebiet $\underline{2}$. Durch diesen Schnittpunkt entstehen auch hier unter Beteiligung der L_α Phase Zwei- und Dreiphasengebiete, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Durch

den normalen Verlauf der Phasengrenzen am \tilde{X} -Punkts ist die Effizienz des Systems deutlich zu erkennen. $\tilde{\gamma}$ liegt jetzt bei $\tilde{\gamma} = 0.10$. Das Auftreten des Dreiphasengebiets, die lamellare Phase der für nichtionische Tensidsysteme A – B - C_iE_j normale Verlauf der Phasengrenzen sowie die deutliche Effizienzsteigerung führen zu der Annahme, dass mit Mischungen aus C₁₈E₆/C₁₈E₈ auch Mikroemulsionen aus Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₈ dargestellt werden können.

Abbildung 4.6 zeigt drei Phasendiagramme des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₈ bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0.75$ und einem variablem $\alpha = 0.4125, 0.500$ und 0.600 . In allen drei Fällen erkennt man das typische Phasenverhalten von nichtionischen Mikroemulsionssystemen. In dieser Arbeit konnte damit erstmalig eine als polare Phase nur Sulfolan enthaltende Mikroemulsion dargestellt werden. Man erkennt, dass von links nach rechts, d.h. mit einer Zunahme des Massenbruchs der Ölphase, $\tilde{\gamma}$ konstant bei etwa $\tilde{\gamma} \approx 0.15$ bleibt. \tilde{T} steigt dabei leicht an. Von $\alpha = 0.4125$ ausgehend erhöht sich \tilde{T} von $\tilde{T} = 48.0$ °C über $\tilde{T} = 56.8$ °C ($\alpha = 0.500$) nach $\tilde{T} = 60.8$ °C ($\alpha = 0.600$). Weiterhin sieht man, dass bei jedem α eine lamellare Phase L_α die untere Phasengrenze „schneidet“. Die dadurch entstehenden Zwei- und Dreiphasengebiete wurden auch in diesem System nicht gemessen. Das vor dem \tilde{X} -Punkt liegende Dreiphasengebiet aus Mikroemulsionsphase, Wasser- und Ölexzessphase wurde für das System mit dem geringsten $\alpha = 0.4125$ bei $\gamma = 0.09$, $\delta_{C_{18}E_8} = 0.75$ und $T = 60.00$ °C und für das System mit dem größtem $\alpha = 0.600$ bei $\gamma = 0.1243$, $\delta_{C_{18}E_8} = 0.75$ und $T = 69.81$ °C nachgewiesen.

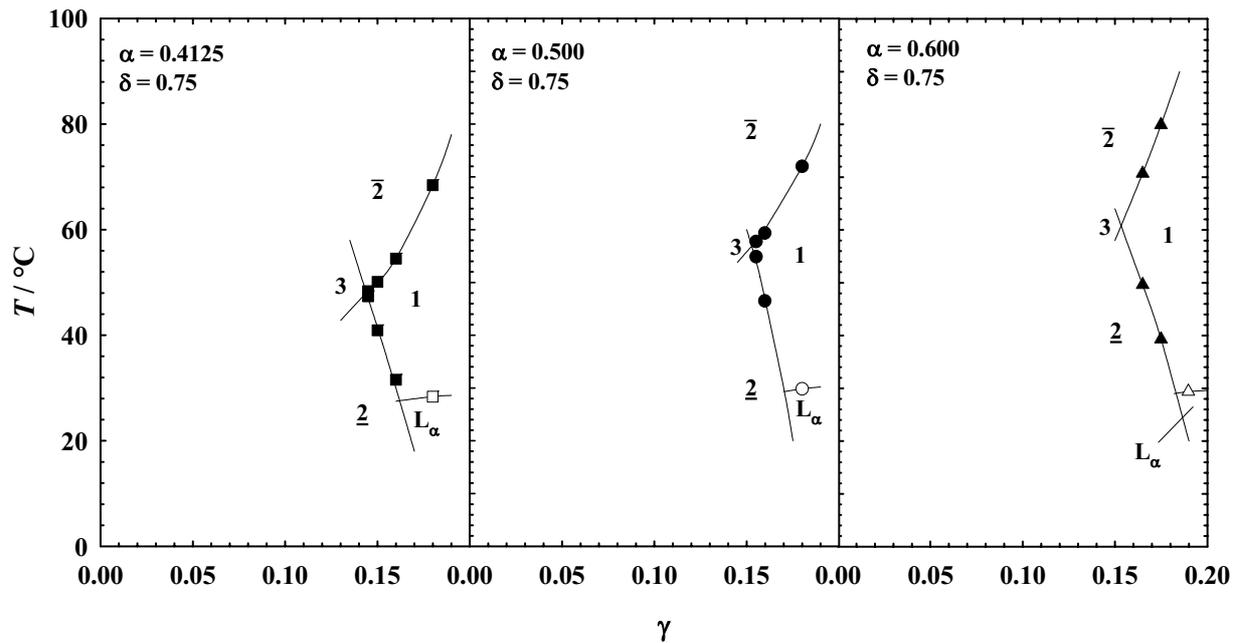


Abbildung 4.6: T - γ Phasendiagramme des Systems Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ bei konstantem $\delta = 0.75$ und variablem $\alpha = 0.4125, 0.5000$ und 0.6000 . Alle drei Diagramme zeigen das typische Verhalten von nichtionischen Tensidsystemen. Die lamellare Phase „schneidet“ in die untere Phasengrenze. $\tilde{\gamma}$ bleibt bei allen Systemen etwa gleich $\tilde{\gamma} \approx 0.15$. \tilde{T} steigt leicht an. Von links nach rechts nimmt \tilde{T} von $\tilde{T} = 48.0$ °C (links) über $\tilde{T} = 56.8$ °C (mitte) nach $\tilde{T} = 60.8$ °C zu.

Das quaternäre System Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0

Zur Durchführung von organischen- und anorganischen Synthesen werden zumeist eindeutige Reaktionsbedingungen benötigt. Die Temperatur spielt dabei zur Einstellung von labilen Gleichgewichten und zur Stabilisierung von instabilen Zwischenprodukten und Übergangszuständen eine besondere Rolle.

Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ Mikroemulsionen bieten diese Temperaturkontrolle nicht. Die Krümmung des amphiphilen Films wird hier durch Temperaturänderungen eingestellt. Im quaternären System Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0 hingegen wird die Krümmung des amphiphilen Films bei konstanter Temperatur $T = 35.0$ °C und konstantem Druck als Funktion des Cotensidmassenbruchs eingestellt. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt das Phasenverhalten durch die Zugabe des hydrophoben Cotensids 1-Oktanol zum hydrophilen $C_{18}E_8$ bei konstanter Temperatur $T = 35$ °C getrimmt (siehe Kapitel 2.1)

Im System Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_8$ ist der amphiphile Film bei $T = 35$ °C sehr hydrophil und krümmt sich somit um das Öl. Durch die Zugabe des Cotensids 1-Oktanol (C_8E_0) wird der Film hydrophober und die Phaseninversion von Öl-in-Sulfolan zu Sulfolan-

in-Öl findet statt. Das Phasenverhalten dieses quaternären Systems aus Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0 wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in einem Phasentetraeder dargestellt. Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens wird ein Schnitt bei konstantem $\alpha = 0.4125$ als Funktion des Tensid- und Cotensidmassenbruchs durchgeführt. Abbildung 4.7 zeigt diesen Schnitt für das quaternäre System.

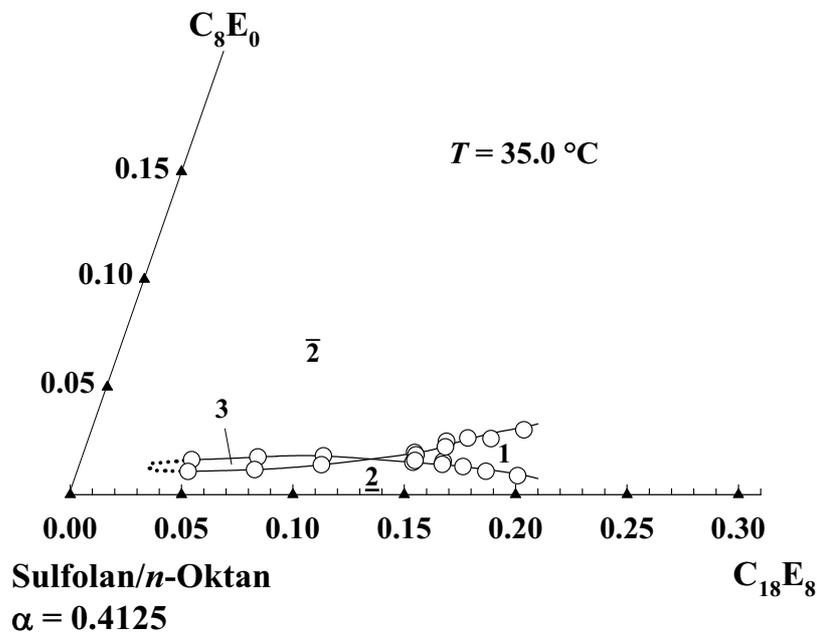


Abbildung 4.7: Phasendiagramm des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0 bei $\alpha = 0.4125$ und $T = 35.0 \text{ °C}$ als Funktion des Massenbruchs an $C_{18}E_8$ und C_8E_0 . Die Phasengrenzen haben die Form eines Fisches. Die Phasensequenz ist $\underline{2}$, 1 (bzw.3), $\bar{2}$. Die Summe des Massenbruchs an Tensid und Cotensid am \tilde{X} -Punkt ist $\tilde{\gamma} = 0.15$.

Man erkennt deutlich, dass die Phasengrenzen die typische Form aufweisen. Bei geringen *n*-Oktanol Massenbrüchen liegt das Zweiphasengebiet $\underline{2}$ vor. Bei Erhöhung des Cotensidmassenbruchs durchläuft man je nach Tensidmassenbruch die Phasensequenz $\underline{2} \rightarrow 1$ bzw. $3 \rightarrow \bar{2}$. Der Tensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt ergibt sich aus der Summe der Massenbrüche von $C_{18}E_8$ ($w_C = 0.135$) und C_8E_0 ($w_D = 0.015$) zu $\tilde{\gamma} = 0.15$.

Für die Synthese von Nanopartikeln in kompartimentierten Sulfolan-in-*n*-Oktan Tröpfchen muss das Phasenverhalten von verdünnten Mikroemulsionen charakterisiert werden. Am geeignetsten ist ein Schnitt durch den Phasentetraeder bei einem konstantem Massenverhältnis $\gamma_b = 0.10$ von Tensid zu Tensid-plus-Öl. Abbildung 4.8 zeigt das Phasenverhalten als Funktion des Sulfolan- und des C_8E_0 -Massenbruchs bei $T = 35.0 \text{ °C}$.

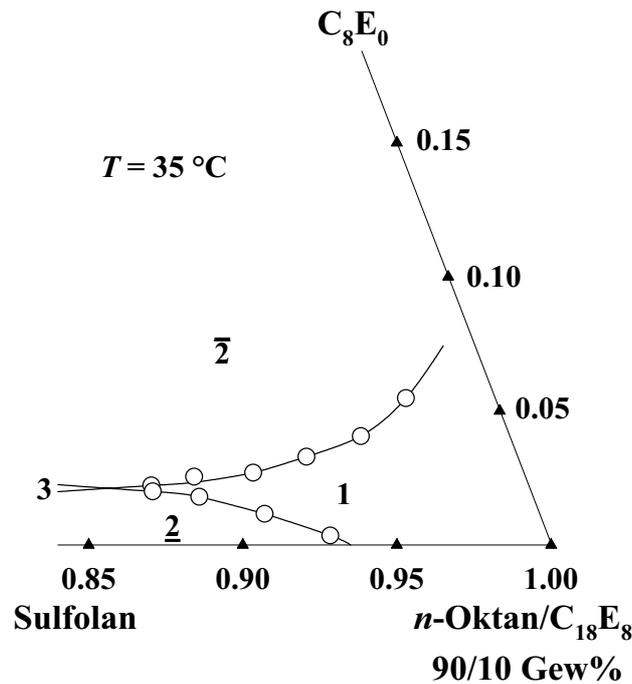


Abbildung 4.8: Phasendiagramm des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0 bei $T = 35.0\text{ °C}$ und einem konstantem Massenbruch $\gamma_b = 0.10$ von Tensid zu Tensid-plus-Öl. Ein Einphasenkanal trennt zwei Zweiphasengebiete. An der 1 nach $\bar{2}$ Phasengrenze, der sogenannten *water emulsification failure boundary (wefb)*, existieren Sulfolan-geschwollene Mizellen in *n*-Oktan. Bei tieferen Temperaturen liegen elongierte Mizellen und schließlich kontinuierliche Strukturen von Wasser-in-Öl vor. Entlang der oberen Phasengrenze hin zu größeren Sulfolanmassenbrüchen wachsen die Tröpfchen an.

Dieses Phasendiagramm ist ideal geeignet zur Bestimmung des Existenzbereiches von Sulfolantröpfchen in Öl (vergleiche auch Kapitel 2.1, Abbildung 2.10). Ein Einphasenkanal trennt zwei Zweiphasengebiete $\underline{2}$ und $\bar{2}$. Im Zweiphasengebiet $\bar{2}$ liegen Sulfolantröpfchen in kontinuierlichem *n*-Oktan im Gleichgewicht mit einer Sulfolanexzessphase vor. Zu niedrigeren C_8E_0 -Massenbrüchen hin schwellen die Tröpfchen immer weiter mit Sulfolan an, bis sie an der oberen Phasengrenze ihre maximale Schwellung erreichen. Noch geringere C_8E_0 -Massenbrüche führen zu elongierten mit Sulfolan geschwollenen Mizellen und schließlich zu kontinuierlichen Netzwerken aus Sulfolan in *n*-Oktan. Bei Erhöhung des Sulfolanmassenbruchs verjüngt sich der Einphasenkanal bis die Menge an Tensid nicht mehr ausreicht, um das Sulfolan vollständig im *n*-Oktan zu solubilisieren. Es entsteht das Dreiphasengebiet. Entlang der oberen Phasengrenze, d.h. zu höheren Sulfolangehalten und niedrigeren C_8E_0 Massenbrüchen nimmt die Größe der Tröpfchen zu.

Mikrostrukturierung des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₈ – C₈E₀

Um die Zunahme der Tröpfchengröße auf dem Weg zur Phaseninversion nachzuweisen, wurden im Phasendiagramm bei konstantem $\gamma_b = 0.10$ (Abbildung 4.8) dynamische Lichtstreuungsmessungen (DLS) durchgeführt. Für kugelförmige Objekte erhält man aus der DLS quantitativ den Diffusionskoeffizienten der Tröpfchen. Im experimentellen Teil (Abschnitt 8.1.4) werden Details zu dieser Methode angegeben. Die *Landau-Placzek* Beziehung

$$\Gamma = Dq^2 \quad (4.1)$$

verknüpft die Zeitkonstante Γ der aus den Messungen erhaltenen Autokorrelationsfunktion mit dem Diffusionskoeffizienten D und dem Streuvektor q . Aus dem Diffusionskoeffizienten lässt sich für kugelförmige Objekte mit der *Stokes-Einstein* Beziehung

$$r_{\text{hyd}} = \frac{k_B T}{6\pi \eta D} \quad (4.2)$$

bei Kenntnis der Viskosität η des kontinuierlichen Lösemittels der hydrodynamische Radius der Tröpfchen berechnen.

Abbildung 4.9 zeigt exemplarisch eine Auftragung der aus den Autokorrelationsfunktionen erhaltenen Zeitkonstanten Γ als Funktion des Streuvektorquadrats q^2 . Wie erwartet besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Γ und q^2 . Die Anpassung einer linearen Funktion zeigt, dass die Gerade durch den Ursprung geht. Anhand von Gleichung (4.1) kann der Diffusionskoeffizient der Sulfolan-in-*n*-Oktan Tröpfchen aus der Steigung der resultierenden Gerade ermittelt werden. Für die unten dargestellte Messung ergibt der Diffusionskoeffizient $D = 3.52 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Anhand von Gleichung (4.2) kann der hydrodynamische Radius der Tröpfchen auf $r_{\text{hyd}} = 14.15 \text{ nm}$ berechnet werden.

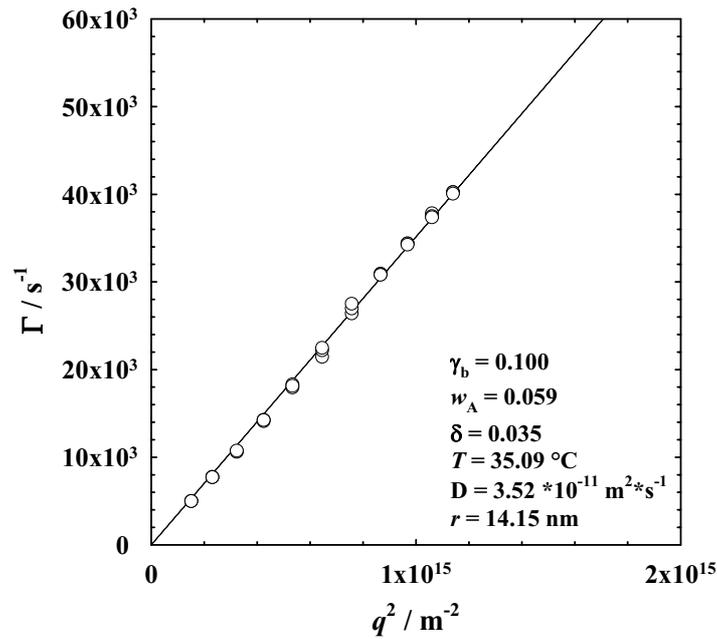


Abbildung 4.9: Exemplarische Auftragung der aus den Autokorrelationsfunktionen ermittelten Zeitkonstanten Γ als Funktion des Streuvektorquadrats q^2 . Die Daten weisen einen linearen Zusammenhang auf und gehen durch den Ursprung. Anhand von Gleichung (4.1) kann der Diffusionskoeffizient aus der Steigung der Gerade ermittelt werden.

Auf diese Weise wurde für mehrere Zusammensetzungen der hydrodynamische Radius der Tröpfchen ermittelt. Abbildung 4.10 zeigt links das aus Abbildung 4.8 schon bekannte Phasendiagramm. An der oberen Phasengrenze sollen Sulfolan-in-*n*-Oktan Tröpfchen vorliegen. Die Zusammensetzungen der Proben für die DLS Messungen sind in diesem Diagramm als gefüllte Kreise eingetragen. Rechts sieht man die aus den DLS Messungen resultierenden hydrodynamischen Radien der Sulfolantröpfchen.

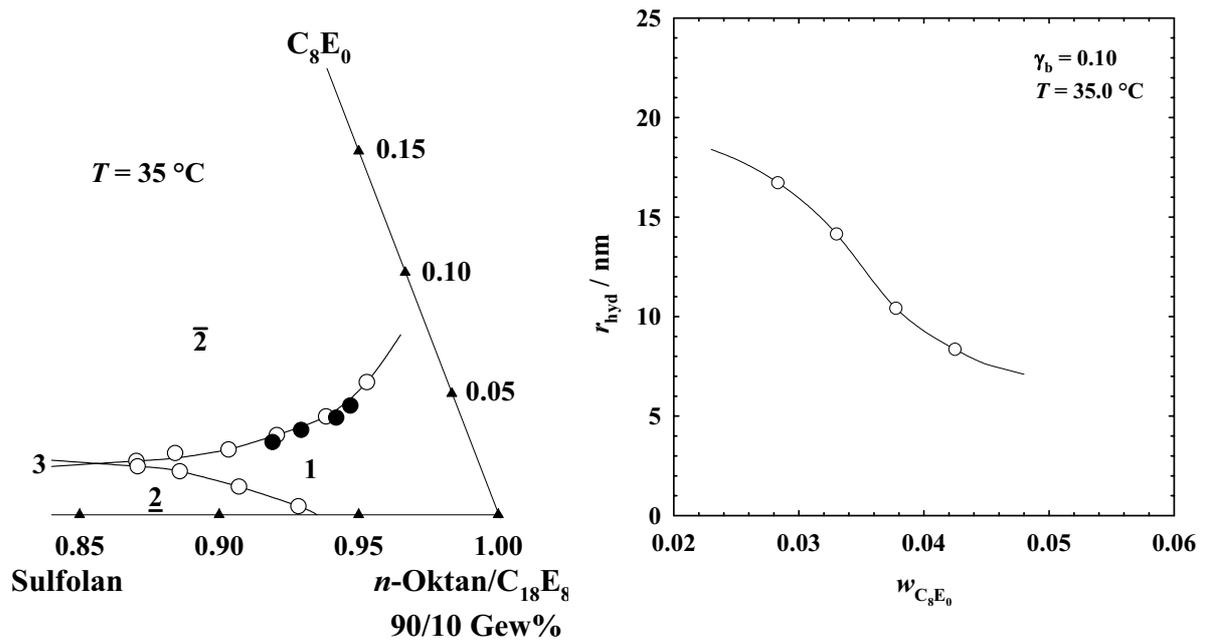


Abbildung 4.10: Links: Phasendiagramm des Systems Sulfolan – n -Oktan – $C_{18}E_8$ – C_8E_0 als Funktion des Sulfolan- und des C_8E_0 Massenbruchs bei $T = 35.0\text{ °C}$ und $\gamma_b = 0.10$. Die gefüllten Kreise sind die Zusammensetzungen der DLS-Proben. Rechts: hydrodynamische Radien der Sulfolantröpfchen an der oberen Phasengrenze als Funktion des C_8E_0 Massenbruchs. Die Tröpfchen werden mit abnehmendem C_8E_0 Massenbruch, d.h. entlang der oberen Phasengrenze hin zu höheren Sulfolanmassenbrüchen, größer.

Die hydrodynamischen Radien nehmen mit sinkendem C_8E_0 Massenbruch, d.h. entlang der oberen Phasengrenze hin zu höheren Sulfolgehalten von $r_{\text{hyd}} = 8.4\text{ nm}$ zu $r_{\text{hyd}} = 16.7\text{ nm}$ zu.

Man erkennt, dass die Zunahme der Tröpfchengröße mit sinkendem C_8E_0 -Massenbruch nicht linear ist. Bei sehr kleinen Cotensidmassenbrüchen scheint die Strukturgröße langsamer zuzunehmen. Das Verhalten der Strukturgröße als Funktion der Temperatur von einfachen Systemen $H_2O - n\text{-Alkan} - C_iE_j$ und auch als Funktion des Cotensidmassenbruchs von hydrophilen Systemen $H_2O - n\text{-Alkan} - C_8G_1 - C_8E_0$ ist bekannt ([19,57] und Referenzen darin). So zeigte es sich, dass als Funktion der Temperatur bzw. des C_8E_0 Massenbruchs die Strukturgröße ausgehend von Öltröpfchen in Wasser hin zu bikontinuierlichen Strukturen zunimmt. Bei der Phaseninversion, d.h. die mittlere Krümmung ist null, sind die bikontinuierlichen Strukturen maximal groß. Erhöht man die Temperatur bzw. den Cotensidmassenbruch weiter, so nimmt die Strukturgröße wieder ab, bis schließlich Wassertröpfchen in Öl vorliegen. Diese schrumpfen mit steigender Temperatur bzw. steigendem Cotensidmassenbruch weiter. Dieses Verhalten wird auch in Abbildung 4.10 für die Sulfolantröpfchen in n -Oktan beobachtet. Die experimentell ermittelte Strukturgröße der

Tröpfchen nimmt mit steigendem Cotensidmassenbruch ab. Dies beweist die Phaseninversion.

Dies bedeutet, dass zur Synthese von Nanopartikeln inerte Sulfolantröpfchen-Mikroemulsionen vorliegen. Diese sind hervorragend geeignet für den Einsatz reaktiver Reagenzien.

4.3. Zusammenfassung

Mit ihrer Fähigkeit, Wasser und Öl mit einer großen internen Grenzfläche zu solubilisieren, eignen sich Mikroemulsionen besonders für die chemische Synthese. Kompartimentierende Wasser- oder Öltröpfchen können dabei z.B. hervorragend als Nanokontainer verwendet werden. Aber auch ihre Fähigkeit, die in der chemischen Synthese oft auftretende Reaktand-Inkompatibilität zu überwinden ist von großem Interesse. Jedoch besitzen ternäre Systeme H_2O – Öl – Tensid den Nachteil, nicht inert gegenüber einer Vielzahl von Reaktionskomponenten zu sein, was ihre Möglichkeiten als Reaktionsmedien stark einschränkt. Demzufolge besitzen Mikroemulsionen aus inerten Reaktionskomponenten ein großes Anwendungspotential als generelle Reaktionsmedien.

Als erster Schritt in die Richtung inerner Mikroemulsionen wurde die reaktivste Komponente, nämlich das Wasser, gegen das sehr inerte Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan, Abbildung 4.1) ausgetauscht. Dieses Lösungsmittel ist sehr polar und löst sich somit vollständig im Wasser. Deshalb wurde zunächst der Einfluss von Sulfolan auf das binäre Randsystem H_2O – C_{12}E_5 untersucht (Abbildung 4.2). Die obere Mischungslücke verschiebt sich bei Zugabe von Sulfolan deutlich zu höheren Temperaturen und zu höheren Tensidmassenbrüchen. Im pseudo-ternären System Sulfolan/ H_2O – *n*-Oktan – C_{12}E_4 wurde dementsprechend auch ein Gang des Phasenverhaltens zu höheren Temperaturen und höheren Tensidmassenbrüchen γ bei Sulfolanzugabe bis $\Psi = 0.60$ gefunden (Abbildung 4.3). Bei weiterer Zugabe von Sulfolan oberhalb von $\Psi = 0.60$ bis $\Psi = 0.85$ sinkt das Phasenverhalten plötzlich zu tieferen Temperaturen. Dieses Verhalten ist typisch bei Annäherung eines Mikroemulsionssystems an einen trikritischen Punkt [52,121], an dem die Mikrostruktur der Mischung kollabiert. Zur Kompensation dieser Temperaturverschiebung wurde das hydrophilere C_{12}E_5 zum System Sulfolan/ H_2O – *n*-Oktan – C_{12}E_4 hinzugegeben (Abbildung 4.4). Damit konnten Mikroemulsionen mit einem Sulfolangehalt von $\Psi = 0.90$ in der polaren Phase dargestellt werden. Jedoch wurde bei $\Psi = 0.925$ der trikritische Punkt wieder überschritten.

Zur Überwindung des trikritischen Punktes wurde das Tensidgemisch $C_{12}E_4/C_{12}E_5$ gegen das sehr langkettige Gemisch aus $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ ausgetauscht (Abbildung 4.5). So konnte erstmals eine Mikroemulsion aus Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_6/C_{18}E_8$ mit $\delta_{C_{18}E_8} = 0.75$ dargestellt werden (Abbildung 4.6).

Die Reaktionsführung in der chemischen Synthese wird zu Stabilisierung von Zwischen- und Übergangsprodukten häufig bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Der Einsatz von Cotensiden ist ein gangbarer Weg die Invertierung der Krümmung des amphiphilen Films bei konstanten niedrigen Temperaturen zu erreichen. Dazu wurde das Phasenverhalten des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – $C_{18}E_8 - C_8E_0$ bei $T = 35.0\text{ °C}$ als Funktion des Tensid- und Cotensidmassenbruchs untersucht (Abbildung 4.7). Es wurden $\gamma = 0.15$ an Tensid und Cotensid benötigt, um Sulfolan und Öl vollständig zu solubilisieren.

Sulfolantröpfchen in Öl wurden anhand von Schnitten durch den Phasentetraeder bei konstantem $\gamma_b = 0.10$ und $T = 35.0\text{ °C}$ als Funktion des Sulfolan- und des Cotensidmassenbruchs untersucht (Abbildung 4.8). Die Größe der an der oberen Phasengrenze vorliegenden Sulfolantröpfchen wurde mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Es zeigte sich, dass die Größe der Tröpfchen mit sinkendem Cotensidanteil zunimmt, was ein Beweis für die Phaseninversion ist (Abbildung 4.10).

Der Austausch des Wassers gegen eine andere inerte polare Komponente in nichtionischen Mikroemulsionen wurde erfolgreich durchgeführt. Zukünftig sollen in diesem inerten Reaktionsmedium geeignete chemische Reaktionen durchgeführt werden.

5. Mikroemulsionen zur organisch chemischen Synthese

Die folgenden Kapitel zeigen, dass Mikroemulsionen als generelles Reaktionsmedium mit großem Erfolg eingesetzt werden können. Dazu werden organische und anorganische Reaktionen in Mikroemulsionen des Typs H₂O – Öl – Tensid – Cotensid durchgeführt. In diesem Kapitel werden Mikroemulsionen zur Überwindung von Reaktand-Inkompatibilitäten unter relativ milden Bedingungen zur Epoxidierung von α,β -ungesättigten Enonen verwendet. In Kapitel 6 werden monodisperse Nanopartikel aus kompartmentierenden Wassertröpfchen-in-Öl Systemen dargestellt.

5.1. State of the Art

Eine organische Synthese ist ein gangbarer Weg aus leicht erhältlichen und billigen Substraten wichtige Chemikalien, Medikamente und andere Produkte herzustellen. Jedoch steht man häufig dem Problem gegenüber, dass die eingesetzten Reaktanden sehr unterschiedliche Lösungseigenschaften besitzen. Man spricht dann von einer Reaktand-Inkompatibilität. In vielen organischen Reaktionen müssen wasserlösliche anorganische Salze auf der einen Seite mit organischen wasserunlöslichen Substraten auf der anderen Seite reagieren. Viele Reaktionen, wie z.B. die basische Hydrolyse von Estern, die oxidative Spaltung von Olefinen oder die nukleophile Reaktion an Benzylhalogenen sind typische Beispiele. Es ist gängige Praxis, dieses Problem zu umgehen, indem als Lösungsmittel polar protische Lösungsmittel oder polar aprotische wie DMSO⁹ oder DMF¹⁰ verwendet werden. Diese können zumeist die sehr polaren und unpolaren Komponenten lösen und so zu einem angemessenen Kontakt der Edukte führen. Allerdings haben solche Lösungsmittel drei hauptsächliche Nachteile: sie sind teuer, giftig und können aufgrund eines sehr hohen Siedepunkts nach einer Reaktion nur schwer entfernt werden [38].

Werden die Reaktanden in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst, so findet die Reaktion an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten statt. Diese Grenzfläche kann durch intensives mechanisches Rühren oder durch den Einsatz von Phasentransferkatalysatoren (PTA) vergrößert werden. Diese PTAs – zumeist quaternäre Ammoniumsalze oder

⁹ Dimethylsulfoxid

¹⁰ Dimethylformamid

Kronenether – sind weit verbreitet für die Anwendung in Zweiphasenreaktionen. Ihre Wirkung beruht darauf, ionische Reaktanden in die Ölphase zu transportieren. In dieser Phase nimmt die Reaktivität des Reaktanden erheblich zu, da er nur schlecht vom Öl solvatisiert wird.

Die Eigenschaften dieser PTAs wurden für Oxidationsreaktionen schon mit großem Erfolg genutzt [38,123,124]. Epoxide gelten in der organischen Synthese als ideale Vorstufen für weitere Synthesen. Die Epoxidierung von Enonen [125], darunter insbesondere die basische Epoxidierung von *trans*-Chalkon mit H₂O₂ unter *Weitz-Scheffer* Bedingungen [126], kann als Modellreaktion zur einfachen Synthese von Epoxiden diskutiert werden. *Jew* et al. z.B. fanden eine ausgeprägte Erhöhung der Enantioselektivität sowie eine starke Reaktionsbeschleunigung der Epoxidierungsreaktionen bei Verwendung von enantiomer reinen PTAs und katalytischen Mengen von technischem Tensid [39]. *Maruroka* und Mitarbeiter berichteten von einer signifikanten Reaktionsbeschleunigung von phasentransferkatalysierten Enon Epoxidierungen und Alkylierungen durch die Verwendung von nicht-chiralen PTAs mit gleichzeitiger Ultraschallbehandlung [127].

Die in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionen bieten mit ihrer großen internen Grenzfläche zwischen inkompatiblen Lösungsmitteln von bis zu 100 m² / ml ein hohes Potential als *smarte* Reaktionsmedien eingesetzt zu werden. So wurde der Verwendung dieser makroskopisch homogenen aber mikroskopisch heterogenen Systeme als Reaktionsmedium in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gewidmet. Dabei konnten aus kompartimentierenden Wassertröpfchen Nanopartikel designed [21,23,128], die unpolare „Öl“ – Komponente polymerisiert [121,129,130] aber auch enzymatische Reaktionen [131] durchgeführt werden.

Durch viele Reaktionen konnte gezeigt werden, dass Mikroemulsionen geeignete Reaktionsmedien für die organische Synthese sind [37]. So wurden z.B. verschiedene hydrophobe Substrate oxidiert [132], Phenole alkyliert [133] und nukleophile Substitutionsreaktionen [40] sowie in ersten Versuchen katalytische Epoxidierungsreaktionen [42] von Olefinen durchgeführt. Als leistungsstarke Methode wurde kürzlich der Mikroemulsions- und der PTA- Ansatz kombiniert, was zu starken Reaktionsbeschleunigungen führte [41,134,135]. Jedoch befassten sich bisher nur wenige Autoren mit diesem leistungsfähigen Ansatz.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der organischen Epoxidierungsreaktionen an α,β -ungesättigten Enonen dargestellt, die unter *Weitz-Scheffer* Bedingungen in nichtionischen Mikroemulsionssystemen mit und ohne PTAs durchgeführt wurden. Diese Ergebnisse entstanden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Berkessel* (Institut für Organische

Chemie, Universität zu Köln). Kapitel 5.2 befasst sich zunächst mit der Epoxidierungsreaktion von *trans*-Chalkon (**I**) in auf nichtionischen Tensiden basierten C_iE_j (*n*-Alkyl-polyglycolether) und C_nG_m (*n*-Alkyl- β -D-polyglycosid) Mikroemulsionen. Anschließend wird als zweite Reaktion die Epoxidierung von Vitamin K₃ in Mikroemulsionen unter *Weitz-Scheffer* Bedingungen untersucht. In Kapitel 5.3 werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Umsetzungen in den verschiedenen Reaktionsmedien verglichen und diskutiert. Kapitel 5.4 fasst die gewonnenen Erkenntnisse kurz zusammen.

5.2. Epoxidierungen in Mikroemulsionen

Die basische Epoxidierung von α,β -ungesättigten Enonen mit Wasserstoffperoxid ist ein billiger und umweltfreundlicher Weg Epoxide darzustellen. In Abschnitt 5.2.1 wird die Epoxidierung von *trans*-Chalkon (**I**) in Mikroemulsionen vorgestellt. *trans*-Chalkon (**I**) wurde als Substrat gewählt, da es ein leicht zu oxidierendes Reagenz ist und somit zur modellhaften Untersuchung von Epoxidierungen in Mikroemulsionen gut geeignet ist. In einem nächsten Schritt soll diese Methodik auf das weitaus schwieriger umzusetzende Vitamin K₃ (**III**) übertragen werden. Dies wird in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

5.2.1. Epoxidierung von *trans*-Chalkon

Die Epoxidierung von *trans*-Chalkon (**I**) zum Epoxid *rac*-**II** sollte in bikontinuierlichen Mikrostrukturen, die in der Nähe des \tilde{X} -Punkts existieren, durchgeführt werden. Diese bikontinuierlichen Mikrostrukturen wurden gewählt, da die Reaktanden in der kontinuierlichen Wasser- bzw. Ölphase ungehindert diffundieren können. Nimmt man Tröpfchen und schließt einen Reaktand in die Tröpfchen ein, so ist die Diffusion des eingeschlossenen Reaktanden nicht mehr ungehindert, d.h. eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Art der Mikrostruktur kann angenommen werden.

Das Reaktionsschema der Epoxidierung von *trans*-Chalkon unter *Weitz-Scheffer* Bedingungen ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Wie dort zu sehen ist, wird im vorgelagerten Gleichgewicht (A), der Deprotonierung des H₂O₂ mit NaOH, das reaktive HOO⁻ Ion erzeugt. Dieses addiert sich nukleophil an die β -Position des α,β -ungesättigten Enons (**I**) (B). Das *trans*-Chalkon (**I**) und das β -Peroxyenolat Addukt (B, Mitte) liegen dann im Gleichgewicht miteinander vor. Der Ringschluss zum Epoxid *rac*-**II** findet aus diesem Gleichgewicht heraus irreversibel statt.

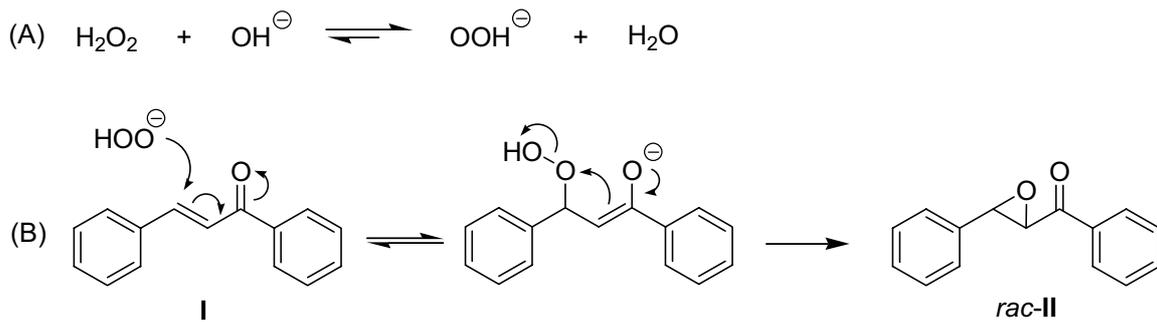


Abbildung 5.1: Epoxidierung von *trans*-Chalkons (**I**) zum Epoxid *rac*-**II**.

Die Deprotonierung von H_2O_2 mit NaOH in der wässrigen Phase bestimmt maßgeblich die Konzentration der reaktiven Spezies HOO^\ominus im Wasser (A). Aufgrund eines pK_a Werts von H_2O_2 von $\text{pK}_a = 11.65$ ist die Bildung des Hydrogenperoxid Anions HOO^\ominus bevorzugt [136]. Die Reaktion des *trans*-Chalkons (**I**) mit dem reaktiven HOO^\ominus (B) findet an der Grenzfläche in der Mikroemulsion statt und konsumiert dabei ein Moläquivalent des H_2O_2 . Wie von *Boyer et al.* schon diskutiert [126], ist das Produkt *rac*-**II** unreaktiv, d.h. für ein Epoxid relativ stabil, gegenüber der Ringöffnung durch HO^\ominus und HOO^\ominus .

Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5 (-\text{DTAB})$

Zur Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Mikroemulsionen ist es zunächst nötig den Einfluss der Edukte auf das Phasenverhalten des verwendeten Basissystems zu kennen und wenn nötig durch die Zugabe weiterer Komponenten wie z.B. eines zusätzlichen Tensids zu kompensieren. Auch hier wurde das Phasenverhalten dieser multikomponenten Systeme in Form von Schnitten durch das Phasenprisma bei konstantem α als Funktion des Tensidmassenbruchs γ und der Temperatur durch das Phasenprisma studiert. Abbildung 5.2 zeigt ein solches Phasendiagramm für das pseudo-ternäre System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5 (-\text{DTAB}, 10 \text{ mol}\%)$ bei $\delta_{\text{C}_{10}\text{E}_5} = 0.225$ und $\alpha = 0.4120$ (entspricht $\phi = 0.50$, d.h. gleiche Volumina von Wasser und Öl). Die Konzentration von NaOH und H_2O_2 bezogen auf den Wasseranteil sind jeweils $c(\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}_2) = 0.30 \text{ M}$, die von *trans*-Chalkon in *n*-Oktan $c(\textit{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$. Das Tensidgemisch $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ wurde so eingestellt, dass die Temperatur des \tilde{X} -Punkts bei $\tilde{T} \approx 18^\circ\text{C}$ liegt und somit die Reaktion auch bei dieser niedrigen Temperatur geführt werden konnte. Das Phasendiagramm weist das zu erwartende Phasenverhalten auf. Bei tiefen Temperaturen liegt das Zweiphasengebiet $\underline{2}$ vor, dass bei Temperaturerhöhung je nach Tensidkonzentration in ein Drei- bzw. Einphasengebiet übergeht. Bei hohen Temperaturen existiert das Zweiphasengebiet $\bar{2}$. Ab einem Tensidmassenbruch von $\gamma \approx 0.18$ liegt außerdem noch eine

lamellare Phase L_α innerhalb des Einphasengebiets vor. Die Zugabe von 10 mol% des Phasentransferkatalysators Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB, bezogen auf das Substrat) besitzt keine Auswirkungen auf das Phasenverhalten des Systems.

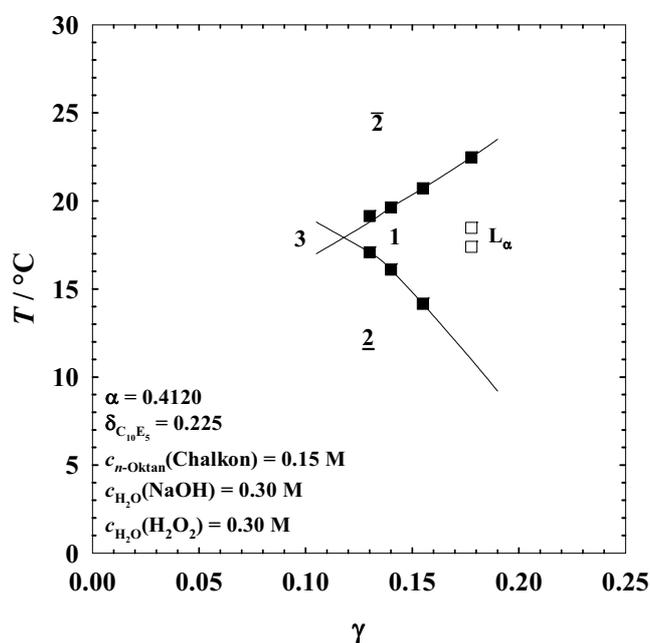


Abbildung 5.2: T - γ Phasendiagramm des Systems $H_2O/NaOH/H_2O_2 - n\text{-Oktan}/trans\text{-Chalkon} - C_{10}E_4/C_{10}E_5$ (– DTAB, 10mol%) bei $\delta_{C_{10}E_5} = 0.225$ und $\alpha = 0.4120$. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{T} = (18 \pm 0.2) ^\circ C$ und $\tilde{\gamma} = 0.120 \pm 0.01$. Die Konzentrationen an NaOH und H_2O_2 in der wässrigen Phase sind jeweils $c(NaOH, H_2O_2) = 0.30 \text{ M}$ und von $trans\text{-Chalkon}$ (I) in $n\text{-Oktan}$ $c(trans\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$. Die Zugabe von 10 mol% des Phasentransferkatalysators Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) (bezogen auf das Substrat) beeinflusst das Phasenverhalten des Systems nicht.

Um den Einfluss zum einen der Mikroemulsion und zum anderen des PTAs DTAB auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen wurde die Transformation des α,β -ungesättigten Enons (I) zu Epoxidracemat $rac\text{-II}$ im Zweiphasensystem $H_2O/NaOH/H_2O_2 - n\text{-Oktan}/trans\text{-Chalkon}$ sowie in den Mikroemulsionssystemen $H_2O/NaOH/H_2O_2 - n\text{-Oktan}/trans\text{-Chalkon} - C_{10}E_4/C_{10}E_5$ mit und ohne 10 mol% DTAB durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen in der Mikroemulsion mit bzw. ohne DTAB sind in Abbildung 5.2 durch einen „Stern“ gekennzeichnet.

Die Reaktionsprofile der Reaktion wurden per HPLC¹¹ bestimmt und sind in Abbildung 5.3 dargestellt. In dieser Abbildung sind die Epoxid Ausbeuten als Funktion der Zeit gezeigt. Die Zusammensetzungen und Messbedingungen sind in Tabelle 5.1 gezeigt. Die Daten

¹¹ Näheres zur Aufarbeitung und Charakterisierung der Produkte ist im Anhang dargestellt.

wurden mittels Exponentialfunktionen des Typs $y(t) = A(1 - \exp(-t/\tau))$ angepasst, wodurch die Zeitkonstante τ als Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion ermittelt werden konnte (Tabelle 5.1).

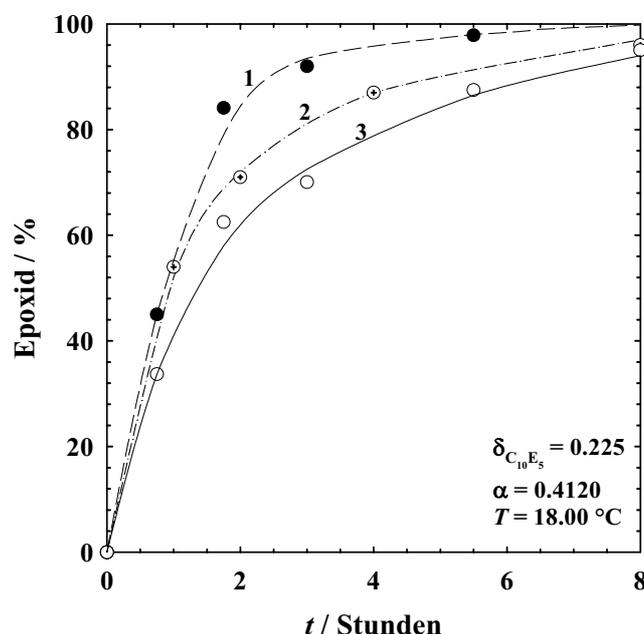


Abbildung 5.3: Reaktionsprofile der Reaktion von *trans*-Chalkon (I) zum Epoxid *rac*-II. Die Reaktion wurde in der Mikroemulsion des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ (- DTAB, 10 mol%) bei $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.30 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.30 \text{ M}$ und $c_{n\text{-Oktan}}(\textit{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$ einmal mit 10 mol% DTAB (gefüllte Kreise) und ohne DTAB (ungefüllte Kreise mit Punkt) geführt. Weiterhin ist der Verlauf im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon}$ (offene Kreise) bei gleichen Konzentration von NaOH, H_2O_2 und *trans*-Chalkon bei Zugabe von 10 mol% DTAB bezogen auf das Substrat gezeigt. Die Linien sind zur Führung des Auges.

Tabelle 5.1: Reaktionszusammensetzungen im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ (- DTAB) mit und ohne DTAB sowie im entsprechendem Zweiphasensystem mit DTAB bei konstantem $\alpha = 0.4120$ und $T = 18.00 \text{ }^\circ\text{C}$.

| Nr. | Äquivalente von | | | Konzentrationen / M | | | $\tau / *10^2 \text{ s}$ | γ | $\delta_{\text{C}_{10}\text{E}_5}$ | DTAB |
|-----|------------------------|------|-----------------------|------------------------|------|-----------------------|--------------------------|----------|------------------------------------|---------|
| | H_2O_2 | NaOH | <i>trans</i> -Chalkon | H_2O_2 | NaOH | <i>trans</i> -Chalkon | | | | |
| 1 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 39.79 | 0.155 | 0.225 | 10 mol% |
| 2 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 46.20 | 0.155 | 0.225 | 0 mol% |
| 3 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 68.47 | - | - | 10 mol% |

Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, ergibt sich bei Durchführung der Reaktion in der Mikroemulsion mit DTAB (1) der schnellste Umsatz. Nach $t = 6$ h ergaben sich quantitative Ausbeuten. Im Vergleich dazu verlief die Reaktion in der Mikroemulsion ohne DTAB (2) etwas langsamer und es wurden quantitative Umsätze erst nach ca. $t = 8$ h erreicht. Im System ohne Tensid aber mit 10 mol% DTAB verlief die Reaktion am langsamsten und zeigte nach etwa $t = 10$ h quantitative Umsätze. Im Zweiphasensystem ohne Tensid und ohne DTAB zeigte sich auch nach $t = 24$ h kein Umsatz. Die ermittelten Zeitkonstanten τ geben diesen Trend quantitativ wieder. τ ist im Mikroemulsionssystem mit DTAB $\tau = 39.79 \cdot 10^2$ s, ohne DTAB $\tau = 46.20 \cdot 10^2$ s und im heterogenen Zweiphasensystem $\tau = 68.47 \cdot 10^2$ s. Die Reaktion verläuft also in beiden Mikroemulsionssystemen erheblich schneller (etwa doppelt so schnell).

Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{E}_1 - \text{C}_8\text{E}_0 (-\text{DTAB})$

Die Transformation des *trans*-Chalkons (**I**) zum Epoxid *rac*-**II** wurde im pseudo-quaternären Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0 (-\text{DTAB}, 10 \text{ mol}\%)$ durchgeführt. Durch die Ausbildung einer aus dem chiralen Tensid C_8G_1 aufgebauten chiralen Grenzfläche erhoffte man sich, dass eine Chiralität im Epoxidgemisch *rac*-**II** induziert werden kann. Zu Beginn der Untersuchungen steht wieder die Charakterisierung des Phasenverhaltens. Auch in diesem System soll die Reaktion wieder in der bikontinuierlichen Struktur durchgeführt werden. Aufgrund der schwachen Temperaturabhängigkeit des auf Kohlenhydraten basierten Tensids C_8G_1 wird das hydrophobe Cotensid C_8E_0 eingesetzt, um die Krümmung des amphiphilen Grenzflächenfilms von Öl-in-Wasser auf bikontinuierliche Mikroemulsionen einzustellen (siehe auch Abbildung 2.9 und Abbildung 4.7). Das Phasenverhalten eines pseudo-quaternären Systems wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur in einem Phasentetraeder beschrieben [58,137]. Zweidimensionale Schnitte durch diesen Tetraeder werden üblicherweise zur Charakterisierung eines Systems benutzt. Abbildung 5.4 zeigt zwei dieser Phasendiagramme des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ als Funktion des Tensid- und Cotensidmassenbruchs bei unterschiedlichen Konzentrationen an Edukten. Beide sind bei $\alpha = 0.4120$ und $T = 18.00$ °C aufgenommen worden.

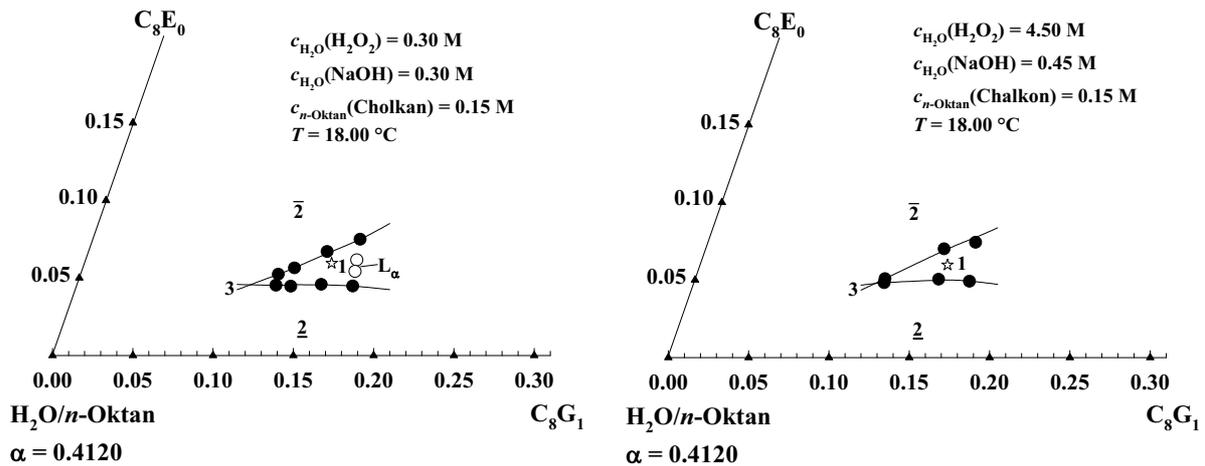


Abbildung 5.4: Phasendiagramme des pseudo-quaternären Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ bei $\alpha = 0.4120$ und $T = 18.00\text{ }^\circ\text{C}$. Links: Konzentrationen von NaOH und H_2O_2 in Wasser sind jeweils $c = 0.30\text{ M}$ und von $\text{trans}\text{-Chalkon}$ in $n\text{-Oktan}$ $c = 0.15\text{ M}$. Rechts: Konzentrationen von NaOH und H_2O_2 in Wasser sind $c(\text{NaOH}) = 0.45\text{ M}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50\text{ M}$ und von $\text{trans}\text{-Chalkon}$ in $n\text{-Oktan}$ $c = 0.15\text{ M}$. Die Position der beiden $\tilde{\text{X}}$ -Punkte unterscheidet sich kaum. Der $\tilde{\text{X}}$ -Punkt des bekannten reinen Systems $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ gemessen bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ stimmt im Rahmen des Messfehlers ebenfalls damit überein. Dies bedeutet, dass die Edukte auch in diesem System keinen merklichen Einfluss auf das Phasenverhalten besitzen.

Im linken Diagramm sind die Konzentrationen von NaOH und H_2O_2 in Wasser jeweils $c(\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}_2) = 0.30\text{ M}$ und von $\text{trans}\text{-Chalkon}$ in $n\text{-Oktan}$ $c(\text{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15\text{ M}$. Im rechten Diagramm sind die Konzentrationen von NaOH und H_2O_2 in Wasser $c(\text{NaOH}) = 0.45\text{ M}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50\text{ M}$ sowie von $\text{trans}\text{-Chalkon}$ in $n\text{-Oktan}$ $c(\text{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15\text{ M}$. Beide Phasendiagramme weisen den typischen Verlauf der Phasengrenzen am $\tilde{\text{X}}$ -Punkt auf. Bei kleinen Werten von γ findet man die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow \underline{3} \rightarrow \bar{2}$, bei größeren $\underline{2} \rightarrow \underline{1} \rightarrow \bar{2}$. Die Zusammensetzungen an den Fischschwanzpunkten sind im Rahmen des Messfehlers identisch. Sie stimmen gut mit der des Vierkomponentensystems aus $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ und $\alpha = 0.4120$ überein [57,58,137]. Folglich besitzen weder H_2O_2 und NaOH noch $\text{trans}\text{-Chalkon}$ (I) einen merklichen Einfluss auf das Phasenverhalten dieses Systems. Nicht einmal die Erhöhung von $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.30\text{ M}$ auf $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50\text{ M}$ führt zu einer Verschiebung der Phasengrenzen.

Um den Einfluss der Mikroemulsion, der Reaktandkonzentration und des PTAs zu untersuchen, wurden Reaktionsverläufe in drei Mikroemulsionssystemen per HPLC verfolgt und mit dem Zweikomponentensystem verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Mikroemulsion, der Kurve 4 entspricht, enthielt hohe

Reaktandkonzentrationen (siehe Stern in Abbildung 5.4, rechts). Die mit 5 und 6 gekennzeichneten Systeme enthielten geringere Konzentrationen an Reaktanden (siehe Stern in Abbildung 5.4, links). Der Reaktionsverlauf in diesem System wurde mit (5) und ohne (6) 10 mol% DTAB untersucht. Die Zugabe von 10 mol% DTAB zur Mischung beeinflusst auch hier das Phasenverhalten nicht. Tabelle 5.2 gibt die exakte Zusammensetzung und die wie oben ermittelte Zeitkonstante τ an.

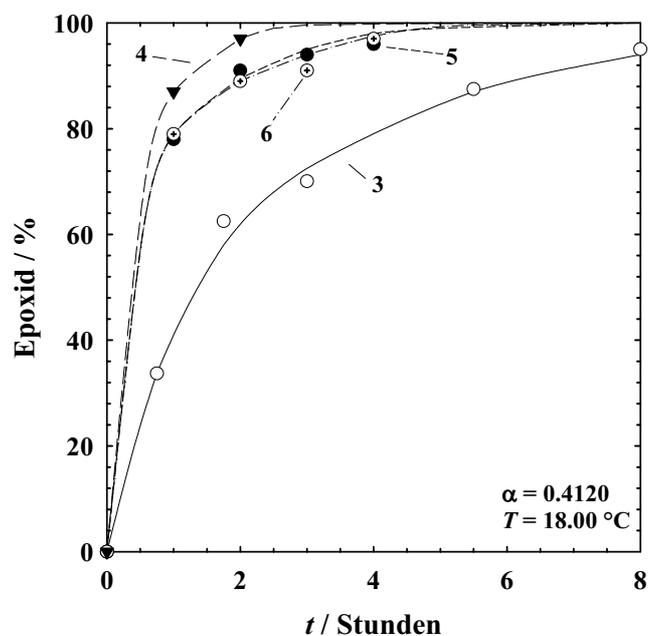


Abbildung 5.5: Reaktionsprofile für den Umsatz von *trans*-Chalkon (I) zum Epoxid *rac*-II bei $T = 18.00 \text{ }^\circ\text{C}$ im Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ (- DTAB) mit und ohne 10 mol% DTAB. Die Dreiecke zeigen den Verlauf bei $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50 \text{ M}$ und $c(\text{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$. Die gefüllten und gepunkteten Kreise zeigen den Verlauf bei $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.30 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{H}_2\text{O}_2) = 0.30 \text{ M}$ und $c(\text{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$ mit bzw. ohne DTAB. Die leeren Kreise zeigen den Umsatz im heterogenen Zweiphasensystem mit $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.30 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = (\text{H}_2\text{O}_2) = 0.30 \text{ M}$ und $c(\text{trans}\text{-Chalkon}) = 0.15 \text{ M}$. Die Linien sind zur Führung des Auges.

Tabelle 5.2: Reaktionszusammensetzungen im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ (- DTAB) mit und ohne DTAB bei unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktanden sowie im entsprechendem Zweiphasensystem mit DTAB bei konstantem $\alpha = 0.4120$ und $T = 18.00$ °C.

| Nr. | Äquivalente von | | | Konzentrationen / M | | | | | | |
|-----|------------------------|------|-----------------------|------------------------|------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------|
| | H_2O_2 | NaOH | <i>trans</i> -Chalkon | H_2O_2 | NaOH | <i>trans</i> -Chalkon | $\tau / *10^2 \text{ s}$ | $w_{\text{C}_8\text{G}_1}$ | $w_{\text{C}_8\text{E}_0}$ | DTAB |
| 4 | 30 | 3 | 1 | 4.50 | 0.45 | 0.15 | 16.64 | 0.154 | 0.06 | 0 mol% |
| 5 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 21.20 | 0.154 | 0.06 | 10 mol% |
| 6 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 19.93 | 0.154 | 0.06 | 0 mol% |
| 3 | 2 | 2 | 1 | 0.30 | 0.30 | 0.15 | 68.47 | - | - | 10 mol% |

Die Mikroemulsion mit 30 Äquivalenten an H_2O_2 zeigte erwartungsgemäß den schnellsten Reaktionsverlauf und einen quantitativen Umsatz nach $t \approx 150$ min (Kurve 4). Die Reaktion in den Mikroemulsionssystemen mit geringeren Konzentrationen an Reaktand (Kurven 5 und 6) verliefen deutlich langsamer. Obwohl eine dieser Mikroemulsionen 10 mol% an DTAB enthielt, findet die Reaktion in beiden Fällen gleich schnell statt, wobei die Reaktion nach jeweils etwa $t = 300$ min quantitativ war. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den ermittelten Zeitkonstanten τ wieder. τ ist für Kurve 4 $\tau = 16.64 * 10^2 \text{ s}$ (hohe Reaktandkonzentrationen) für Kurve 5 $\tau = 21.20 * 10^2 \text{ s}$ (niedrige Reaktandkonzentrationen mit DTAB) und für Kurve 6 $\tau = 19.93 * 10^2 \text{ s}$ (niedrige Reaktandkonzentrationen ohne DTAB). Alle drei Mikroemulsionssysteme zeigen eine erhebliche Reaktionsbeschleunigung gegenüber dem heterogenen Zweiphasensystem mit 10 mol% DTAB ($\tau = 68.47 * 10^2 \text{ s}$). Dessen Reaktionsverlauf ist zu Vergleichszwecken nochmals in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Reaktion ist im letztgenannten Fall auch nach $t = 420$ min noch nicht quantitativ. Somit ist die Reaktion in der Mikroemulsion mit hohen Reaktandkonzentrationen (Kurve 4) etwa vierfach und mit niedrigeren Reaktandkonzentrationen (Kurve 5 und 6) etwa dreifach so schnell wie im heterogenen Zweiphasensystem mit DTAB (Kurve 3). Der direkte Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten in den verschiedenen Systemen ist jedoch nur bei gleicher Konzentration der Reaktanden in Wasser bzw. *n*-Oktan sinnvoll. Dies ist für die Kurven 5, 6 und 3 gegeben.

Diese Ergebnisse sind äußerst vielversprechend. Jedoch war der eigentliche Zweck des Einsatzes von C_8G_1 als chirales Tensid, durch die an der Grenzfläche ablaufende Reaktion eine chirale Induktion zu erhalten. Dies gelang leider nicht. Stattdessen wurden in allen

Versuchen Racemate hergestellt. Es kann nun diskutiert werden, dass die chirale Induktion des C_8G_1 schwach ist. Dies muss aber noch in weiteren Experimenten untersucht werden.

5.2.2. Epoxidierung von Vitamin K₃

Als zweite Reaktion wurde die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierungsreaktion von Vitamin K₃ (V-K₃) (**III**) im Mikroemulsionssystem H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ untersucht. Wiederum sollte die Reaktion in der bikontinuierlichen Struktur durchgeführt werden. Die Transformation des V-K₃ (**III**) zum Epoxid *rac-IV* ist in Abbildung 5.6 schematisch dargestellt.

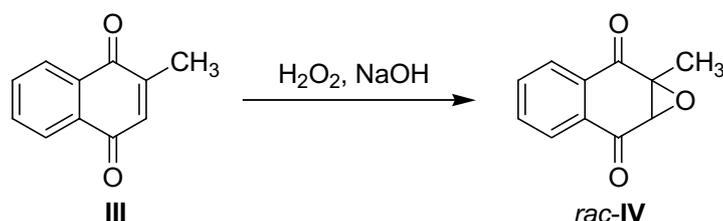


Abbildung 5.6: Reaktionsschema für die Epoxidierung von Vitamin K₃ (**III**) zum Epoxid *rac-IV*.

Die Epoxidierung des V-K₃ (**III**) zum Epoxid *rac-IV* läuft über dasselbe vorgelagerte Gleichgewicht zwischen H₂O₂ und NaOH ab (siehe Abbildung 5.1). Zunächst wird H₂O₂ durch die Base deprotoniert wonach die Reaktion zwischen dem reaktiven HOO⁻ und dem Enon Vitamin K₃ (**III**) zu dem Epoxid *rac-IV* an der Grenzfläche der Mikroemulsion abläuft. Dabei wurde aufgrund der geringen Löslichkeit von V-K₃ (**III**) in *n*-Alkanen das aromatische Öl Toluol als unpolare Phase im Mikroemulsionssystem gewählt.

Das System H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ – C₁₀E₈

Ternäre Systeme der Form H₂O – Toluol – C₁₀E₈ wurden in der Vergangenheit von *Burauer et al.* erforscht [138]. Die Autoren zeigten, dass das Phasenverhalten eines Systems H₂O – *n*-Alkan – C_iE_j auf das Phasenverhalten des ternären Systems H₂O – Toluol – C₁₀E₈ übertragbar ist. Abbildung 5.7 zeigt den *T*- γ -Schnitt durch das Phasenprisma für das System H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.4120$ (entspricht $\phi = 0.446$, d.h. die Volumina von Wasser und Öl sind nicht gleich).

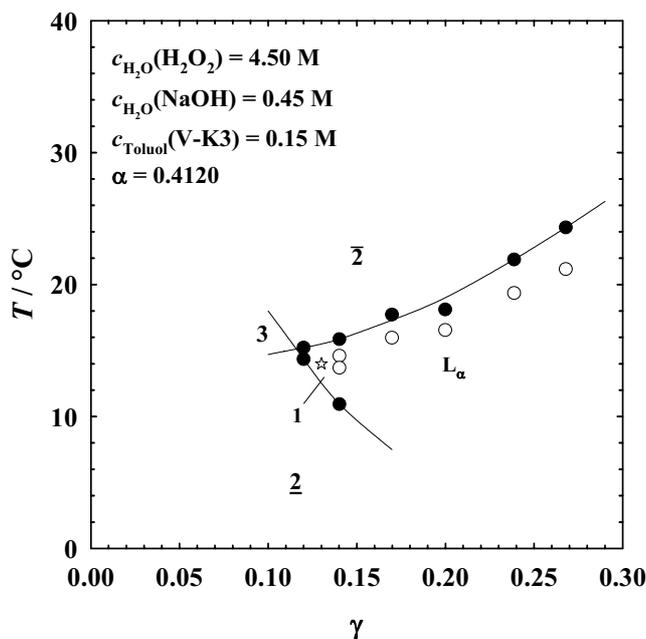


Abbildung 5.7: T - γ Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.4120$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50 \text{ M}$ und $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$. Man erkennt das typische Phasenverhalten von recht effizienten nichtionischen Mikroemulsionen mit einer großen L_α Phase.

Die Konzentrationen von V-K₃ (**III**) bezogen auf Toluol und die von NaOH und H₂O₂ in Wasser sind $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50 \text{ M}$. Aufgrund der nicht gleichen Volumina von Wasser und Toluol ergibt sich daraus ein molares Verhältnis von V-K₃ (**III**) zu NaOH zu H₂O₂ von 1 zu 3.7 zu 37.3. Das Phasendiagramm entspricht dem von nichtionischen Mikroemulsionen. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.116 \pm 0.005$ und $\tilde{T} = (15.1 \pm 0.2)^\circ\text{C}$. Weiterhin existiert im Einphasengebiet eine ausgeprägte lamellare Phase L_α . Diese ist für das mittel-effiziente System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ eigentlich zu ausgeprägt. Dies liegt daran, dass ein großer Teil des C₁₀E₈ (15.6 wt%) monomer im Toluol gelöst ist. Dadurch ist der Massenbruch von Tensid in der Grenzfläche am \tilde{X} -Punkt sehr viel geringer als $\tilde{\gamma} = 0.116 \pm 0.005$. Effiziente Tenside weisen ausgeprägte L_α Phasen auf, was hier auch beobachtet wird. Die Reaktion wurde bei der durch den „Stern“ gekennzeichneten Zusammensetzung $\gamma = 0.13$ und $T = 14.00^\circ\text{C}$ durchgeführt und per Gaschromatographie untersucht. Während der Reaktion blieb das System im einphasigen Zustand. Dies lässt den Schluss zu, dass H₂O₂ und die Transformation von V-K₃ (**III**) zum V-K₃ Epoxid (*rac*-**IV**) keinen Einfluss auf die Lage der Phasengrenzen besitzen. Die Epoxidierung in dieser Mikroemulsion verlief allerdings extrem schnell, so dass

nach $t = 2$ min die Reaktion bereits quantitativ abgelaufen war. Der Reaktionsverlauf konnte daher mit der gewählten Aufarbeitungsmethode nicht verfolgt werden

Aus diesem Grund wurde die Konzentration an Base und H_2O_2 in einem nächsten Schritt deutlich verringert, so dass das Reaktionsprofil experimentell zu beobachten ist. Abbildung 5.8 zeigt eine Serie von Phasendiagrammen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Toluol}/\text{V-K}_3 - \text{C}_{10}\text{E}_8$ bei $\alpha = 0.4120$ und unterschiedlichen Konzentrationen an NaOH , H_2O_2 und V-K_3 (III) als Funktion der Temperatur und des Tensidmassenbruchs γ .

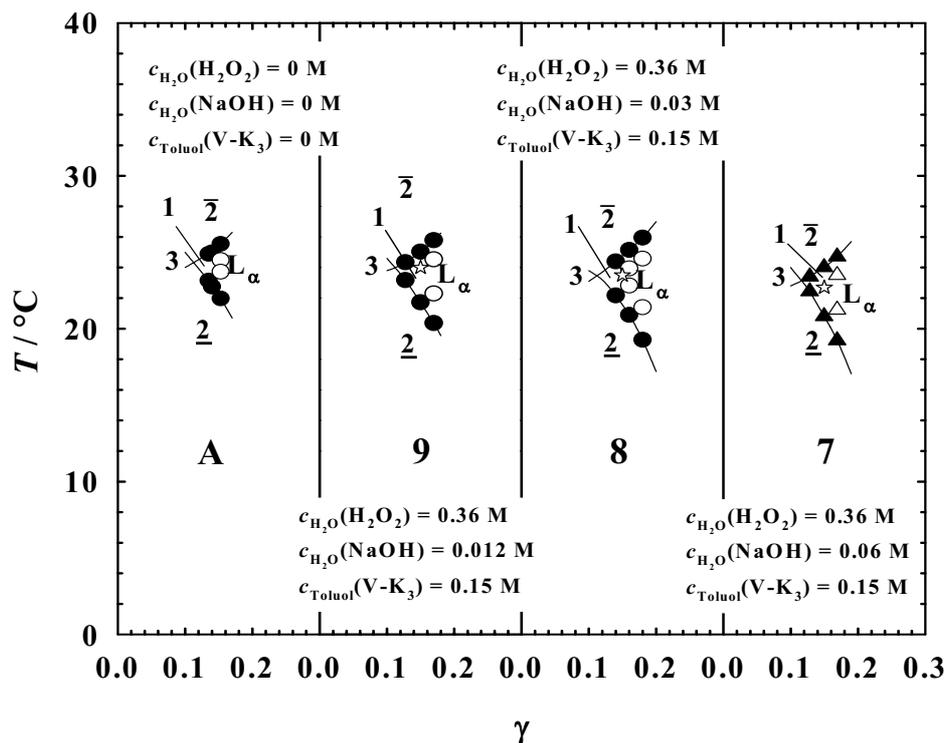


Abbildung 5.8: T - γ Phasendiagramme des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Toluol}/\text{V-K}_3 - \text{C}_{10}\text{E}_8$ bei $\alpha = 0.4120$. Im System A ist kein Edukt enthalten. Im System 7, 8 und 9 sind jeweils $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36 \text{ M}$ und $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$. Die Konzentration an NaOH nimmt von 9 bis 7 zu von $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.012 \text{ M}$ (10 mol%) über $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.03 \text{ M}$ (25 mol%) auf $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ M}$ (50 mol%) zu.

In Diagramm A ist das Phasendiagramm des reinen Systems $\text{H}_2\text{O} - \text{Toluol} - \text{C}_{10}\text{E}_8$ bei $\alpha = 0.4120$ gezeigt. Es zeigt den typischen Verlauf der Phasengrenzen in der Nähe des \tilde{X} -Punkts. In Diagramm 9 bis 7 wurde die Konzentration von H_2O_2 in Wasser auf $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36 \text{ M}$ und von V-K_3 in Toluol auf $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$ eingestellt. Die Konzentration an NaOH wurde von Diagramm 9-7 von $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.012 \text{ M}$ auf 0.03 M auf 0.06 M erhöht. Die Temperatur des \tilde{X} -Punkts sank dabei nur leicht von $\tilde{T} = (24.4 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$ im System ohne Reaktanden auf $\tilde{T} = (22.5 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$ im System mit

$c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ M}$. Ein Vergleich des Diagramms **A** mit Diagramm **9** zeigt, dass die relativ hohen Konzentrationen von H_2O_2 und Substrat kaum merklichen Einfluss auf die Temperaturlage der Phasengrenzen besitzen. Erst die Erhöhung der NaOH Konzentration ändert die Temperaturlage des Phasenverhaltens etwas stärker. $\tilde{\gamma}$ hingegen blieb bei allen Messungen in etwa konstant $\tilde{\gamma} = 0.11 \pm 0.1$. Der Vergleich mit Abbildung 5.7 verdeutlicht, dass sogar die Erhöhung der Konzentration an H_2O_2 und NaOH auf $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ M}$ das Phasenverhalten nur um $\Delta T \approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$ gegenüber dem reaktandfreien System absenkt. Die Absenkung der Temperaturlage der Phasengrenzen entsteht dadurch, dass H_2O -Moleküle die ionischen Reaktanden hydratisieren und folglich nicht mehr zur Hydratisierung des Tensidkopfes zur Verfügung stehen. Somit nimmt das Volumen des hydrophilen Tensidkopfes ab und die Phasengrenzen verschieben sich zu tieferen Temperaturen.

Auch durch die Erniedrigung der Konzentration der Reaktanden NaOH und H_2O_2 konnte die Reaktionsgeschwindigkeit nicht so weit verlangsamt werden, dass der Verlauf der Reaktion mittels Aufarbeitung und gaschromatischer Analyse verfolgt werden konnte. Die UV-Vis spektroskopische Kontrolle der Reaktion durch Messungen der zeitaufgelösten Transmission stellt eine elegante Alternative zur Gaschromatographie dar. Die Nutzung der Transmission zur Untersuchung der Umsatzgeschwindigkeit ist dabei nur deshalb möglich, weil Vitamin K_3 (**III**) und das racemische Vitamin K_3 -Epoxid (*rac*-**IV**) ein unterschiedliches Absorptionsverhalten zeigen. Während Lösungen von V- K_3 (**III**) in Toluol gelblich sind, ist das entsprechende Epoxid *rac*-**IV** farblos. Die Auswahl der Wellenlänge zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes ist $\lambda = 415 \text{ nm}$. Dies wird im Anhang in Abschnitt 8.1.5 näher dargestellt.

Die Epoxidierungsreaktion wurde in den drei Mikroemulsionssystemen **7-9** an der durch den Stern gekennzeichneten Zusammensetzung im Phasendiagramm durchgeführt. Während des Verlaufes der Reaktion befand sich das System ausschließlich im Einphasengebiet.

Die UV-Vis-spektroskopisch bestimmten zeitaufgelösten Transmissionen wurden normiert¹² und sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Zu Vergleichszwecken wurde die gleiche Reaktion im heterogenen Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Toluol}/\text{V-K}_3$ durchgeführt. Der Reaktionsverlauf konnte in diesem System nicht durch UV-Vis Messungen verfolgt werden. Aus diesem Grund wurde die Ausbeute des Produkts per GC analysiert. Der

¹² Die Kurven wurden auf den jeweiligen Wert T^∞ normiert. T^∞ ist die Transmission ab einem gewissen Zeitpunkt t , ab dem sich T nicht mehr ändert. Dieser Wert wurde durch die Anpassung einer Exponentialfunktion $T(t) = T_0 + T(1 - \exp(-t/\tau))$ an die Kurvenverläufe mit $T^\infty = T_0 + T$ erhalten.

Reaktionsverlauf ist daher durch einzelne normierte Datenpunkte¹³ wiedergegeben. Die Daten wurden für die Reaktion in den Mikroemulsionen durch eine exponentielle Funktion der Form $T(t) = T_0 + T(1 - \exp(-t/\tau))$ angepasst. Für die Reaktion im Zweiphasensystem wurden die Daten mit einer exponentiellen Funktion der Form $\text{Epoxid}(t) = \text{Epoxid}^\infty (1 - \exp(-t/\tau))$ angepasst. Aus diesen Anpassungen wurde die Zeitkonstante τ ermittelt. Tabelle 5.3 fasst alle wichtigen Parameter zusammen.

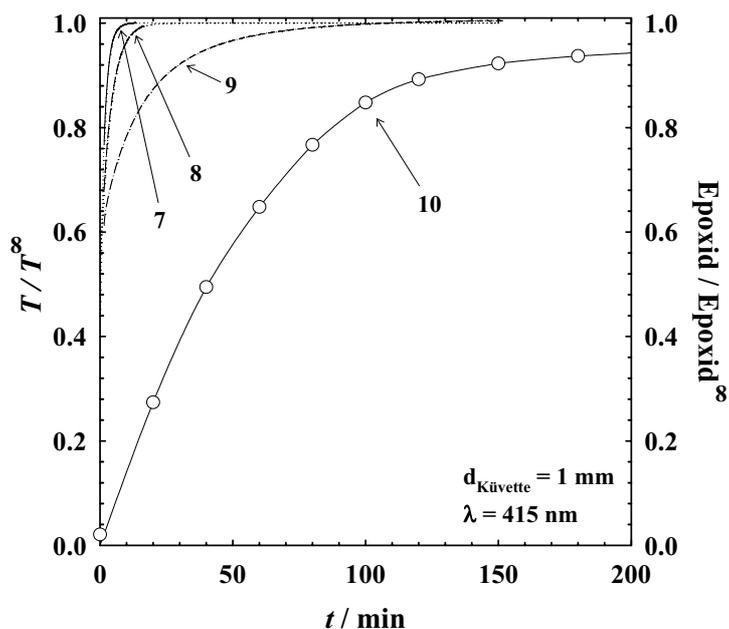


Abbildung 5.9: Normierte Reaktionsverläufe der Epoxidierung von V-K₃ (III) im System H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.4120$ und $\gamma = 0.15$. Die Zusammensetzungen 7-9 enthalten je $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36 \text{ M}$. Von Kurve 7 über 8 bis 9 nimmt die Konzentration von NaOH in Wasser von $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ M}$ zu 0.03 M zu 0.012 M ab. Der Reaktionsverlauf wurde mittels eines UV-Vis Spektrometers bestimmt, weshalb sich die Kurven 7-9 auf die linke Transmissionsachse beziehen. Zusammensetzung 10 zeigt den Verlauf der Reaktion im Zweiphasensystem H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ ($\alpha = 0.4120$) mit $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ M}$. Dieser wurde per GC bestimmt, weshalb sich die Datenpunkte von Kurve 10 auf die normierte Epoxidausbeute (rechte Achse) beziehen. Die gepunkteten Linien von Kurven 7, 8 und 9 und die durchgezogene Linie von Kurve 10 sind zur Führung des Auges.

¹³ Die Kurve wurde analog zur den zeitaufgelösten Transmissionen normiert. Die an die Daten angepasste Exponentialfunktion $\text{Epoxid}(t) = \text{Epoxid}^\infty (1 - \exp(-t/\tau))$ ergibt das zur Normierung benötigte Epoxid^∞ .

Tabelle 5.3: Reaktionszusammensetzungen im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ sowie im Zweiphasensystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ – Toluol/V-K₃ bei konstantem $\alpha = 0.4120$.

| Nr. | Äquivalente von | | | Konzentrationen / M | | | $\tau / *10^2 \text{ s}$ | γ | $T / ^\circ\text{C}$ |
|-----|------------------------|------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|--------------------------|----------|----------------------|
| | H_2O_2 | NaOH | Vitamin-K ₃ | H_2O_2 | NaOH | Vitamin-K ₃ | | | |
| 7 | 3 | 0.50 | 1 | 0.36 | 0.06 | 0.15 | 1.04 | 0.15 | 22.70 |
| 8 | 3 | 0.25 | 1 | 0.36 | 0.03 | 0.15 | 2.31 | 0.15 | 23.50 |
| 9 | 3 | 0.10 | 1 | 0.36 | 0.012 | 0.15 | 11.45 | 0.15 | 24.00 |
| 10 | 3 | 0.50 | 1 | 0.36 | 0.06 | 0.15 | 34.15 | - | 22.70 |

Die Reaktion verläuft in allen Mikroemulsionssystemen sehr schnell. Bei Verwendung von 50 mol% Base ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06 \text{ M}$, Nr. 7) ist die Reaktion bereits nach $t = 5 \text{ min}$ quantitativ abgeschlossen. Mit 25 mol% Base ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.03 \text{ M}$, Nr. 8) ist die Reaktion etwas langsamer und nach $t = 12 \text{ min}$ quantitativ. Mit 10 mol% Base ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.012 \text{ M}$, Nr. 9) verläuft die Reaktion zwar immer noch schnell aber deutlich langsamer als in den beiden letztbeschriebenen Systemen. Der Umsatz ist in diesem Fall nach $t = 90$ quantitativ. Die Reaktion im heterogenen Zweiphasensystem verläuft hingegen deutlich langsamer (Nr. 10). Hier wird sogar nach $t = 180 \text{ min}$ kein quantitativer Umsatz zum Epoxid *rac-IV* erhalten. Die Reaktionsverläufe der Zusammensetzung Nr. 7 und Nr. 10 können direkt miteinander verglichen werden, da die Konzentrationen der Reaktanden identisch sind. Die aus den exponentiellen Anpassungen ermittelten reziproken Steigungen τ sind im Einklang mit den beschriebenen Umsatzzeiten. Von Nr. 7-9 steigt τ von $\tau = 1.04 \cdot 10^2 \text{ s}$ über $\tau = 2.31 \cdot 10^2 \text{ s}$ bis hin zu $\tau = 11.45 \cdot 10^2 \text{ s}$ an. In Nr. 10 ist $\tau = 34.15 \cdot 10^2 \text{ s}$. Dies bedeutet, dass die Reaktion im Mikroemulsionssystem 35-mal so schnell abläuft wie im heterogenen Zweiphasensystem.

5.3. Diskussion der Epoxidierungsreaktionen in Mikroemulsionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Epoxidierungsreaktionen in den nichtionischen Mikroemulsionen diskutiert. Dazu werden die Einflüsse der molekularen Struktur der Tenside sowie der Größe der zwischen Wasser und Öl ausgebildeten Grenzfläche auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher betrachtet. Kapitel 5.3.1 geht dazu näher auf die Epoxidierung des *trans*-Chalkons (I) in Mikroemulsionen und im heterogenen Zweiphasengebiet ein. Kapitel 5.3.2 erläutert warum die Epoxidierung des Vitamin K₃ (III) in der Mikroemulsion extrem schnell abläuft.

5.3.1. Epoxidierung von *trans*-Chalkon (I)

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass die Transformation von *trans*-Chalkon (I) zum Epoxid *rac*-II im Zweiphasensystem nur sehr langsam stattfindet. Dies liegt an der extrem geringen Löslichkeit von *trans*-Chalkon (I) in Wasser und von NaOH und H₂O₂ in *n*-Oktan. Innerhalb des Zweiphasensystems kann die Epoxidierungsreaktion deswegen nur an der Grenzfläche zwischen Wasser und *n*-Oktan ablaufen. Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und *n*-Oktan ist jedoch sehr hoch und liegt bei etwa $\sigma \approx 50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Dies führt dazu, dass die Grenzfläche zwischen Wasser und *n*-Oktan energetisch sehr unattraktiv ist, weswegen die Grenzfläche auch bei intensivem mechanischem Rühren sehr klein bleibt.

Im heterogenen Zweiphasensystem mit 10 mol% DTAB hingegen verläuft die Reaktion einigermaßen schnell ($\tau = 68.47 \cdot 10^2 \text{ s}$, siehe Abbildung 5.3). DTAB fungiert dabei zum einen als Emulgator, der an der Grenzfläche zwischen Wasser und *n*-Oktan adsorbiert, zum anderen als Phasentransferkatalysator, der das reaktive HOO⁻ in die Ölphase trägt. Der Kontakt der Reagenzien kann nun entweder an der größeren Grenzfläche zwischen Wasser und *n*-Oktan oder aber in der Ölphase vermittelt durch DTAB als Phasentransferkatalysator stattfinden. Die sich durch das adsorbierte DTAB ausbildende positiv geladene Grenzfläche kann gut das negativ geladene Zwischenprodukt aus HOO⁻ und *trans*-Chalkon (I) (β -Peroxyenolat Addukt, Abbildung 5.1B, mitte) stabilisieren.

Eine wesentliche Reaktionsbeschleunigung wird durch den Einsatz des Mikroemulsionssystems H₂O/NaOH/H₂O₂ – *n*-Oktan/*trans*-Chalkon – C₁₀E₄/C₁₀E₅ als Reaktionsmedium erreicht ($\tau = 46.20 \cdot 10^2 \text{ s}$, siehe Abbildung 5.3, Kurve 2). Der gesamt-Tensidmassenbruch $\gamma = 0.155$ in diesem System erhöht die Grenzfläche erheblich. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem heterogenen Zweiphasensystem mit DTAB indiziert, dass der reaktionsbestimmende Schritt nicht die chemische Reaktion selber sein kann. Vielmehr ist der reaktionsbestimmende Schritt der Kontakt zwischen den Reaktanden. Dieser ist im Falle der Mikroemulsion über die große Grenzfläche leichter als durch den PTA alleine.

Dieses Verhalten kann auch umgekehrt sein, wie von Häger et al. beobachtet wurde [41]. Sie untersuchten die nukleophile Substitution an 4-*tert*-Butylbenzylbromid mit Kaliumiodid. Es wurde gefunden, dass in diesem Fall die Umsetzung im heterogenen Zweiphasensystem mit PTA genau so schnell ist wie im Mikroemulsionssystem mit PTA. In diesem Fall wird angenommen, dass die chemische Reaktion selber der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Werden 10 mol% DTAB zum Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ hinzugegeben, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nochmals deutlich ($\tau = 39.79 \cdot 10^2 \text{ s}$). Dieser Effekt kann nicht durch die Vergrößerung der Grenzfläche erklärt werden, da der Anteil an zugefügtem DTAB gegenüber dem Anteil an $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ vernachlässigbar ist und daher nicht zur Vergrößerung der Grenzfläche führt. Konsequenterweise wird angenommen, dass das DTAB die Reaktion durch die Wirkung als PTA beschleunigt. Dieses Ergebnis stützt die oben getroffene Annahme, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kontakt zwischen den Reaktanden ermöglicht werden muss. Die chemische Reaktion, läuft dann sofort schnell ab.

Im ähnlichen auf Kohlenhydrattensid basierendem Mikroemulsionssystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\text{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ verläuft die Reaktion unter gleichen Bedingungen schneller als im vorher genannten auf Polyethylenoxid basierendem Mikroemulsionssystem. Abbildung 5.5 zeigt die Reaktionsverläufe der auf C_8G_1 basierten Mikroemulsionssysteme sowie den Verlauf für das entsprechende heterogene Zweiphasengebiet. Wie zu erwarten, ist die Konversion von *trans*-Chalkon (**I**) am langsamstem im heterogenen Zweiphasensystem (Kurve **3**, $\tau = 68.47 \cdot 10^2 \text{ s}$), schneller im Mikroemulsionssystem mit (Kurve **5**, $\tau = 21.20 \cdot 10^2 \text{ s}$) und ohne (Kurve **6**, $\tau = 19.93 \cdot 10^2 \text{ s}$) 10 mol%DTAB und am schnellsten wenn ein großer Überschuss an H_2O_2 und ein Überschuss an NaOH eingesetzt wurde (Kurve **4**, $\tau = 16.64 \cdot 10^2 \text{ s}$). Die deutlich schnellere Reaktionsgeschwindigkeit im $\text{C}_8\text{G}_1/\text{C}_8\text{E}_0$ basierten System im Vergleich zum $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ System spiegelt sich in den Zeitkonstanten τ wieder, die von $\tau = 46.26 \cdot 10^2 \text{ s}$ ($\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$) auf $\tau = 19.93 \cdot 10^2 \text{ s}$ ($\text{C}_8\text{G}_1/\text{C}_8\text{E}_0$) abfallen. Dies indiziert eine Korrelation der Reaktionsrate τ mit der spezifischen internen Grenzfläche auf der einen Seite und der exakten molekularen Zusammensetzung der Grenzfläche auf der anderen Seite. Für die Größe der spezifischen internen Grenzfläche S/V gilt [58]

$$\frac{S}{V} = \frac{a_c}{v_c} \phi_{c,i} + \frac{a_d}{v_d} \phi_{d,i} \quad (5.1)$$

a_c und a_d sind die Kopfgruppenflächen und v_c und v_d die Volumina pro Tensid- und Cotensidmolekül. $\phi_{c,i}$ und $\phi_{d,i}$ sind die Volumenbrüche der in der Grenzfläche adsorbierten Tenside und Cotenside. Unter Berücksichtigung der monomeren Löslichkeiten der Tenside und Cotenside in Wasser und Öl und deren Kopfgruppenflächen und Volumina wurde die spezifische interne Grenzfläche S/V für alle Mikroemulsionssysteme berechnet

[14,46,58,138]. Im Anhang in Tabelle 8.19 sind diese Parameter zusammengefasst. Tabelle 5.4 stellt S/V und die Zeitkonstanten der Systeme sowie weitere wichtige Parameter zusammen.

Tabelle 5.4: Spezifische interne Grenzfläche, Zusammensetzungen und Zeitkonstanten der untersuchten Systeme

| Nr. | System | DTAB | Grenzfläche / | | Äquivalente von | | Substrat |
|-----|--|---------|---------------------|------------------|-------------------------------|------|----------|
| | | 10 mol% | $m^2 \cdot ml^{-1}$ | $\tau / *10^2 s$ | H ₂ O ₂ | NaOH | |
| 1 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/C ₁₀ E ₄ /C ₁₀ E ₅ | mit | 122 | 39.60 | 2 | 2 | 1 |
| 2 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/C ₁₀ E ₄ /C ₁₀ E ₅ | ohne | 122 | 46.26 | 2 | 2 | 1 |
| 3 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan | mit | n/a | 64.87 | 2 | 2 | 1 |
| 4 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/C ₈ G ₁ /C ₈ E ₀ | ohne | 212 | 16.64 | 30 | 3 | 1 |
| 5 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/C ₈ G ₁ /C ₈ E ₀ | mit | 212 | 21.20 | 2 | 2 | 1 |
| 6 | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/C ₈ G ₁ /C ₈ E ₀ | ohne | 212 | 19.93 | 2 | 2 | 1 |
| n/a | H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan | ohne | n/a | kein Umsatz | 2 | 2 | 1 |
| n/a | H ₂ O/Toluol/C ₁₀ E ₈ | ohne | 55 | < 1.04 | 37.3 | 3.70 | 1 |
| 7 | H ₂ O/Toluol/C ₁₀ E ₈ | ohne | 74 | 1.04 | 3 | 0.50 | 1 |
| 8 | H ₂ O/Toluol/C ₁₀ E ₈ | ohne | 74 | 2.31 | 3 | 0.25 | 1 |
| 9 | H ₂ O/Toluol/C ₁₀ E ₈ | ohne | 74 | 11.45 | 3 | 0.10 | 1 |
| 10 | H ₂ O/Toluol | ohne | n/a | 34.15 | 3 | 0.50 | 1 |

Tabelle 5.4 zeigt, dass beim Übergang vom C₁₀E₄/C₁₀E₅ System (Nr. 1 und Nr. 2) zum C₈G₁/C₈E₀ System (Nr. 4, Nr. 5 und Nr. 6) die spezifische interne Grenzfläche von $S/V = 122 m^2 \cdot ml^{-1}$ zu $S/V = 212 m^2 \cdot ml^{-1}$ zunimmt. DTAB wurde in der Berechnung der Grenzfläche aufgrund des sehr geringen Massenbruchs in der gesamten Mischung von $\gamma = 0.0024$ vernachlässigt. Folglich kann die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit nur zum Teil mit der Erhöhung der Kontaktfläche der Reaktanden erklärt werden, da die spezifische interne Grenzfläche im C₈G₁/C₈E₀ System nur um den Faktor 1.75 größer ist als im C₁₀E₄/C₁₀E₅ System.

Einen weiteren beschleunigenden Effekt könnte auch die sehr polare molekulare Struktur von C₈G₁ verursachen. Die durch C₈G₁ Tenside aufgebaute Grenzfläche ist im Vergleich zu einer bestehend aus C_iE_j Tensiden polarer [139]. Die Umsetzung von *trans*-Chalkon (**I**) zum Epoxid *rac*-**II** verläuft im Gleichgewicht über ein anionisch geladenes Addukt aus OOH⁻ und

trans-Chalkon (**I**), in dem der Ringschluss zum Epoxid noch nicht abgeschlossen ist (Abbildung 5.1B, mitte) [140]. Diese geladenen Zwischenprodukte werden durch polare Lösungsmittel stabilisiert, was bedeutet, dass eine Reaktion in solchen polaren Lösungsmitteln schneller abläuft als in unpolaren Lösungsmitteln. Das gleiche gilt auch für die Umsetzung des *trans*-Chalkons (**I**) in Mikroemulsionen. Die Reaktion findet in erster Linie an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl statt, in die die Tenside adsorbieren. Da das Zuckertensid deutlich polarer ist als das Gemisch aus C₁₀E₄/C₁₀E₅ könnte es das Zwischenprodukt (Abbildung 5.1B, mitte) besser stabilisieren und damit die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöhen. Ob dies der Fall ist, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

5.3.2. Epoxidierung von Vitamin K₃ (**III**)

Auch bei der Epoxidierung von Vitamin K₃ ist die Reaktion im Zweiphasensystem am langsamsten, sie ist nach $t = 200$ min noch nicht vollständig abgelaufen (Abbildung 5.9, Kurve **10**). Die Zeitkonstante der Reaktion ist $\tau = 34.15 \cdot 10^2$ s. Dieses Verhalten unterscheidet sich in einem gewissen Maße von der Reaktion zwischen *trans*-Chalkon (**I**) und HOO⁻ im Zweiphasensystem H₂O/NaOH/H₂O₂ – *n*-Oktan/*trans*-Chalkon. Hier wurde auch nach $t = 24$ h noch kein Produkt registriert. Der Grund dafür könnte die zwar sehr geringe aber doch vorhandene Löslichkeit von Toluol in Wasser [141] und Wasser in Toluol [142] sein, was zu einer langsamen Reaktion des V-K₃ (**III**) zum entsprechenden Epoxid *rac*-**IV** führen könnte.

Wird die Mikroemulsion H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ als Reaktionsmedium eingesetzt, findet man eine drastische Beschleunigung der Reaktion. Im System mit großem Überschuss an H₂O₂ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50$ M) und NaOH ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45$ M) gegenüber dem Substrat mit $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15$ M (Abbildung 5.7) war die Reaktion sogar so schnell, dass sie nicht verfolgt werden konnte. Quantitativer Umsatz zeigte sich hier bereits nach $t < 2$ min. Aus diesem Grund wurde die Konzentration von H₂O₂ auf $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36$ M reduziert. Die Konzentration von NaOH wurde zwischen $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06$ M, 0.03 M und 0.012 M variiert.

Da auch diese Reaktionen immer noch sehr schnell verlaufen, wurde als elegante Alternative der Reaktionsverlauf mittels zeitaufgelöster UV-Vis Spektroskopie verfolgt. Dies ist möglich, da das Substrat Vitamin K₃ (**III**) bei $\lambda = 415$ nm ein starkes Absorptionsplateau

zeigt, wohingegen das Produkt Vitamin K₃-Epoxid (*rac*-**IV**) bei dieser Wellenlänge keine Absorption zeigt.

Die Reaktion verläuft in allen Mikroemulsionen extrem schnell und ist abhängig von der Konzentration an NaOH nach $t = 5$ min, 12 min und 90 min (Kurven **7**, **8** bzw. **9**) für 50 mol% ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06$ M), 25 mol% ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.03$ M) bzw. 10 mol% ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.012$ M) quantitativ. Dies ist in Übereinstimmung mit den Zeitkonstanten, die von $\tau = 1.04 \cdot 10^2$ s über $2.31 \cdot 10^2$ s bis $11.45 \cdot 10^2$ s zunehmen, d.h. die Reaktion wird langsamer. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass die Konzentration an Base entscheidend ist und einen katalytischen Einfluss auf die Umsetzung des Edukts V-K₃ (**III**) besitzt. Die Vergleichsreaktion im Zweiphasensystem H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ verliert durch diese rasante Umsetzung stark an Bedeutung. Zwar ist sie für eine Zweiphasenreaktion ohne Phasentransferkatalysator mit $\tau = 34.15 \cdot 10^2$ s sehr schnell (Kurve **10**), faktisch aber ohne Bedeutung, da die Reaktion in der Mikroemulsion H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/V-K₃ – C₁₀E₈ bei gleichen Konzentrationen an Reaktanden nach $t = 5$ min ($\tau = 1.44$ min) quantitativ ist. Die Reaktion ist somit etwa 35-mal so schnell in der entsprechenden Mikroemulsion.

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, wieso die Epoxidierung von Vitamin K₃ (**III**) in den C₁₀E₈ basierten Mikroemulsionen deutlich schneller abläuft als die Epoxidierung von *trans*-Chalkon (**I**) in den C₁₀E₄/C₁₀E₅ bzw. C₈G₁/C₈E₀ basierten Mikroemulsionen. Es ist nicht möglich diesen Effekt auf die Größe der spezifischen internen Grenzfläche zwischen Wasser und Toluol bzw. *n*-Oktan zurückzuführen. Dies liegt daran, dass die spezifische interne Grenzfläche S/V für die Mikroemulsion H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ – C₁₀E₈ mit $\gamma = 0.13$ ($S/V = 55 \text{ m}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) und für die Systeme mit $\gamma = 0.15$ ($S/V = 74 \text{ m}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) viel kleiner ist als in den C₁₀E₄/C₁₀E₅ basierten ($S/V = 122 \text{ m}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) und in den C₈G₁/C₈E₀ basierten ($S/V = 212 \text{ m}^2 \cdot \text{ml}^{-1}$) Systemen. Tabelle 5.4 fasst alle spezifischen internen Grenzflächen zusammen. Auch die bessere Stabilisierung des β -Peroxyenolat Zwischenprodukts (gebildet aus HOO[•] und dem jeweiligen Enon) kann ausgeschlossen werden, da die durch C₁₀E₈ aufgebaute Grenzfläche zwischen Wasser und Toluol nicht polarer als diejenige des auf C₈G₁/C₈E₀ basierten Systems ist.

Die Wirkung von Tensiden als PTA könnte ein Grund für die starke Reaktionsbeschleunigung in C₁₀E₈ basierten Systemen sein. Die molekulare Struktur von C_iE_j Tensiden ist der von cyclischen Polyoxyethylenen (Kronenethern) sehr ähnlich. Über diese ist bekannt, dass sie als PTA ionische Reaktanden in die organische Phase tragen können. Die monomere Löslichkeit $\gamma_{\text{b,mon}}$ von monomer gelöstem C₁₀E₈ zu (monomer-gelöstem-C₁₀E₈-

plus-Toluol) $\gamma_{b,mon} = 0.156$ ist sehr hoch, die von $C_{10}E_8$ in Wasser vernachlässigbar klein. Daher liegt genügend monomer im Öl gelöstes Tensid als potentieller Phasentransferkatalysator vor [138]. Man kann nun diskutieren, dass das monomer im Öl gelöste $C_{10}E_8$ den Reaktand Vitamin K_3 in die wässrige Phase trägt, in der er mit dem HOO^\ominus abreagiert. Dieser inverse „Kronenethereffekt“ ist nicht so stark ausgeprägt, wenn *n*-Oktan als Lösungsmittel verwendet wird. Dies liegt daran, dass die monomere Löslichkeit von C_iE_j Tensiden in *n*-Oktan im Bereich um $\gamma_{b,mon} = 0.02$ ist. Dieser PTA Effekt von C_iE_j Tensiden muss in weiteren Untersuchungen aufgeklärt werden.

Höchstwahrscheinlich beschleunigt jedoch die starke Penetration des Toluols in den Grenzflächenfilm die Reaktion am stärksten. Diese Penetration führt zu einem besseren Kontakt der Reaktanden, wodurch eine Reaktion schnell abläuft. Diese Penetration in den Grenzflächenfilm ist im Vergleich zu $H_2O - n\text{-Oktan} - C_iE_j$ und $H_2O - n\text{-Oktan} - C_nG_m$ Systemen besonders ausgeprägt.

5.4. Zusammenfassung

Durch ihre Fähigkeit große Mengen an polaren und unpolaren Lösungsmitteln mit einer großen internen Grenzfläche zu solubilisieren eignen sich Mikroemulsionen als Reaktionsmedien. Auf mikroskopischer Skala adsorbiert das Tensid in der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl, wodurch es zur Ausbildung von verschiedenen Mikrostrukturen kommt. Diese reichen von Öltröpfchen in Wasser über bikontinuierliche Schwammstrukturen bis hin zu Wassertröpfchen in Öl. In diesem Kapitel wurde die bei organischen Epoxidierungsreaktionen unter *Weitz-Scheffer* Bedingungen auftretende Reaktand-Inkompatibilität durch den Einsatz von auf nichtionischen Tensiden basierten Mikroemulsionssystemen überwunden.

Als erste Reaktion wurde die Epoxidierung von *trans*-Chalkon (**I**) mit basischem H_2O_2 untersucht (Abbildung 5.1). Diese Umsetzung wurde in den Mikroemulsionssystemen $H_2O/NaOH/H_2O_2 - n\text{-Oktan}/trans\text{-Chalkon} - C_{10}E_4/C_{10}E_5$ und $H_2O/NaOH/H_2O_2 - n\text{-Oktan}/trans\text{-Chalkon} - C_8G_1 - C_8E_0$ durchgeführt. Dazu wurden diese Systeme zunächst in Form von Phasendiagrammen als Funktion des Tensidmassenbruchs und der Temperatur ($C_{10}E_4/C_{10}E_5$ -System, Abbildung 5.2) bzw. als Funktion des Tensid- und des Cotensidmassenbruchs (C_8G_1/C_8E_0 -System, Abbildung 5.4) untersucht, um den Einfluss der Reaktanden auf das Phasenverhalten zu ermitteln. Die Reaktion verläuft am schnellsten in der auf C_8G_1 basierten bikontinuierlichen Mikroemulsion mit hohen Konzentrationen an

Reaktanden. Der Umsatz ist etwas langsamer im gleichen System mit niedrigeren Reaktandkonzentrationen mit bzw. ohne Phasentransferkatalysator DTAB (siehe Abbildung 5.5). Durchgängig langsamer verläuft sie in der auf C₁₀E₄/C₁₀E₅ basierten bikontinuierlichen Mikroemulsion mit bzw. ohne DTAB (siehe Abbildung 5.3). Bei der gleichen Konzentration an Edukten, erfolgt die Reaktion im heterogenen Zweiphasensystem mit DTAB hingegen deutlich langsamer als in beiden Mikroemulsionssystemen. Ohne Zusatz von DTAB zeigt sich auch nach $t = 24$ h im Zweiphasensystem noch kein Umsatz.

Als zweite Reaktion wurde die Transformation des Vitamin K₃ (**III**) zum Epoxid *rac*-**IV** im System H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ – C₁₀E₈ untersucht (Abbildung 5.6). Zunächst wurden Phasendiagramme als Funktion des Tensidmassenbruchs und der Temperatur aufgenommen, um den Einfluss der Reaktanden auf das Phasenverhalten zu ermitteln (Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8). Die Reaktion verläuft in der bikontinuierlichen Mikroemulsion mit hohen Konzentrationen an Reaktanden zu schnell, um sie beobachten zu können. Bei niedrigeren Konzentrationen an H₂O₂ und Vitamin K₃ wurde die Reaktion UV-Vis spektroskopisch bei verschiedenen Konzentrationen an NaOH verfolgt. Die Reaktion verläuft am schnellsten bei 50 mol% NaOH etwas langsamer mit 25 mol% NaOH und noch langsamer mit 10 mol% NaOH. Der Reaktionsverlauf im heterogenen Zweiphasensystem mit 50 mol% NaOH ist um den Faktor 35 langsamer als in der entsprechenden Mikroemulsion.

6. Mikroemulsionen zur Nanopartikelherstellung

Nachdem Mikroemulsionen als Reaktionsmedium für die organische Synthese erfolgreich eingesetzt wurden, wird in diesem Kapitel die Verwendung von Wasser geschwollenen Mizellen als Nanokontainer für die Synthese von metallischen Nanopartikeln beschrieben. Neben der organisch chemischen Synthese ist dies das zweite wichtige Anwendungsgebiet von Mikroemulsionen als Reaktionsmedien.

6.1. State of the Art

Die potentielle Anwendbarkeit von metallischen Nanopartikeln z.B. für die Krebstherapie [143], als Katalysator für Hydrierungen und *Heck* Reaktionen [144], oder auch optoelektronischen Anordnungen [145] rückt diese kleinsten Bausteine in den Mittelpunkt der aktuellen Forschung. Insbesondere bimetallische Nanopartikel sind von besonderem Interesse, da sie katalytische und auch selektive Aktivitäten aufweisen [146]. Die Gegenwart eines zweiten Metalls in diesen intermetallischen Verbindungen führt zu drastischen Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der einzelnen Atome. Es sind vor allem Platin-Blei und Platin-Bismut intermetallische Verbindungen, die neue, einzigartige Eigenschaften als Katalysatoren in Brennstoffzellen aufweisen [110,112]. In der Vergangenheit wurden verschiedene Techniken zur Herstellung von mono- und bimetallischen Nanopartikeln angewandt, wie z.B. die Reduktion mit Alkoholen bzw. der Polyol-Prozess [147-151] oder auch die Reduktion mit Zitrat [152]. Es wurde herausgefunden, dass die Struktur, die Größe und, im Fall der bimetallischen Nanopartikel, sogar die genaue Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängt. Bei Anwesenheit von Stabilisierungsmitteln, die sterische oder elektronisch repulsive Abstoßungskräfte induzieren, werden die Partikel gegen Alterung und Agglomeration geschützt.

Ein alternativer Weg mono- und bimetallische Nanopartikel herzustellen ist die Verwendung von Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen. Diese können als Nanoreaktoren für die Synthese von metallischen Nanopartikeln betrachtet werden. Die Eigenschaften der Templat Mikroemulsion, wie beispielsweise die Polydispersität und die Austauschkinetik, hängen von eindeutigen Parametern wie Temperatur, Druck und der exakten Zusammensetzung des Systems ab. Folglich erlaubt die Verwendung einer Mikroemulsion eine exzellente Größenkontrolle der zu synthetisierenden Nanopartikel sowie eine geringe

Polydispersität [20,21,23,128,153-155]. Zur Darstellung der Nanopartikel werden zwei Mikroemulsionen mit gleicher Struktur gemischt. Eine enthält den Metall-*Precursor*, die Andere das Reduktionsmittel. Über einen sehr schnellen Inhaltsaustausch der Tröpfchen wird der Kontakt zwischen den ausschließlich in Wasser löslichen Reaktanten ermöglicht und die Partikel beginnen zu wachsen. Dieser Austausch, auch *fusion-fission* Prozess genannt, wurde sowohl in dieser Arbeit (Kapitel 3) als auch in der Literatur für nicht-ionische und ionische Mikroemulsionssysteme untersucht. Dabei wurde gefunden, dass der Austausch viel langsamer als in einem rein diffusionskontrollierten Prozess ist – aber trotzdem immer noch sehr schnell.

Es ist selbstverständlich, dass für eine großtechnische Produktion von Nanopartikeln billige Mikroemulsionen und demzufolge billige Tenside wichtig sind. Potentielle Kandidaten dafür sind Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT) und auch Natriumdodecylsulfat (SDS). Im Falle von AOT ist es möglich das Phasenverhalten bei Zugabe von lyotropen Salzen mit der Temperatur einzustellen ohne ein Cotensid hinzuzugeben [12,48]. Dies ist nicht möglich beim sehr hydrophilen Tensid SDS. *Kahlweit* et al. und *Kunieda* et al. untersuchten im Detail das temperaturabhängige Phasenverhalten von auf SDS basierten Mikroemulsionen [7,9]. Sie fanden, dass aufgrund der hohen Hydrophilie des SDS immer O/W-Mikroemulsionen vorliegen. Deshalb muss ein hydrophobes Cotensid hinzugefügt werden, um das System zur W/O-Mikroemulsion zu invertieren. Typische hydrophobe Cotenside sind mittel- oder langkettige Alkohole (C_xOH mit $x \geq 4$) [8].

Verschiedene unedle und edle Metalle, Metalloxide und Metallsalze wurden in Nanogröße aus W/O-Mikroemulsionen synthetisiert. Zum Beispiel untersuchten *Ingelsten* et al. die Bildung von Platinpartikeln aus nichtionischen und ionischen W/O-Mikroemulsionen und analysierten die Geschwindigkeit der Reaktion UV-Vis-spektroskopisch [29]. Aber auch technische Tenside wurden erfolgreich zur Darstellung von Platinpartikeln eingesetzt, um mögliche großtechnische Anwendungsgebiete zu erschließen [156]. Außer Platin wurden auch z.B. Silberpartikel aus dem *Precursor* Ag-AOT hergestellt. Dabei gingen die Autoren sehr geschickt vor, indem sie das Tensid AOT gleichzeitig als *Precursor* einsetzten [30,31]. Weiterhin wurden auch Kupfer, Bismut, Palladium, organische Nanopartikel sowie verschiedene Salze wie Cadmiumsulfid (CdS), Bleisulfid (PbS) erfolgreich aus Mikroemulsionen dargestellt. Diese Arbeiten werden in den erschienenen Übersichtsartikeln von *Uskokovic* et al. in 2005 und *CAPEK* in 2004 zusammengefasst [22,23]. Außer monometallischen Nanopartikeln wurden verschiedene Platin enthaltende bimetallische Nanopartikel wie Platin-Kupfer [157], Platin-Ruthenium [158], Platin-Silber [159], Platin-

Gold [160] und Platin-Palladium [32] aus Mikroemulsionen synthetisiert. Alle diese bimetallicen Verbindungen bestehen aus zwei sehr edlen Metallen. Deren Reduktionspotential liegt sehr nah beieinander, nämlich $\text{Pt}^{2+}/\text{Pt} = +1.18 \text{ V}$, $\text{Ag}^+/\text{Ag} = +0.80 \text{ V}$, $\text{Au}^{3+}/\text{Au} = +1.50$ und $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd} = +0.95$. Was bisher jedoch noch nicht geschafft wurde, ist die Synthese einer bimetallicen Verbindung aus Mikroemulsionen, deren Reduktionspotentiale stark unterschiedlich sind, wie im Fall Platin-Blei und Platin-Bismut ($\text{Bi}^{3+}/\text{Bi} = 0.22 \text{ V}$ und $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0.13 \text{ V}$).

Das zukünftige Ziel ist, intermetallische, nanoskalige Platin-Blei und Platin-Bismut Verbindungen aus W/O-Mikroemulsionen darzustellen. Für diesen Zweck müssen zunächst angemessene Mikroemulsionssysteme sowie experimentelle Bedingungen gefunden werden, unter denen Wasser geschwollene Mizellen gebildet werden. Als zweiter Punkt müssen die Bedingungen für eine Coreduktion der zwei Metallsalze gefunden werden, deren Reduktionspotential sehr unterschiedlich ist. Das vorliegende Kapitel behandelt hauptsächlich den ersten Teil, welcher eine Voraussetzung für die Synthese bimetallicer Partikel ist. Der Startpunkt ist das auf dem ionischen Tensid AOT basierte System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - 1\text{-Butanol}$. Zunächst wird in Kapitel 6.2 das Phasenverhalten dieses Startsystems in Form eines $w_{\text{D}}-w_{\text{C}}$ - und eines $w_{\text{D}}-w_{\text{A}}$ -Schnitts durch den Phasentetraeder untersucht. Die obere Phasengrenze im $w_{\text{D}}-w_{\text{A}}$ -Schnitt, die *water emulsification failure boundary*, bestimmt den Existenzbereich von Wassertröpfchen in Öl. In Kapitel 6.3 werden die monometallischen Nanopartikel Platin, Bismut und Blei aus dieser W/O-Mikroemulsion dargestellt. Weiterhin konnten auf diese Art in ersten Versuchen verunreinigte Platin-Blei Partikel hergestellt werden. Kapitel 6.4 fasst die Ergebnisse kurz zusammen.

6.2. Phasenverhalten von $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - 1\text{-Butanol}$

Um Wasser geschwollene Mizellen zur Nanopartikelsynthese einsetzen zu können, ist es zunächst erforderlich, das Phasenverhalten des verwendeten Mikroemulsionssystems zu untersuchen. Deshalb wird in diesem Abschnitt zunächst das Phasenverhalten der verwendeten pseudo-quatären Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - 1\text{-Butanol}$ ($1\text{-Butanol} = \text{C}_4\text{E}_0$) bei konstantem Druck und konstanter Temperatur durch ein Phasendiagramm als Funktion des Cotensid- w_{D} und des Tensidmassenbruchs w_{C} charakterisiert. Zur Bestimmung des Existenzbereichs von Wassertröpfchen in Öl wird anschließend ein Phasendiagramm als Funktion von w_{D} und des Wassermassenbruchs w_{A}

untersucht. An dessen oberer Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary*, liegen die benötigten Wasser geschwollenen Mizellen vor.

w_D - w_C -Schnitt im System $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT – C_4E_0

Zur Charakterisierung von pseudo-quaternären Systemen werden Phasendiagramme bei konstantem α , konstantem Druck und konstanter Temperatur als Funktion des Cotensid- w_D und des Tensidmassenbruchs w_C bestimmt. In dem resultierenden Phasendiagramm ist die minimale Konzentration an Tensid, die nötig ist, um Wasser und Öl vollständig zu solubilisieren ein ausgezeichneter Punkt, der die Effizienz des Tensides wiedergibt.

Dieses Phasendiagramm ist für das System $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT – C_4E_0 bei $\alpha = 0.422$, $\varepsilon_{NaCl} = 0.003$ und $T = 21\text{ °C}$ gezeigt. NaCl wurde in ganz geringen Anteilen in die wässrige Phase gegeben, da sich ohne lyotropes Salz kein Dreiphasengebiet aus Wasser-, Öl- und Mikroemulsionsphase ausbildet [161].

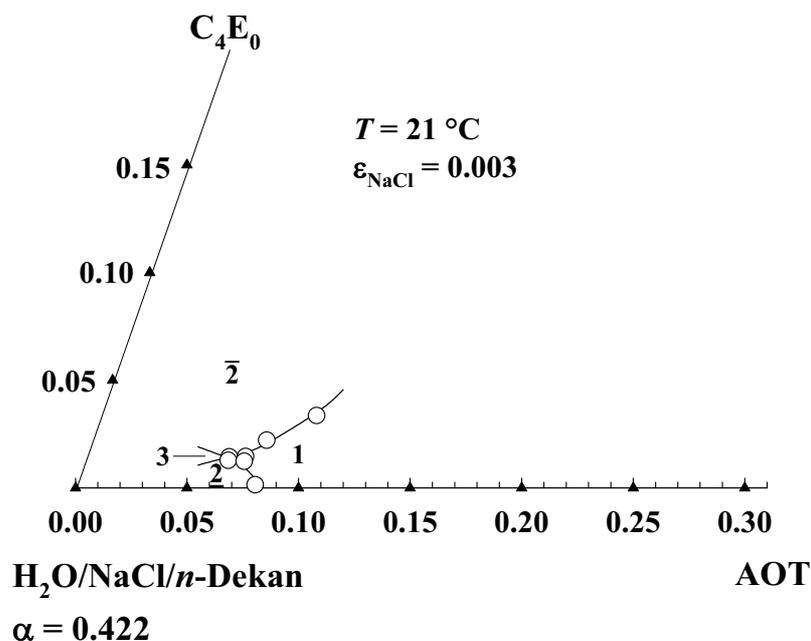


Abbildung 6.1: Phasendiagramm des Systems $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT – C_4E_0 bei $\alpha = 0.422$, $\varepsilon_{NaCl} = 0.003$ und $T = 21\text{ °C}$ als Funktion des Massenbruchs an Tensid und Cotensid. Man erkennt den \tilde{X} -Punkt und die Phasensequenz $\underline{2} \rightarrow 1$ bzw. $3 \rightarrow \bar{2}$. Das System ist sehr effizient und γ ist $\gamma = 0.08 \pm 0.01$ (γ ist die Summe aus dem Tensid- und Cotensidmassenbruch am \tilde{X} -Punkt).

In dieser Abbildung erkennt man den typischen Verlauf der Phasengrenzen in der Nähe des \tilde{X} -Punkts. Das Phasenverhalten des Systems wird dabei durch die Zugabe des hydrophoben Cotensids 1-Butanol in derselben Weise eingestellt, als wenn die Temperatur geändert wird. Dies bedeutet, dass die Krümmung des amphiphilen Films von Öl-in-Wasser zu Wasser-in-Öl

invertiert (siehe auch Kapitel 2). Bei hohen Tensidmassenbrüchen findet man mit steigendem Cotensidmassenbruch die Phasenabfolge $\underline{2} \rightarrow 1 \rightarrow \bar{2}$, bei niedrigen Massenbrüchen an Tensid $\underline{2} \rightarrow 3 \rightarrow \bar{2}$. Bei niedrigen Massenbrüchen an C_4E_0 existiert ein Zweiphasengebiet $\underline{2}$, in dem eine Mikroemulsionsphase mit einer Ölexzessphase koexistiert. Bei höheren C_4E_0 Anteilen läuft das System in ein Einphasengebiet 1, wo Wasser und Öl vollständig solubilisiert sind. Noch höhere C_4E_0 Anteile führen das System schließlich in das Zweiphasengebiet $\bar{2}$, in dem eine W/O-Mikroemulsion und eine Wasserezess Phase im Gleichgewicht vorliegen. Bei niedrigen Tensidmassenbrüchen existiert ein Dreiphasengebiet 3, in dem eine mittlere Mikroemulsionsphase mit einer unteren Wasser- und oberen Ölexzess-Phase koexistiert. Der \tilde{X} -Punkt liegt bei einem Tensid- plus Cotensidmassenbruch von $\gamma = 0.08 \pm 0.01$.

w_D - w_A -Schnitt im System $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT – C_4E_0

Um den Existenzbereich von Wasser geschwollenen Mizellen zu bestimmen werden Phasendiagramme von verdünnten Mikroemulsionen bei konstantem Verhältnis γ_b von Tensid zu (Tensid-plus-Öl) als Funktion des Cotensid- und des Wassermassenbruchs untersucht. Abbildung 6.2 zeigt dieses Phasendiagramm für das Mikroemulsionssystem $H_2O/NaCl - n$ -Dekan – AOT – C_4E_0 bei $\gamma_b = 0.04$, $\epsilon_{NaCl} = 0.003$ und $T = 21$ °C.

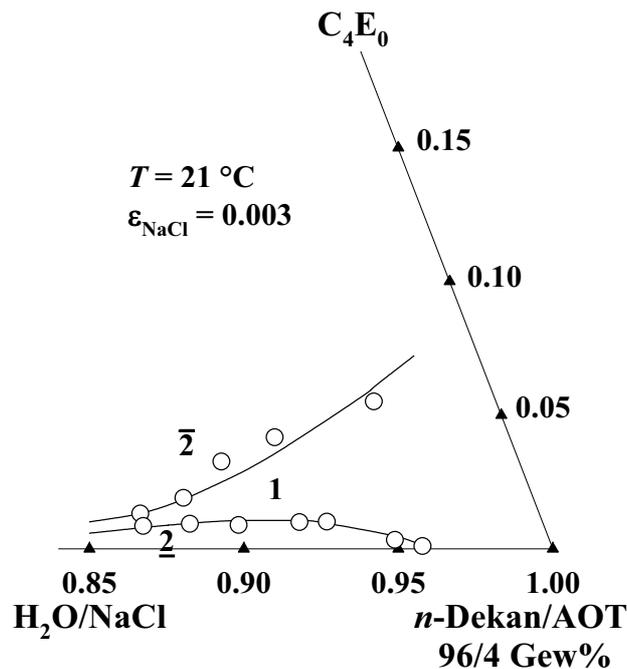


Abbildung 6.2: Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - \text{C}_4\text{E}_0$ bei $T = 21\text{ °C}$, $\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$ und $\gamma_b = 0.04$ als Funktion von w_A und w_D . Man erkennt einen Einphasenkanal, der zwei Zweiphasengebiete voneinander trennt. An der oberen Phasengrenze, der *wefb*, liegen Wasser geschwollene Mizellen vor, die mit steigendem w_A immer größer werden.

In diesem Diagramm erkennt man einen Einphasenkanal 1, der zwei Zweiphasengebiete, $\underline{2}$ und $\bar{2}$, voneinander trennt. Mit steigendem w_A wird die Ausdehnung des Kanals immer kleiner. Im Zweiphasengebiet $\bar{2}$ liegt eine Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsion mit einer Wasserexzessphase im Gleichgewicht vor. Verringert man den C_4E_0 Anteil, schwellen die Tröpfchen mit Wasser an und die Wasserexzessphase wird kleiner. An der oberen Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary* (*wefb*), ist das Wasser vollständig in den Tröpfchen solubilisiert. Senkt man den C_4E_0 Massenbruch weiter ab, dann findet eine Strukturumwandlung von Wassertröpfchen in zigarrenförmige Strukturen und schließlich in kontinuierliche Zylindernetzwerke in Öl statt. Entlang der oberen Phasengrenze hin zu höheren Massenbrüchen an Wasser werden die Tröpfchen immer größer. Bei sehr hohen Massenbrüchen an Wasser (in diesem Diagramm nicht gezeigt) liegt ein Dreiphasengebiet vor. Die zur Synthese von Nanopartikeln benötigten Wasser geschwollenen Mizellen liegen also an der oberen Phasengrenze, der *wefb*, vor.

6.3. Nanopartikelsynthese aus W/O-Mikroemulsionen

Die in Kapitel 6.2 untersuchte Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsion des Typs $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - \text{C}_4\text{E}_0$ soll in diesem Abschnitt als Templat für die Synthese von metallischen Nanopartikeln benutzt werden. Um ein Verständnis für den Gang einer Partikelsynthese zu bekommen, wird diese exemplarisch in Abschnitt 6.3.1 erklärt. Abschnitt 6.3.2 beschreibt im Detail die Synthese von Platin-, Bismut- und Bleianopartikeln. In ersten Versuchen wird außerdem die Synthese von intermetallischen Platin-Blei Verbindungen beschrieben.

6.3.1. Exemplarischer Gang der Partikelsynthese

Zur Synthese der Partikel wurden im Basissystem $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - \text{C}_4\text{E}_0$ verschiedene Metall-*Precursor* und das Reduktionsmittel NaBH_4 eingesetzt. Diese verringern die Löslichkeit des AOTs in der wässrigen Phase, weshalb sich das Phasenverhalten zu niedrigeren w_D verschiebt (siehe auch Kapitel 2.1). Falls erforderlich wurde dies durch die Zugabe des sehr hydrophilen Tensids SDS kompensiert. Es wurden zwei Mikroemulsionen ($V = 100$ ml) mit einer Zusammensetzung angesetzt, die der oberen Phasengrenze im System entspricht. Bei dieser liegen die gewünschten Wassertröpfchen in Öl vor. Eine der angesetzten Mikroemulsionen enthält den Metall-*Precursor*, die Andere das Reduktionsmittel. Beide Mikroemulsionen wurden vereinigt, indem die NaBH_4 -haltige in die *Precursor*-haltige gegossen wird. Nachdem die Partikel präzipitiert sind, werden sie getrennt, aufgearbeitet und analysiert. Alle Umsetzungen wurden bei $T = 21$ °C und einem Wassermassenbruch von $w_A = 0.06-0.07$ durchgeführt. Die synthetisierten Metalle werden alle anhand von Pulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht.

6.3.2. Partikelsynthese

Platin-Nanopartikel

Für die Synthese von Platin Nanopartikeln wurde der Metall-*Precursor* Hexachloroplatinat(IV)-säure-Hexahydrat $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt. Die Masse des in der wässrigen Phase gelösten $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde auf einen Massenbruch von $\varepsilon_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.019$ M) eingestellt. Dabei wurde kein NaCl mehr in die wässrige Phase gegeben, da das $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ genau wie NaCl als lyotropes Salz wirkt. Durch den Austausch des NaCl ($\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$) gegen $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dehnt sich der Einphasenkanal stark aus, weshalb sich das System bereits ohne Zugabe von C_4E_0 im

Einphasengebiet befindet. Dies liegt daran, dass die wässrige Konzentration des Platin-*Precursors* deutlich geringer ist als die wässrige Konzentration an NaCl bei $\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaCl}) = 0.0513 \text{ M}$). Durch die geringere Konzentration an Ionen sind die elektrostatischen Wechselwirkungen des amphiphilen Films mit dem Salz schwächer. Dies führt zu einer deutlichen Effizienzsteigerung. Die für die Synthese der Partikel gewählte Zusammensetzung der oberen Phasengrenze dieses Systems ist in Tabelle 6.1 (System 1) für $w_{\text{A}} = 0.067$ gegeben.

Als nächstes wurde der Einfluss des Reduktionsmittels NaBH_4 auf das Phasenverhalten untersucht. Es wurden $\varepsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.003$ in die wässrige Phase gegeben. Damit liegt ein vierfacher molarer Überschuss gegenüber dem Platin-*Precursor* vor. Ein hoher Überschuss des Reduktionsmittels ist für Redoxreaktionen im Allgemeinen sinnvoll, da so gut vollständige Umsetzungen erhalten werden. Der Massenbruch an NaCl mit $\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$ wurde beibehalten, da nicht bekannt war, ob NaBH_4 wie NaCl als lyotropes Salz wirkt. Die Wechselwirkungen des NaBH_4 mit dem amphiphilen Film im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - \text{C}_4\text{E}_0$ mit $\varepsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.003$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaBH}_4) = 0.079 \text{ M}$) und $\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaCl}) = 0.0513 \text{ M}$) sind extrem stark. Dadurch verschieben sich die Phasengrenzen deutlich zu niedrigeren w_{D} , so dass sich das System auch ohne C_4E_0 bereits in $\bar{2}$ befindet. Aus diesem Grund wurde der amphiphile Film hydrophiler gemacht, indem das AOT teilweise gegen das sehr hydrophile SDS ausgetauscht wurde. Tabelle 6.1 (System 2) zeigt die Zusammensetzung dieses Systems an der oberen Phasengrenze für $w_{\text{A}} = 0.072$.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung der oberen Phasengrenze des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ zur Synthese von nanoskaligen Platinpartikeln.

| μE -System | Salz | ε | w_{A} | w_{D} | γ_{b} | δ_{SDS} |
|-----------------------|---|---------------|----------------|----------------|---------------------|-----------------------|
| 1 | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.010 | 0.067 | 0.054 | 0.04 | 0 |
| 2 | NaCl | 0.003 | 0.072 | 0.038 | 0.04 | 0.10 |
| | NaBH_4 | 0.003 | | | | |

Der starke Einfluss des in nur sehr geringen Mengen vorliegenden NaBH_4 auf das Phasenverhalten kann vermutlich auf die alkalische Reaktion des NaBH_4 mit dem Wasser zurückgeführt werden. NaBH_4 reagiert in Wasser zu Diboranen $(\text{BH}_3)_2$, die sofort zu Borsäuren weiter hydrolysieren. Dabei wird die wässrige NaBH_4 Lösung alkalisch (Abbildung 6.3).

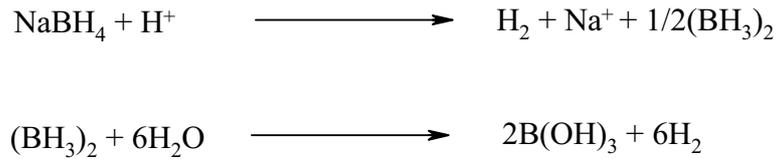


Abbildung 6.3: Reaktionsschema von NaBH_4 in Wasser. Das Borhydrid reagiert mit Wasser zunächst unter Bildung von Wasserstoff, Natronlauge und dem Diboran $\frac{1}{2}(\text{BH}_3)_2$ ab. Das Diboran hydrolisiert anschließend sofort mit Wasser, wodurch weiterer Wasserstoff und die Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ entsteht.

Diese Reaktion verläuft stark exergonisch und besitzt somit eine hohe Triebkraft [136]. In nicht sauren Lösungen bei $\text{pH} = 7$ liegen nur wenige Protonen frei zur Reaktion vor. Durch deren Reaktion mit NaBH_4 verschiebt sich der pH-Wert kontinuierlich zu höheren Werten, was die Reaktion stark verlangsamt bis sie schließlich aufhört. Dadurch ändert sich der pH-Wert, was starke Auswirkungen auf die Lage der Phasengrenzen hat.

Die Partikel wurden aus den oben beschriebenen Mikroemulsionen synthetisiert. Das PtCl_6^{2-} wird dabei gut von NaBH_4 zu Platin reduziert [162]. Die Zusammensetzungen der beiden dazu verwendeten Wasser-in-Öl Mikroemulsionen sind in Tabelle 6.1, System 1 und 2, gegeben.

Nach der Vereinigung der Lösungen färbte sich die resultierende Mischung sofort schwarz. Die Partikel wurden nach $t = 20$ h abgetrennt, gereinigt und getrocknet (siehe auch Kapitel 8.1.6) und anschließend anhand eines aufgenommenen Pulverdiffraktogramms charakterisiert. Abbildung 6.4 zeigt das Pulverdiffraktogramm der hergestellten Platinpartikel.

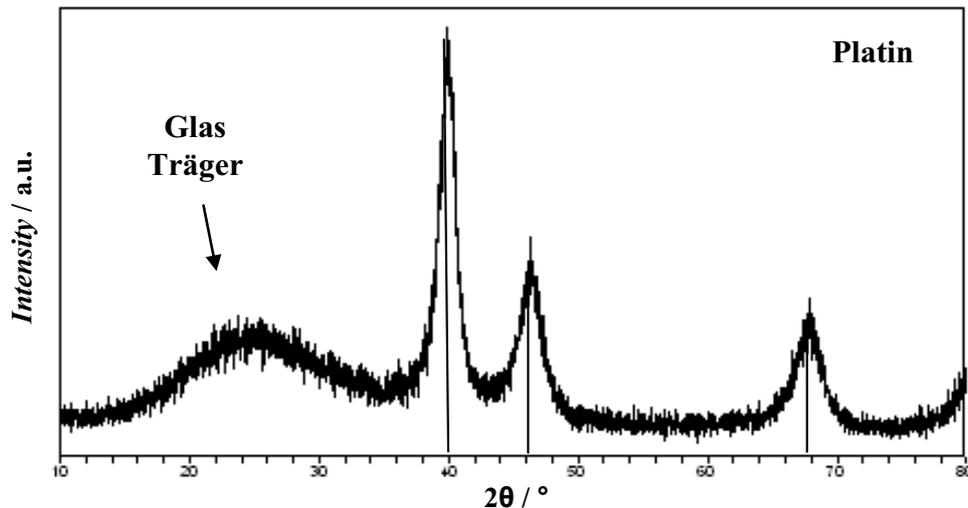


Abbildung 6.4: Pulverdiffraktogramm der aus der Mikroemulsion hergestellten Platin-Nanopartikel. Die Reflexe bei $2\theta = 40^\circ$, 46° und 68° entsprechen den literaturbekannten Platin-Reflexen (ICDD PDF Datei # 04-802). Der erste Reflex zwischen 20° und 30° ist dem amorphen Glasprobenträger zuzuordnen.

In diesem Diagramm ist die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung als Funktion des Messwinkels 2θ aufgetragen. Man sieht zwischen $2\theta = 20^\circ$ - 30° einen ersten sehr breiten Reflex, der dem amorphen Glassprobenträger zuzuordnen ist. Weiterhin sind drei Reflexe bei $2\theta = 40^\circ$, 46° und 68° zu erkennen. Die Position dieser Reflexe entspricht den literaturbekannten Reflexen für Platin (ICDD PDF Datei # 04-802). Die Breite der Reflexe ist ein Maß dafür, wie groß die mittlere Größe der Kristallite ist, aus denen das makroskopische Agglomerat aufgebaut ist. Bei nahezu perfekten großen Kristalliten sind die Reflexe sehr schmal. Werden die Kristallite kleiner nimmt deren Ausdehnung zu. Bei ungeordneten amorphen Substanzen sind sie schließlich sehr breit. Die *Scherrer*-Gleichung (6.1) beschreibt diesen Zusammenhang quantitativ [163]

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos\theta} \quad (6.1)$$

D ist die Größe eines Kristallits, λ die Wellenlänge der $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Linie (1.54056 \AA), θ der Bragg'sche Winkel eines Reflexes (halber Reflexwinkel) und B die Breite des Reflexes bei halber Höhe im Bogenmaß. Gemäß Gleichung (6.1) wurde für die Reflexe eine Größe der Kristallite von $D = (5.0 \pm 0.9) \text{ nm}$ errechnet. Neben der Berechnung der Kristallitgröße ist die direkte Abbildung eine weitere geeignete Charakterisierungsmethode, um Partikel zu untersuchen.

Abbildung 6.5 zeigt eine repräsentative rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der Partikel bei einer 50740 fachen Vergrößerung.

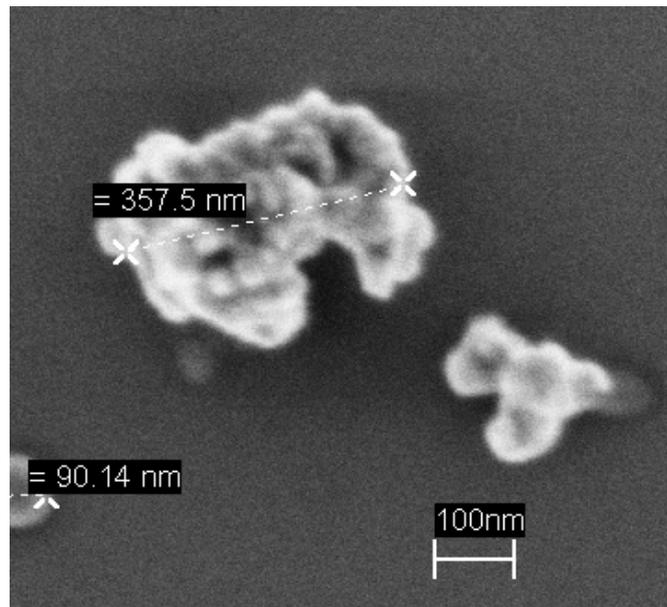


Abbildung 6.5: REM Abbildung der aus der Mikroemulsion hergestellten Platin Partikel bei einer 50740-fachen Vergrößerung. Zwei makroskopische Agglomerate sind zu sehen. Besonders im oberen Agglomerat kann man die Bausteine – die Kristallite – von $D = 5$ nm erahnen.

In dieser Abbildung erkennt man zwei makroskopische Partikel. Besonders bei dem Oberen erkennt man eine ausgeprägte nanoskalige Strukturierung. Dies lässt darauf schließen, dass ein Aggregat aus vielen Kristalliten vorliegt. Aufgrund der begrenzten Auflösung des Raster Elektronen Mikroskops (REM) konnten die einzelnen Kristallite nicht besser aufgelöst werden.

Bismut-Nanopartikel

Als *Precursor* für die Synthese von Bismut-Nanopartikeln wurde Bismut(III)nitrat-Pentahydrat verwendet. Dieses ist in pH-neutraler wässriger Lösung nicht lösbar. Deshalb musste die wässrige Lösung mit Salpetersäure angesäuert werden [164]. In der wässrigen Phase der Mikroemulsion wurden $\varepsilon_{\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0.01$ ($c_{\text{H}_2\text{O}(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} = 0.021$ M) und $\varepsilon_{\text{HNO}_3} = 0.01$ ($c_{\text{H}_2\text{O}(\text{HNO}_3)} = 0.159$ M) eingesetzt. Diese Massenbrüche wurden gewählt, da bekannt war, dass sich bei diesem Verhältnis das Bismut(III)nitrat vollständig in der sauren wässrigen Phase löst. Der durch HNO_3 in den Tröpfchen vorliegende pH-Wert von $\text{pH} = 0.8$ beeinflusst die Lage der Phasengrenzen erheblich. Das Phasenverhalten sinkt stark zu niedrigeren Cotensidmassenbrüchen w_D und gleichzeitig wird das System ineffizienter. Diese Absenkung zu niedrigeren w_D wurde kompensiert, indem das AOT teilweise gegen SDS

ausgetauscht wurde. Tabelle 6.2 (System 3) gibt für das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ bei $w_A = 0.069$ die Zusammensetzung an der oberen Phasengrenze an.

Die Zusammensetzung des NaBH_4 haltigen Systems wurde bei $\varepsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.003$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaBH}_4) = 0.079 \text{ M}$) beibehalten, da damit ein vierfacher molarer Überschuss an NaBH_4 gegenüber der molaren Konzentration des Bismut-*Precursors* vorliegt. Dieses Verhältnis ist mehr als ausreichend zur vollständigen Reaktion. In Tabelle 6.2 ist nochmals die Zusammensetzung dieses Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ mit $\varepsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.003$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaBH}_4) = 0.079 \text{ M}$) bei $w_A = 0.072$ an der oberen Phasengrenze gezeigt.

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der *wefb* des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ zur Synthese von nanoskaligen Bismutpartikeln.

| μE -System | Salz | ε | w_A | w_D | γ_b | δ_{SDS} |
|-----------------------|--|---------------|-------|-------|------------|-----------------------|
| 3 | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0.010 | 0.069 | 0.018 | 0.04 | 0.10 |
| | HNO_3 | 0.010 | | | | |
| 2 | NaCl | 0.003 | 0.072 | 0.038 | 0.04 | 0.10 |
| | NaBH_4 | 0.003 | | | | |

Aus diesen beiden Mikroemulsionssystemen (Tabelle 6.2, System 3 und 2) wurden die Bismutpartikel hergestellt. Die Reduktion von Bi^{3+} zu Bi läuft mit Natriumborhydrid gut ab. Nach der Vereinigung der Mikroemulsionen färbte sich die resultierende Lösung sofort schwarz. Nach $t = 90 \text{ min}$ waren alle Partikel präzipitiert. Die separierten, gewaschenen und getrockneten Partikel wurden anhand eines Pulverdiffraktogramms analysiert. Abbildung 6.6 zeigt dieses Diffraktogramm.

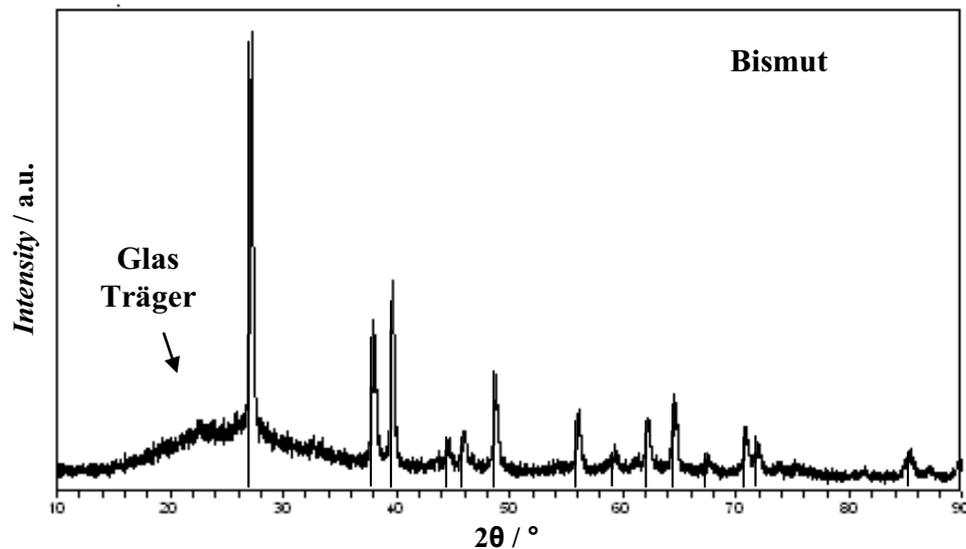


Abbildung 6.6: Pulverdiffraktogramm der aus der Mikroemulsion hergestellten Bismut-Nanopartikel. Die Position der Reflexe stimmt gut mit den literaturbekannten Positionen der Reflexe überein (ICDD PDF Datei # 44-1246). Der erste sehr breite Reflex zwischen $2\theta = 20^\circ$ und 30° ist dem Glas-Träger zuzuordnen.

Das Diagramm enthält alle dem literaturbekannten Diffraktogramm von Bismut entsprechenden Reflexe (ICDD PDF Datei # 44-1246). Dies beweist, dass elementares Bismut hergestellt wurde. Der erste sehr breite Reflex zwischen $2\theta = 20^\circ$ - 30° entsteht durch den amorphen Glasprobenträger. Anhand von Gleichung (6.1) kann aus den vom Bismut erzeugten Reflexen die Größe der einzelnen Kristallite bestimmt werden. Sie ergibt sich zu $D = (25 \pm 3)$ nm.

Zur Überprüfung der berechneten Kristallitgröße und als weitere geeignete Charakterisierungsmethode für die dargestellten Nanopartikel wurden rasterelektronenmikroskopische Abbildungen von den Partikeln gemacht. Abbildung 6.7 zeigt eine repräsentative REM Aufnahme eines makroskopischen Agglomerats bei einer 63320-fachen Vergrößerung.

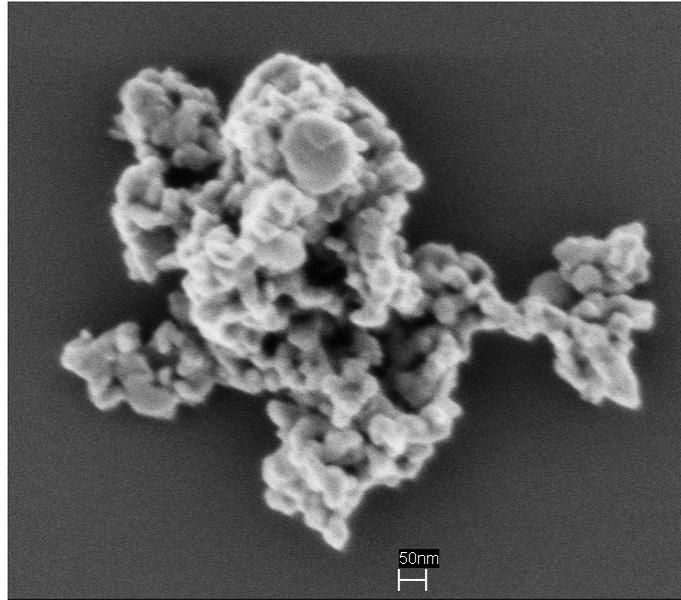


Abbildung 6.7: REM Aufnahme der aus der Mikroemulsion hergestellten Bismutpartikel bei einer 63320-fachen Vergrößerung. Das makroskopische Agglomerat besteht aus locker verknüpften Kristalliten von $D \approx 25$ nm. Diese entspricht sehr gut der aus Gleichung (6.1) berechneten Kristallitgröße.

Man sieht in der Abbildung ein Agglomerat aus Bismutpartikeln. Dieses Agglomerat ist aus Kristalliten einer Größe von $D \approx 25$ nm aufgebaut, was in hervorragender Übereinstimmung mit dem aus Gleichung (6.1) ermittelten Durchmesser ist. Dies lässt darauf schließen, dass die synthetisierten Bismutkristallite in Form von locker verknüpften Aggregaten vorliegen. Ein Vergleich der Größen der hergestellten Platin und Bismut Partikel zeigt, dass der Durchmesser der Letzteren etwa 5-fach so groß ist wie der der Platinpartikel. Die Ursache dafür ist höchstwahrscheinlich in dem großen Unterschied der Schmelzpunkte von Platin ($T_{\text{sch}} = 1772$ °C) und Bismut ($T_{\text{sch}} = 271$ °C) zu suchen. Da Bismut ein niedrig schmelzendes Metall ist, fließen die Kristallite während der Synthese – auch bei Raumtemperatur – zusammen und wachsen auf.

Blei-Nanopartikel

Als Metall-*Precursor* für die Synthese von metallischem Blei wurde das in Wasser sehr gut lösliche Bleinitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eingesetzt. Das System $\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ wurde analog zu den Obigen eingestellt. Als Massenbruch an $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurde wie in den vorherigen Umsetzungen $\varepsilon_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0.01$, $(c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.0302$ M) gewählt. Das Phasenverhalten wird durch die Zugabe des Blei(II)nitrats stark zu niedrigen Cotensidmassenbrüchen verschoben. Um dies zu kompensieren wurde das AOT teilweise

gegen SDS ausgetauscht. Die Zusammensetzung des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ mit $\varepsilon_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0.01$ ($c = 0.0302 \text{ M}$) und $w_A = 0.064$ an der oberen Phasengrenze ist in Tabelle 6.3 (System 4) gegeben.

Vorläufige Untersuchungen enthüllten, dass zur Reduktion von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ das Reduktionsmittel NaBH_4 in großem Überschuss verwendet werden muss, um eine vollständige Reduktion des Bleis zu gewährleisten. Aus diesem Grund wurde der Massenbruch an NaBH_4 im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ auf $\varepsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.015$ eingestellt ($c = 0.404 \text{ M}$). Es liegt dann ein mehr als 10-facher Überschuss an Reduktionsmittel vor. Durch diesen sehr hohen Massenbruch an NaBH_4 wird das Phasenverhalten des Systems stark beeinflusst, was durch den Einsatz von SDS und einem größerem Massenbruch γ_b kompensiert wurde. In Tabelle 6.3 (System 5) ist die Zusammensetzung dieses Systems an der oberen Phasengrenze bei $w_A = 0.067$ gezeigt.

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der *wefb* des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ zur Synthese von nanoskaligen Bleipartikeln.

| μE -System | Salz | ε | w_A | w_D | γ_b | δ_{SDS} |
|-----------------------|----------------------------|---------------|-------|-------|------------|-----------------------|
| 4 | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.01 | 0.064 | 0.096 | 0.04 | 0.10 |
| 5 | NaCl | 0.003 | 0.067 | 0.055 | 0.06 | 0.30 |
| | NaBH_4 | 0.015 | | | | |

Zur Partikelsynthese wurden diese zwei Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen (Tabelle 6.3, System 4 und 5) angesetzt und vereinigt. Die Reaktion von Pb^{2+} zu Pb läuft unter Verwendung dieses großen Überschusses an NaBH_4 gut ab. Die vereinigte Lösung färbte sich sofort schwarz und nach $t = 135 \text{ min}$ wurden die Partikel separiert, gewaschen, getrocknet und mittels Röntgenbeugung untersucht. Das resultierende Diffraktogramm ist in Abbildung 6.8 gezeigt.

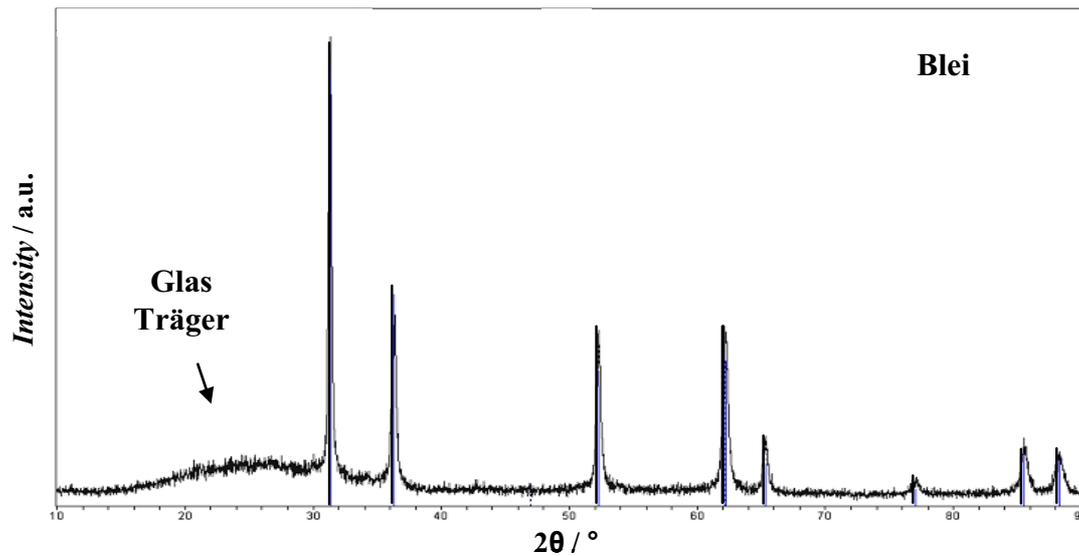


Abbildung 6.8: Pulverdiffraktogramm von den aus den Mikroemulsionen hergestellten Bleipartikeln. Die indizierten Reflexe sind an der literaturbekannten Position für Blei (ICDD PDF Datei # 872). Der breite Reflex zwischen $2\theta = 20^\circ$ und 30° stammt vom Glasprobenträger.

Diese Abbildung zeigt das Pulverdiffraktogramm für elementares Blei. Die Position der Reflexe stimmt sehr gut mit den literaturbekannten Positionen der Reflexe für Blei überein (ICDD PDF Datei # 872). Dies beweist, dass elementares Blei synthetisiert wurde. Der erste breite Reflex zwischen $2\theta = 20^\circ$ - 30° stammt von dem amorphen Glas des Probenhalters. Anhand von Gleichung (6.1) wurde für die Bleipartikel eine Kristallitgröße von $D = (25 \pm 5)$ nm ausgerechnet. Auch von diesen Partikeln wurden wieder REM Aufnahmen gemacht. In Abbildung 6.9 ist eine repräsentative REM-Abbildung der Partikel bei einer 63320-fachen Vergrößerung gezeigt.

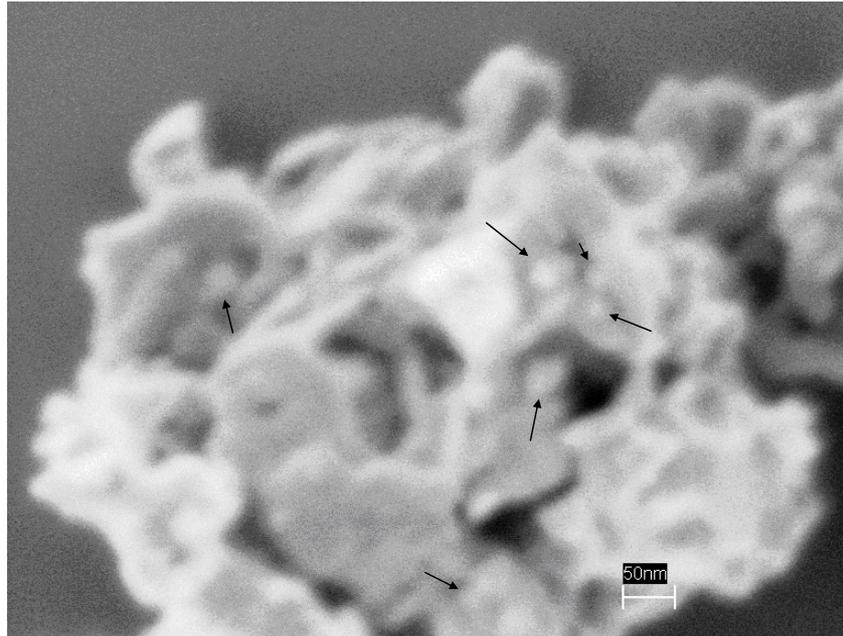


Abbildung 6.9: REM Aufnahme der aus der Mikroemulsion hergestellten Bleipartikel bei einer 63320-fachen Vergrößerung. Das makroskopische Agglomerat besteht aus locker verknüpften Kristalliten von $D \approx 25$ nm. Da die Kristallite hier nicht sehr gut zu erkennen sind, werden einige durch schwarze Pfeile hervorgehoben. Die zu erkennende Kristallitgröße entspricht sehr gut der mit Gleichung (6.1) aus dem Pulverdiffraktogramm berechneten Kristallitgröße.

Man sieht in diesem Bild ein größeres Agglomerat aus Bleipartikeln. Das Agglomerat besteht aus einzelnen Bleikristalliten der Größe $D \approx 25$ nm. Da diese schwer zu erkennen sind, werden sie in der Abbildung durch schwarze Pfeile hervorgehoben. Diese Abbildung zeigt, dass auch die hergestellten Bleipartikel aus einzelnen Kristalliten aufgebaut sind.

Die Kristallitgröße von $D \approx 25$ nm ist ähnlich groß wie die des synthetisierten Bismuts, jedoch viel größer als die des Platins. Dies liegt vermutlich daran, dass beide Metalle, Blei und Bismut, einen sehr niedrigen Schmelzpunkt von $T_{\text{sch}} = 327$ °C bzw. $T_{\text{sch}} = 271$ °C besitzen. Daher fangen die Nanopartikel dieser beiden Metalle schon während der Synthese bei $T = 21$ °C an zu sintern und formen größere Kristallite als im Fall des Platins ($T_{\text{sch}} = 1772$ °C).

Intermetallische Platin-Blei Nanopartikel

Zur Synthese von intermetallischen Platin-Blei Nanopartikeln ist es notwendig den Platin-*Precursor* $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und den Blei-*Precursor* $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in den Wassertröpfchen der Mikroemulsion zu solubilisieren. Dazu wurde im System $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ der Massenbruch der *Precursor* in der wässrigen Phase von $\epsilon_{\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0.078$ ($c = 0.015$ M) und $\epsilon_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0.005$ ($c = 0.015$ M) eingestellt, damit ein

molares Verhältnis von eins-zu-eins der beiden Metallsalze vorliegt. Die Zusammensetzung der zu synthetisierenden intermetallischen Verbindung Platin-Blei enthält genau dieses Verhältnis an den Metallen. Die Phasengrenzen wurden wieder stark durch die Zugabe der Salze beeinflusst, was durch den teilweisen Austausch des hydrophilen AOT gegen das sehr hydrophile SDS kompensiert wurde. In Tabelle 6.4 (System 6) ist die Zusammensetzung dieses Systems an der oberen Phasengrenze bei $w_A = 0.066$ gezeigt.

Zur Coreduktion der beiden stark unterschiedlich edlen Metalle bedarf es eines großen Überschusses an Reduktionsmittel. Aus diesem Grund wurde der Massenbruch an ϵ_{NaBH_4} auf $\epsilon_{\text{NaBH}_4} = 0.05$ ($c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaBH}_4) = 1.391 \text{ M}$) erhöht. Der Einfluss dieser hohen Konzentration an NaBH_4 wurde kompensiert, indem der Tensidmassenbruch auf $\gamma_b = 0.08$ und der Anteil an SDS auf $\delta_{\text{SDS}} = 0.60$ erhöht wurde. Die Zusammensetzung des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ an der oberen Phasengrenze ist für $w_A = 0.635$ in Tabelle 6.4, (System 7) gezeigt.

Tabelle 6.4: Zusammensetzung der *wefb* des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ zur Synthese von intermetallischen nanoskaligen Platin-Blei Verbindungen.

| $\mu\text{E-System}$ | Salz | ϵ | w_A | w_D | γ_b | δ_{SDS} |
|----------------------|---|------------|-------|-------|------------|-----------------------|
| 6 | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 0.0078 | 0.066 | 0.094 | 0.04 | 0.10 |
| | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | 0.005 | | | | |
| 7 | NaCl | 0.003 | 0.635 | 0.092 | 0.08 | 0.60 |
| | NaBH_4 | 0.050 | | | | |

Zur Partikelsynthese wurden die zwei Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen, (Tabelle 6.4, System 6 und 7) gleichen Volumens von $V = 100 \text{ ml}$ mit einer der *wefb* entsprechenden Zusammensetzung angesetzt und vereinigt. Nach der Vereinigung dieser zwei Mikroemulsionen färbte sich die resultierende Lösung sofort schwarz. Nach $t = 68 \text{ min}$ waren alle Partikel präzipitiert. Die separierten, gewaschenen und getrockneten Partikel wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Abbildung 6.10 zeigt das entsprechende Pulverdiffraktogramm.

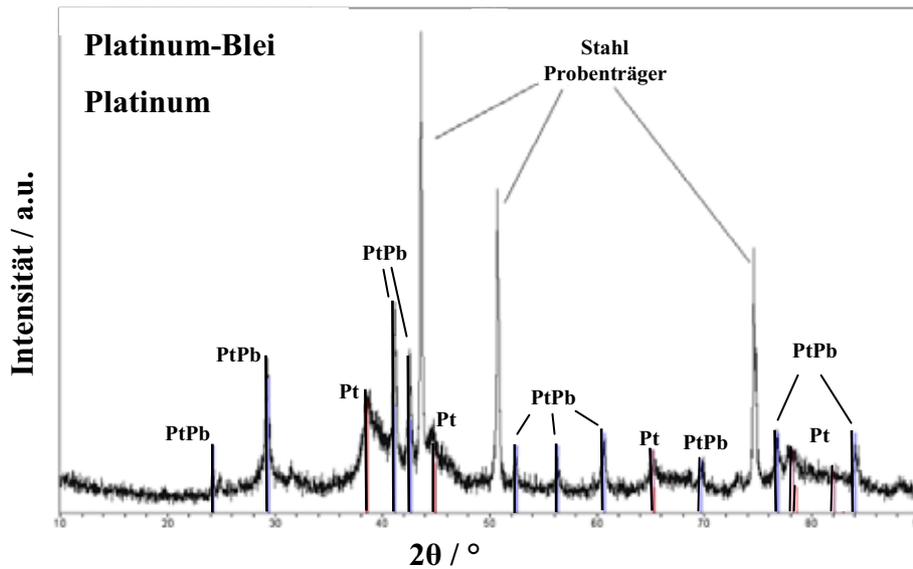


Abbildung 6.10: Pulverdiffraktogramm der aus der Mikroemulsion hergestellten mit elementarem Platin verunreinigten Platin-Blei Partikel. Die einzelnen Reflexe sind in der Abbildung jeweils dem PtPb bzw. dem Pt zugeordnet.

Als Probenträger wurde nicht mehr Glas benutzt sondern eine sehr dünne Stahlplatte, da der Hauptreflex des Platin-Bleis bei $2\theta = 29^\circ$ liegt. In diesem Winkelbereich liegt auch der Reflex des Glasprobenträgers. Der Stahlprobenträger hingegen zeigt Reflexe bei $2\theta = 45^\circ$, 51° und 75° , die nicht weiter störend sind. Man sieht anhand der Indizierung der Reflexe in der Abbildung 6.10, dass mit Platin verunreinigtes Platin-Blei hergestellt wurde (ICDD PDF Datei # 06-0374). Die Intensität der Reflexe lässt darauf schließen, dass die Platin-Blei Verbindung erheblich mit Platin verunreinigt ist. Die Coreduktion findet also nicht vollständig statt. Anhand der Reflexe für Platin-Blei wurde die Größe dieser Partikel mit Gleichung (6.1) bestimmt. Die schlechte Basislinienkorrektur verfälscht dieses Ergebnis jedoch erheblich. Die Größe D ergibt sich zu $D = (32 \pm 6)$ nm.

Dieser erste Versuch zeigt eindeutig, dass aus Mikroemulsionen auch intermetallische Verbindungen mit außerordentlich unterschiedlichen Reduktionspotentialen wie z.B. Platin und Blei dargestellt werden können.

Triebkraft der *Precursor*-Reduktion

Ein Maß für die Triebkraft von Reduktionen und Oxidationen ist das Standardpotential E^0 der an der Reaktion beteiligten Reaktanden. Je höher positiv dieses Potential ist, desto eher lässt sich ein Atom/Molekül reduzieren. Ist das Standardpotential negativ, so wird die reduzierte Form eines Atoms/Moleküls leicht oxidiert.

Ist die Potentialdifferenz – das Potential des zu reduzierenden Salzes abzüglich des Potentials des Reduktionsmittels – positiv, dann reagiert das Oxidations- mit dem Reduktionsmittel. Je größer die Differenz ist, desto schneller läuft die Reaktion ab. Die Standardpotentiale der in diesem Kapitel beschriebenen Umsetzungen der Metall-*Precursor* $[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ und $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}$ sowie von Pb^{2+}/Pb und Bi^{3+}/Bi und zusätzlich von $\text{BH}_4^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$ sind in Tabelle 6.5 angegeben [136].

Tabelle 6.5: Standardpotentiale der *Precursor* und des Reduktionsmittels in saurer und alkalischer Lösung.

| Salz | $E^0 / \text{V} - \text{sauer}$ | $E^0 / \text{V} - \text{alkalisch}$ |
|---|---------------------------------|-------------------------------------|
| $[\text{PtCl}_6]^{2-}/[\text{PtCl}_4]^{2-}$ | 0.726 | - |
| $[\text{PtCl}_4]^{2-}/\text{Pt}$ | 0.758 | - |
| PtO_2/PtO | | [a] |
| PtO/Pt | - | 0.150 |
| Bi^{3+}/Bi | 0.317 | -0.452 |
| Pb^{2+}/Pb | -0.125 | -0.500 |
| $\text{BH}_4^-/\text{B}(\text{OH})_4^-$ | - | -1.240 |

^[a] zu diesem Redoxpaar konnten keine Werte gefunden werden

Die Potentialdifferenz für alkalische Lösungen ist dabei im Allgemeinen geringer als die für saure Lösungen. Dies liegt daran, dass im Alkalischen durch Hydrolyse große Mengen des Salzes aus der Lösung ausfallen¹⁴ und somit für das Redoxgleichgewicht nicht mehr zur Verfügung stehen. Natriumborhydrid reagiert in wässriger Lösung alkalisch. Es kann nun diskutiert werden, ob es nötig ist, die alkalischen oder neutral bis sauren Standardpotentiale für die Darstellung der Nanopartikel zu berücksichtigen. Vor der Vereinigung der Lösungen liegen alle Metall-*Precursor* in neutralen bis sauren Lösungen vor. Bei der Vereinigung mit der NaBH_4 haltigen Mikroemulsion reagiert der jeweilige *Precursor* schnell ab. Deswegen ist es fraglich, ob der *Precursor* noch vor der Reaktion hydrolysiert wird. Unabhängig davon, ob die sauren oder alkalischen Standardpotentiale verwendet werden ist die Differenz zwischen dem Oxidationsmittel (*Precursor*) und dem Reduktionsmittel (NaBH_4) immer sehr groß.

Entsprechend der hohen Standardpotentialdifferenz konnte in den Wassertröpfchen leicht $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in elementares Platin umgewandelt werden. Dabei kann man vermuten, dass

¹⁴ Beispielsweise liegt Pb^{2+} im Alkalischen fast ausschließlich in Form des fast wasserunlöslichen $\text{Pb}(\text{OH})_2$ vor.

durch die hohe Potentialdifferenz die Reaktion in den einzelnen Tröpfchen sehr schnell abläuft.

Auch Bismut konnte problemlos durch NaBH_4 aus $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reduziert werden. Jedoch entstanden hier größere Nanopartikel. Dies könnte wie oben schon beschrieben mit dem niedrigen Schmelzpunkt des Bismuts (271 °C) zusammenhängen.

Zur Synthese des Bleis aus Blei(II)nitrat waren höhere Konzentrationen des Natriumborhydrids erforderlich. Dies liegt vermutlich daran, dass aufgrund des negativen Standardpotentials E^0 des Blei(II)nitrats ein stärker negatives Potential E der NaBH_4 Lösung gebraucht wird. Die hohe Konzentration an NaBH_4 senkt das durch die *Nernst'sche* Gleichung (6.2) (exakt gültig bei Raumtemperatur) beschriebene konzentrationsabhängige Potential E der NaBH_4 haltigen Mikroemulsion weiter ab, wodurch die Potentialdifferenz ansteigt [136].

$$E = E^0 + \frac{0.05916}{n} \log \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} . \quad (6.2)$$

In dieser Gleichung ist E das konzentrationsabhängige Potential, E^0 das Standardpotential, n die Anzahl der in der Reaktion übertragenen Elektronen und c_{Ox} und c_{Red} die Konzentrationen der oxidierten bzw. reduzierten Form eines Komponentenpaares. So ist es möglich die Potentialdifferenz für die Umsetzung des Bleis zu vergrößern und somit das Bleisalz zu reduzieren. Auch hier wurden wieder größere Partikel gefunden, was an dem niedrigen Schmelzpunkt des Bleis (327 °C) oder an der Potentialdifferenz liegen könnte.

Zur Coreduktion von zwei Komponenten ist es wichtig ein Reduktionsmittel mit einem äußerst niedrigen Standardpotential E_0 und möglichst zwei Metalle mit gleichem Standardpotential zu benutzen. Dann werden beide Metalle gleich schnell reduziert. Besitzen die Metallsalze stark unterschiedliche Standardpotentiale, wie im Fall des $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, so ist es wichtig hohe Konzentrationen an NaBH_4 einzusetzen. Damit wird das Potential E des NaBH_4 herabgesetzt, was die Potentialdifferenz zwischen den beiden zu coreduzierenden Metallsalzen relativiert.

Dies wurde zur Synthese der Platin-Blei intermetallischen Partikel auch genutzt. Jedoch reichte die Konzentration an NaBH_4 offenbar nicht aus, um alles Platin und Blei coreduzieren.

6.4. Zusammenfassung

Mikroemulsionen besitzen die Fähigkeit große Mengen an polaren und unpolaren Lösungsmitteln mit einer großen internen Grenzfläche zu solubilisieren. In Abhängigkeit der exakten Zusammensetzung, der Temperatur und des Drucks entstehen dabei verschiedene nanoskalige Mikrostrukturen, die von Öltröpfchen in Wasser über bikontinuierliche „Schwammstrukturen“ bis hin Wassertröpfchen in Öl reichen. Diese mit Wasser geschwollenen Mizellen wurden als Nanokontainer zur Synthese von metallischen Nanopartikeln benutzt.

Als Basissystem wurde die auf ionischen Tensiden basierte Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl} - n\text{-Dekan} - \text{AOT} - 1\text{-Butanol}$ bei $T = 21\text{ °C}$ und $\varepsilon_{\text{NaCl}} = 0.003$ verwendet. Das System wurde zunächst in Form eines $w_{\text{D}}-w_{\text{C}}$ -Schnitts im Phasentetraeder bei $\alpha = 0.422$ charakterisiert (Abbildung 6.1). Zur Bestimmung des Existenzbereichs von Wasser geschwollenen Mizellen wurde im gleichen System ein ölreiches Phasendiagramm bei $\gamma_{\text{b}} = 0.04$ als Funktion von w_{A} und w_{D} untersucht (Abbildung 6.2). An der oberen Phasengrenze, der *water emulsification failure boundary*, liegen Wasser geschwollene Mizellen vor.

Zuerst wurden aus diesen geschwollenen Mizellen Platin-Nanopartikel durch Reduktion von Hexachloroplatinat(IV)-säure-Hexahydrat ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mit Natriumborhydrid (NaBH_4) hergestellt. Dazu wurde der Einfluss des Metall-*Precursors* und des Reduktionsmittels auf das Phasenverhalten untersucht und falls nötig durch Zugabe des Tensids SDS kompensiert (Tabelle 6.1). Die Kristallitgröße der synthetisierten Platinpartikel wurde anhand des Pulverdiffraktogramms auf $D = (5.0 \pm 0.9)$ nm bestimmt (Abbildung 6.4). Repräsentative REM Aufnahmen zeigen, dass die einzelnen Kristallite in Form von größeren Clustern vorliegen (Abbildung 6.5).

Als nächstes wurden Bismutpartikel durch Reduktion von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mit NaBH_4 aus Wasser geschwollenen Mizellen dargestellt (Tabelle 6.2). Die Kristallitgröße der synthetisierten Partikel wurde anhand des Pulverdiffraktogramms auf $D = (25 \pm 3)$ nm bestimmt (Abbildung 6.6). Eine repräsentative REM Aufnahme beweist in hervorragender Übereinstimmung mit dem errechneten Wert, dass agglomerierte Kristallite der Größe $D \approx 25$ nm vorliegen (Abbildung 6.7).

Die Reduktion des Blei(II)nitrats $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wurde mit einem großen Überschuss an NaBH_4 in den Wassertröpfchen durchgeführt (Tabelle 6.3). Anhand des Pulverdiffraktogramms wurde elementares Blei nachgewiesen, und die Kristallitgröße auf $D = (25 \pm 5)$ nm bestimmt (Abbildung 6.8). Diese Kristallitgröße ist auch in der repräsentativen REM Aufnahme zu sehen (Abbildung 6.9).

Als erster Schritt in die Richtung intermetallischer Nanopartikel wurden mit Platin verunreinigte Platin-Blei Nanopartikel aus Wassertröpfchen in Öl Mikroemulsionen synthetisiert (Tabelle 6.4). Die Coreduktion der beiden Metalle verlief allerdings nicht vollständig. Das Pulverdiffraktogramm der hergestellten Partikel zeigt, dass intermetallische Platin-Blei Partikel hergestellt wurden, aber auch große Anteile an reinem Platin vorliegen (Abbildung 6.10). Die Kristallitgröße des Platin-Bleis wurde auf $D = (32 \pm 6)$ nm bestimmt.

7. Zusammenfassung

Die Reaktionsführung in Mehrkomponentensystemen ist nach heutigem Stand der Technik nicht optimiert. So sind bei der Darstellung anorganischer Nanopartikel die Reaktionsräume oftmals zu groß und bei der organischen Synthese treten häufig Reaktand-Inkompatibilitäten auf. Mikroemulsionen bieten mit ihrer nanoskaligen Mikrostruktur, die von Öl geschwollenen Mizellen in Wasser über bikontinuierliche Schwammstrukturen bis zu Wasser geschwollenen Mizellen in Öl reicht, die Möglichkeit sowohl die Größe und Form solcher Reaktionsräume gezielt einzustellen als auch Reaktand-Inkompatibilitäten zu überwinden. Somit stellen sie *smarte* Reaktionsmedien dar. Bisher fehlt es jedoch an der systematischen Einstellung der Mikrostruktur und Größe sowie im Falle der Synthese von Nanopartikeln an der Kontrolle der Austauschkinetik, um Mikroemulsionen als Reaktionsmedien zu etablieren.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich daher mit der systematischen Untersuchung der Austauschkinetik von Wasser geschwollenen Mizellen mittels zeitaufgelöster Lumineszenzspektroskopie. Die Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{Ex} dieser geschwollenen Mizellen wurde als Funktion der Tröpfchenkonzentration, des Tröpfchenradius und der Temperatur für das Modellsystem $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_5$ bestimmt [43,44,85,93]. So nimmt k_{Ex} bei konstantem Radius $r_0 = (10.48 \pm 0.03)$ nm, d.h. entlang der geraden Binodalen, als Funktion der Tröpfchenkonzentration von $k_{\text{Ex}} = (1.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $k_{\text{Ex}} = (0.77 \pm 0.09) \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ab (Abbildung 3.18). Die Untersuchungen der Austauschkinetik als Funktion des Tröpfchenradius wurden bei $\gamma_b = 0.05$ an der *water emulsification failure boundary (wefb)* durchgeführt. Interessanterweise stellte sich heraus, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Ex}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ nicht von der Größe der Tröpfchen abhängt (Abbildung 3.20). Zur Untersuchung der Austauschkinetik als Funktion der Temperatur wurde k_{Ex} ausgehend von der *wefb* bei drei verschiedenen Zusammensetzungen gemessen. Es zeigte sich, dass k_{Ex} mit sinkender Temperatur von $k_{\text{Ex}} = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ um das Drei- bis Fünffache ansteigt (Abbildung 3.21). Dieser Trend kann mit der Umwandlung von geschwollenen Mizellen in kontinuierliche Netzwerke erklärt werden. Die in dieser Arbeit ermittelten Austauschgeschwindigkeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die in ersten Messungen von *Fletcher et al.* und *Clark et al.* Bestimmten [27,28,33,34]. Der Austauschprozess ist nicht diffusionskontrolliert, da für die Diffusion $k_{\text{Ex}} \approx 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Um die Austauschkinetik über einen weiteren Bereich kontrollieren zu können, wurde im nächsten Schritt der Einfluss der Effizienz des Mikroemulsionssystems auf k_{Ex} bestimmt. Dazu wurde die Austauschgeschwindigkeit der Wasser geschwollenen Mizellen in dem sehr effizienten System $\text{H}_2\text{O} - \text{Cyclohexan} - \text{C}_{12}\text{E}_6$ und dem weniger effizienten System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Hexadekan} - \text{C}_{12}\text{E}_4$ untersucht. Es zeigte sich, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{Ex} in der effizienten Mikroemulsion ($k_{\text{Ex}} = (1.4 \pm 0.3) \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) deutlich langsamer als in der weniger effizienten n -Hexadekan Mikroemulsion ist ($k_{\text{Ex}} = (4.09 \pm 0.09) \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (Abbildung 3.22). Diese Ergebnisse legen nahe, dass eine weitere Verlangsamung der Austauschkinetik durch noch effizientere Systeme möglich ist. Erste Messungen mit äußerst effizienten Blockcopolymer-haltigen geschwollenen Mizellen bestätigen diesen Trend [165].

Die Verwendung von Wasser als polare Phase schränkt jedoch die Fülle der Reagenzien ein. So ist es beispielsweise zur Darstellung intermetallischer Nanopartikel (z.B. Platin-Blei und Platin-Bismut [110,111]) von Vorteil, sehr reaktive Reagenzien zu verwenden. Damit diese nicht mit dem Wasser reagieren können, muss dieses gegen ein inertes Lösungsmittel ausgetauscht werden. Zur Formulierung einer inerten Mikroemulsion, wurde H_2O im System $\text{H}_2\text{O} - n\text{-Oktan} - \text{C}_{12}\text{E}_4$ schrittweise durch das inerte Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan, Abbildung 4.1) ersetzt und der Einfluss auf das Phasenverhalten untersucht. Mit steigendem Sulfolangehalt verschiebt sich das Phasenverhalten zu höheren Temperaturen und größeren Tensidmassenbrüchen. Ab einem Sulfolanmassenbruch in der polaren Komponente von $\Psi = 0.60$ schwächt sich dieser Temperatortrend ab und kehrt sich bei weiterer Erhöhung des Sulfolangehalts von $\Psi = 0.80$ auf $\Psi = 0.85$ sogar um (Abbildung 4.3). Dieses Verhalten ist für Systeme bekannt, die sich einem trikritischen Punkt annähern [47,121]. Eine Kompensation der Temperaturverschiebung durch das hydrophilere C_{12}E_5 bei simultaner Zugabe von Sulfolan führt zu einem Verschwinden des Dreiphasengebiets (Abbildung 4.4). Um diesem Effekt entgegenzuwirken wurden die längerkettigen Tenside C_{18}E_6 und C_{18}E_8 eingesetzt. So konnte erstmalig eine Mikroemulsion aus Sulfolan – n -Oktan – $\text{C}_{18}\text{E}_6/\text{C}_{18}\text{E}_8$ formuliert werden (Abbildung 4.6). Mit dem System Sulfolan – n -Oktan – $\text{C}_{18}\text{E}_8 - \text{C}_8\text{E}_0$ wurde eine weitere inerte Mikroemulsion erzeugt (Abbildung 4.7). Durch die Untersuchung des Phasenverhaltens und der Mikrostruktur von verdünnten Sulfolan-in- n -Oktan Mikroemulsionen wurden Sulfolan geschwollene Mizellen zur Nanopartikelsynthese bereitgestellt (Abbildung 4.10).

Der Einsatz in der organischen Synthese ist eine ganz andere Möglichkeit die *smarten* Eigenschaften von Mikroemulsionen zur Überwindung von Reaktionsinkompatibilitäten auszunutzen. Dabei wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Albrecht

Berkessel vom Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln die Epoxidierung von *trans*-Chalkon mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ als erste Modellreaktion ausgewählt. Nach der Charakterisierung des Phasenverhaltens der pseudo-ternären Mikroemulsion aus $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH} - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ (Abbildung 5.2) wurde die Reaktion in der bikontinuierlichen Mikrostruktur durchgeführt. Sie verlief in der Mikroemulsion mit zusätzlich eingesetztem Phasentransferkatalysator DTAB (Dodecyltrimethylammoniumbromid) am schnellsten, langsamer ohne DTAB und am langsamsten im heterogenen System mit DTAB (Abbildung 5.3). Dieselbe Reaktion wurde nach eingehender Charakterisierung des Phasenverhaltens auch im pseudo-quaternären System $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH} - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ untersucht (Abbildung 5.4). Sie verlief am schnellsten mit hohen Konzentrationen an Reaktanden und etwas langsamer mit Geringeren, wobei die Zugabe von DTAB die Reaktion nicht weiter beschleunigte. Im Vergleich verlief sie in den auf $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ basierten Systemen stets langsamer als in den auf $\text{C}_8\text{G}_1/\text{C}_8\text{E}_0$ basierten Systemen (Abbildung 5.5).

Als zweite Modellreaktion wurde die Epoxidierung von Vitamin-K₃ (V-K₃) in der Mikroemulsion $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH} - \text{Toluol}/\text{V-K}_3 - \text{C}_{10}\text{E}_8$ gewählt. Das Phasendiagramm dieses Systems weist eine ausgeprägte lamellare Phase mit einem kleinen bikontinuierlichen Bereich auf. In diesem wurde die Reaktion bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen durchgeführt (Abbildung 5.8). Gegenüber dem heterogenen Zweiphasensystem (quantitativer Umsatz nach $t = 3$ h) beschleunigte sich die Reaktion um den Faktor 35 (Abbildung 5.9).

Neben diesen organisch-chemischen Reaktionen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Frank DiSalvo* vom *Department of Chemistry* der *Cornell University* auch anorganische Reaktionen in Mikroemulsionen durchgeführt. Nach eingehendem Studium des Phasenverhaltens konnten metallische Nanopartikel aus mit Wasser geschwollenen Mizellen des Systems $\text{H}_2\text{O}/\text{Salze} - n\text{-Dekan} - \text{AOT}/\text{SDS} - \text{C}_4\text{E}_0$ hergestellt werden. Der Einsatz unterschiedlicher Metall-*Precursor* ermöglichte es, Nanopartikelagglomerate aus Platin, Bismut, Blei und verunreinigte Platin-Blei Verbindungen zu synthetisieren. Deren kleinste Einheit, die Kristallitgröße, wurde anhand von Pulverdiffraktogrammen zu (5.0 ± 0.9) nm bei Platin, (25 ± 3) nm bei Bismuth, (25 ± 5) nm bei Blei und (32 ± 6) nm bei Platin-Blei bestimmt (Abbildung 6.4, Abbildung 6.6, Abbildung 6.8 und Abbildung 6.10). Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglichte eine Abbildung der Platin-, Bismut- und Bleipartikel (Abbildung 6.5, Abbildung 6.7, Abbildung 6.9).

8. Anhang

In diesem Kapitel wird zunächst in Abschnitt 8.1 eine Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden gegeben. Daran schließt sich in Abschnitt 8.2 eine tabellarische Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien an. Abschließend sind in Abschnitt 8.3 die wichtigsten in dieser Arbeit ermittelten Daten tabellarisch zusammengestellt.

8.1. Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt werden die experimentell eingesetzten Methoden zur Untersuchung der Mikrostrukturen, der Dynamik und des Phasenverhaltens vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die Methode des zeitaufgelösten Lumineszenzquenchings näher eingegangen. Einige standardisierte Methoden werden nur kurz der Übersichtlichkeit halber beschrieben.

8.1.1. Zeitaufgelöstes Lumineszenzquenching (TRLQ)

Aufbau des Lumineszenzspektrometers

Die statischen und zeitaufgelösten Lumineszenzspektren wurden mit einem Spektralfluorometer LS 50 B der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Als Lichtquelle besitzt dieses Spektrometer eine gepulste Xe – Hochdruckgasentladungslampe. Damit werden kurze Lichtpulse mit einer Peakbreite von 10 μs bei halber Höhe erzeugt. Der Wellenlängenbereich, den diese Lampe erzeugt, reicht von 200 nm bis 900 nm. Die Leistung liegt bei 20 kW über eine Hauptemissionsperiode von 8 μs .

Das emittierte Licht (Lichtquelle **A**) wird durch ein optisches Linsensystem gebündelt und, bevor es über einen Gittermonochromator (**B**) des Typs Monk-Gillieson geleitet wird, durch einen variablen Auslassspalt gelenkt. Im weiteren Verlauf wird der Strahl geteilt und ein kleiner Teil einem Referenzphotomultiplier zugeführt, während der Hauptteil in den thermostatisierbaren Küvettenraum (**C**) fällt.

Das emittierte Licht wird im 90° Winkel wieder durch ein optisches Linsensystem gebündelt und durch einen weiteren variablen Auslassspalt geleitet. Vor diesem Auslassspalt befinden sich ein Emissionsmonochromator (**D**) und ein Kantenfilter, mit dem man unerwünschte Streulicht- und Ramanbanden aussondern kann. Sowohl für die Aufnahme von Emissionsspektren als auch von Absorptionsspektren dient ein Standardphotomultiplier mit automatischer Spannungsversorgung und einem Betriebsbereich von 200 nm bis 650 nm. Die Wellenlängencharakteristik der optischen Elemente wird durch eine geräteinterne

Korrekturkurve eliminiert. Die Spannungssignale werden integriert und über einen 12Bit D/A-Wandler digitalisiert. Der ermittelte Dunkelstrom wird von den jeweiligen Signalen der Photomultiplier subtrahiert und anschließend das Verhältnis vom Probensignal zum Referenzsignal gebildet. Dieses Signal wird danach mit der Korrekturkurve multipliziert. Die Daten werden dann über eine RS 232-C Schnittstelle an eine Recheneinheit geschickt und können dort verarbeitet werden. In Abbildung 8.1 ist der komplette Strahlengang dargestellt.

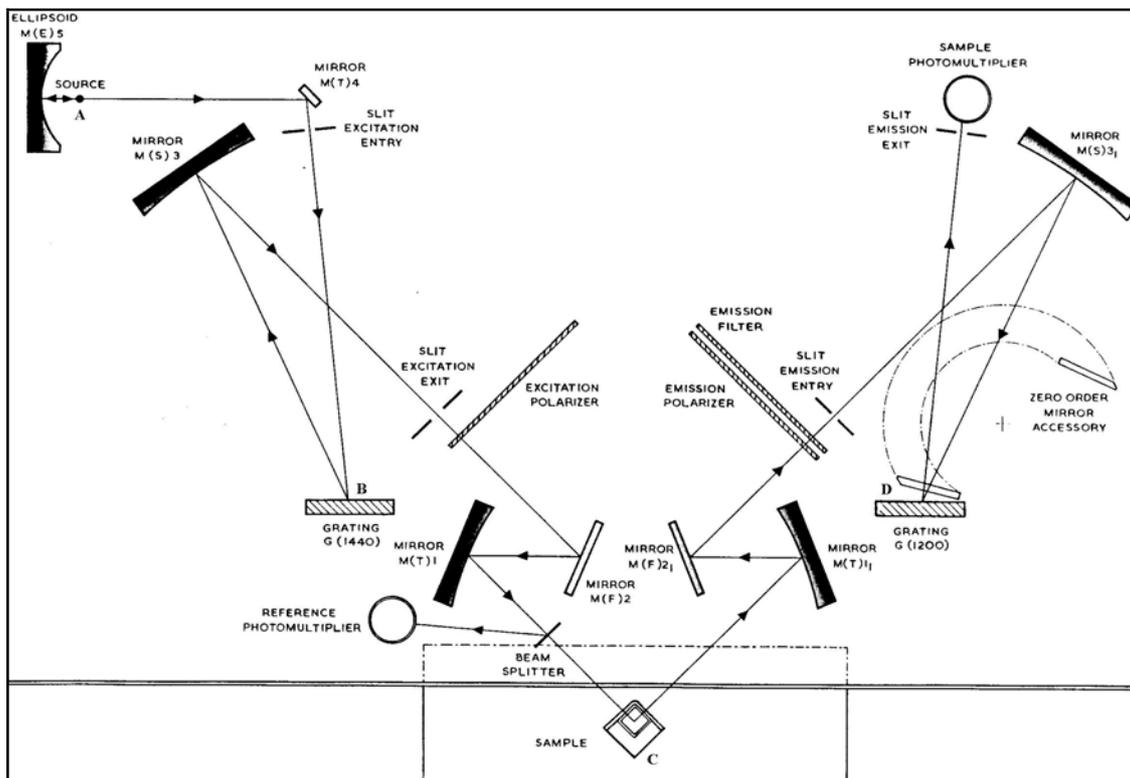


Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau des LS 50 B Spektrometers. Zu erkennen ist der Strahlengang durch die verschiedenen optischen Bauteile. An der Stelle A befindet sich die Lichtquelle. Der emittierte Lichtstrahl wird über den Monochromator B in den Küvettenraum C geleitet. Das von der Probe im 90° Winkel emittierte Licht fällt auf einen Monochromator D und anschließend auf einen Photomultiplier.

Betriebsmodi

Das Perkin Elmer LS 50 B besitzt mit der „Fluoreszenz“ und der „Phosphoreszenz“ zwei grundsätzliche Betriebsmodi. Im Fluoreszenzmodus erfolgt im Anschluss an den Lichtpuls über 80 μ s die integrative Datenaufnahme. Dieser Modus eignet sich nur für die Lumophore, deren Fluoreszenzsignal nach 80 μ s komplett abgeklungen ist, andernfalls erhält man falsche absolute Intensitäten.

Im Phosphoreszenzmodus kann die Art der Datenaufnahme variiert werden. Die Zeitdauer zwischen dem Beginn des Lichtpulses und der Datenaufnahme, die sogenannte Abklingzeit

t_D , kann in $10 \mu\text{s}$ Schritten verändert werden. Mit Hilfe dieser Funktion kann man Phosphoreszenzspektren mit verschiedenen Verzögerungen aufnehmen und so ein zeitaufgelöstes Spektrum erhalten. Auch die Dauer der Intensitätsaufnahme, die sogenannte Gatezeit, kann in $10 \mu\text{s}$ Schritten variiert werden. Die Intensität der Lumineszenz erreicht ihren Maximalwert noch während des Anregungspulses (t_f) und nimmt anschließend exponentiell ab. Die integrative Datenaufnahme geschieht über den Gatezeitbereich t_G . Der Dunkelstrom wird vor jeder Messreihe bei abgeschalteter Lampe ermittelt und von den Intensitäten abgezogen. Abbildung 8.2 veranschaulicht den Anregungspuls und die Phosphoreszenz anhand einer Intensitäts-Zeit Auftragung.

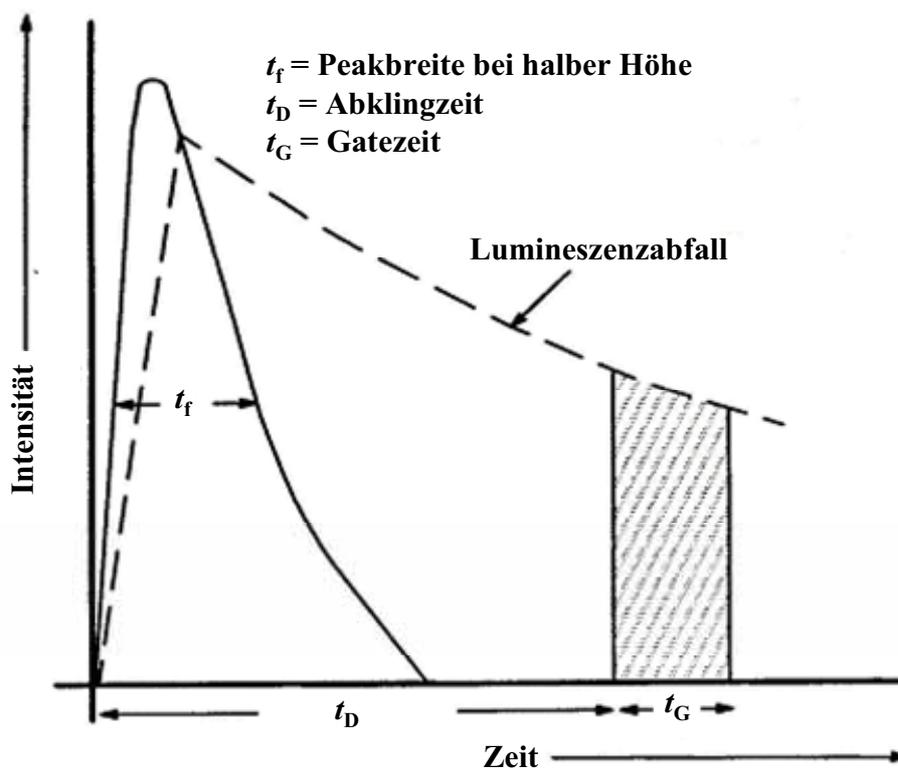


Abbildung 8.2: Zeitverlauf einer Lumineszenzmessung. Zu erkennen ist die Peakbreite bei halber Höhe t_f , die Abklingzeit t_D und die Gatezeit t_G . Die Messung ist beendet nach $t_D + t_G$. Das Maximum des Lumineszenzverlaufs ist die Intensität I_0 .

Die Pulsfrequenz kann über die Cyclezeit in 1 ms Inkrementen variiert werden. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde sie auf 20 ms eingestellt. Die Anzahl der Lichtpulse, bevor t_D beginnt, konnte in *Flash-Count* von $1 - 10$ eingestellt werden und lag stets bei 1 .

Die zeitaufgelöste Lumineszenzabklingfunktion (siehe Abbildung 8.2) wird grundsätzlich gut durch die *Tachya-Infelta* Gleichung (3.4) beschrieben (siehe auch Kapitel 3.1). Hält man die Gatezeit t_G konstant, so ergibt die Auftragung der Intensität als Funktion der Verzögerungszeit t_D bei langen Zeiten einen monoexponentiellen Abfall dessen Steilheit

durch die Koaleszenzkinetik der Mikroemulsionströpfchen bestimmt ist. Die Absolute Intensität für diesen Verlauf wird durch Gleichung (8.1) in Abhängigkeit von t_G und t_D beschrieben. Ist t_G konstant, so bewirkt der letzte Term auf der rechten Seite von Gleichung (8.1) also nur eine Änderung des absoluten Intensitätswertes, der in der vorliegenden Arbeit allerdings nicht von Interesse ist.

$$I_r(t_D) = \int_{t_D}^{t_G+t_D} I(t) dt = \int_{t_D}^{t_G+t_D} I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) dt = I_0 \tau \exp\left(-\frac{t_D}{\tau}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t_G}{\tau}\right)\right] \quad (8.1)$$

Zeitabhängige Lumineszenzspektroskopie

Zeitabhängige Lumineszenzspektren sind Emissionsspektren, die bei verschiedenen Abklingzeiten im Phosphoreszenzmodus aufgenommen werden. Dabei wurde die Abklingzeit zwischen 50 μs und 8 ms variiert. Die Gatezeit wurde auf 100 μs gestellt, die Anregungswellenlänge auf $\lambda_{\text{Ex}} = 280$ nm eingestellt. Alle zeitabhängigen Spektren wurden über einen Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm aufgenommen. Die Konzentrationen des Terbiums bzw. der Pyridincarboxylsäure und des Tris/Tris-HCl Puffers zur Untersuchung der Löscheigenschaften in homogener Lösung sind in Tabelle 8.6 der Vollständigkeit halber zusammengefasst. Zur Analyse der Löscheigenschaften in kompartimentierenden Systemen wurde die Konzentration an Terbium(III)chlorid in der wässrigen Phase der ternären Systeme auf $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{TbCl}_3) = 100$ μM eingestellt. Abhängig von der Terbiumkonzentration wurde anschließend die Konzentration an Pyridincarboxylsäure angepasst.

Die natürliche Lebensdauer der Lumineszenz wurde für die homogenen und heterogenen Systeme ermittelt, um den Einfluss der Lösungen auf die Lebensdauer zu bestimmen. Anschließend wurden die zeitaufgelösten Intensitäten von verschiedenen quencherhaltigen Mikroemulsionen gemessen, aus denen die Kinetik der temporären Koaleszenz bestimmt wurde.

Fehlerbehandlung in statischen und zeitaufgelösten Lumineszenzmessungen

Da die Genauigkeit der Gerätebauteile nicht bekannt ist, kann hierfür eine Fehlergröße höchstens abgeschätzt werden. Die Thermostatisierung des Gerätes ist durch ein Halbleiterthermometer sehr genau auf $\Delta T = \pm 0.03$ K eingestellt worden; falls jedoch nicht lange genug nach der Einführung der Probe gewartet wurde konnte es passieren, dass sich bei Beginn der Messung die Probe noch nicht im thermischen Gleichgewicht befand. Die Fehler der einzelnen ermittelten Werte wurden immer durch einen Funktionsanpassungsfehler

ermittelt. Die Fehler bei der Anpassung einer zweifachen Exponentialfunktion an die Intensitäten als Funktion der Abklingzeit sind dabei besonders groß. Die Fehler der monoexponentiellen Anpassung an die Intensitäten als Funktion der Abklingzeit sind fast immer in der Symbolbreite der Datenpunkte enthalten.

8.1.2. Messung des Phasenverhaltens

Probenpräparation

Die einzelnen Lösungen wurden gravimetrisch mit einer Genauigkeit von ± 0.0001 g in einheitlichen Probenröhrchen eingewogen. Nach der Zugabe eines Teflonrührfisches wurden sie mit Plastikstopfen fest verschlossen. Die Einwaagen wurden aus den Massenverhältnissen (z.B. γ_b , w_A , etc., siehe Abschnitt 2.1) berechnet. Für die verschiedenen Lösungen, insbesondere die wässrigen Quencher- und die Lumophorlösungen, wurden zuerst Stammlösungen angesetzt, die dann auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt wurden. Mit diesen verdünnten wässrigen Lösungen wurden anschließend die entsprechenden Mikroemulsionen angesetzt.

Apparatur und Durchführung

Zur Messung des Phasenverhaltens wurde ein Wasserbecken, ausgestattet mit Thermostat, Magnetrührer und Mikroskopierlampe benutzt. Die erforderliche Temperatur wurde mittels eines Thermostaten (ThermoHaake DC30; Fa. ThermoHaake) mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0.01$ K eingestellt und mit einem digitalen Thermometer (Digital Multimeter M-4650 CR; Fa. Voltcraft) auf $\Delta T = \pm 0.02$ K bestimmt. Anschließend wurde die Probe bei Temperaturkonstanz für etwa 10 Minuten gerührt und der Rührer dann ausgestellt. Nach kurzer Zeit (2 Minuten) wurde durch optische Detektion festgestellt, ob ein einphasiger Zustand (Lösung ist klar) oder ein mehrphasiger Zustand (Lösung ist trüb) vorliegt. Aufgrund der Eigenschaft von lamellaren Phasen die Ebene von polarisiertem Licht zu drehen, wurden zur Bestimmung dieser Phasen, gekreuzte Polarisatoren verwendet. Nachdem der Phasenzustand bei einer Temperatur bestimmt wurde, wurde die Temperatur geändert und der Vorgang wiederholt. Auf diese Art wurde der Phasenübergang intervallweise eingrenzt und auf $\Delta T = \pm 0.1$ °C bestimmt.

Fehlerbehandlung bei Messungen des Phasenverhaltens

Die Fehler der jeweiligen Massenanteile ergeben sich aus der *Gauß*'schen Fehlerfortpflanzung. Der Fehler in der Bestimmung der Phasengrenzen beträgt, wie oben erwähnt, $\Delta T = \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. Somit symbolisiert die Symbolgröße in den Phasendiagrammen in etwa den Fehler in T und w_A bzw. γ_b .

8.1.3. Messung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Apparatur bestehend aus einer EDV-Einheit, einem Thermostaten „Modell: RCS 6D“ (Lauda GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen, Deutschland), einem mit einem digitalen Multimeter M-4650 CR (Eurodiscount GmbH, Hirschau, Deutschland) verbundenen PT100 Thermometer (Heraeus GmbH, Hanau, Deutschland), der Messelektrode, der Messbrücke „Precision Component Analyzer 6425 (Wayne Kerr Electronics, Chichester, UK) und einem Magnetrührer. Die komplette Messung wurde „online“ über die EDV-Einheit verfolgt, da alle Bausteine über Schnittstellen mit dieser verbunden waren. Zunächst wurde ein „control-file“ für die automatische Temperatursteuerung, die Rührersteuerung und die Thermostatsteuerung erstellt. Der Magnetrührer wurde automatisch ein bzw. ausgeschaltet und der Thermostat stellte sich auf die gewünschte Messtemperatur ein. Diese wird ständig an die Recheneinheit übermittelt und mit der „Soll“ Temperatur verglichen bis ein Gleichgewichtskriterium erreicht war, welches durch einen Temperaturunterschied zwischen „Soll“ und „Ist“ Temperatur von $\Delta T = \pm 0.01 \text{ K}$ vorgegeben war. Sobald dieses erreicht war, wurde der Rührer ausgeschaltet und nach 10 Sekunden mit der Leitfähigkeitsmessung begonnen. Sobald die Standardabweichung von zwanzig ermittelten Leitfähigkeitswerten weniger als maximal 1% des zuletzt gemessenen Wertes betrug, wurde der Messpunkt aufgezeichnet. Anschließend wurde bei einer neuen Temperatur mit einem weiteren Zyklus begonnen.

8.1.4. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Eine wichtige Methode zur experimentellen Bestimmung der Größe von diskreten Aggregaten ist die dynamische Lichtstreuung (DLS). Dabei wird durch eine Probe monochromatisches Licht einer bestimmten Wellenlänge (Laserlicht) in die zu untersuchende Mikroemulsionsprobe geleitet. Die Intensität des durchgehenden Lichts nimmt dabei durch Absorption im Medium und durch die Streuung an Teilchen ab (*Tyndall* Effekt). Bei dieser Methode wird als Detektionsgröße die Intensität des gestreuten Lichts als Funktion der Zeit

ermittelt. Das monochromatische Licht ändert durch die Streuung die Intensität, den Polarisationszustand und die Fortpflanzungsrichtung. Hingegen bleiben Phase und Frequenz von der Streuung unbeeinflusst.

Für die Lichtstreuexperimente wurde ein kommerzielles Lichtstreuenspektrometer der Firma ALV (Langen, Deutschland) verwendet. Als Lichtquelle für diese Untersuchung wurde ein Argon-Ionen Laser mit einer stabilisierten Ausgangsleistung von 15 mW bei $\lambda = 488$ nm verwendet (Spectra-Physics Inc., Kalifornien, USA). Das gestreute Licht wurde mit einem Photomultiplier der Firma „Thorn EMI Electron Tubes“ (England) detektiert. Dieser war an einen über einen Winkelbereich von $\theta = 30^\circ$ - 150° frei drehbaren Goniometerarm installiert.

Die Probe wurde zur Messung in ein auf $\Delta T = \pm 0.10$ K thermostatisiertes Toluolbad gesetzt, welches gleichzeitig zur Anpassung des Brechungsindex verwendet wurde.

Bei DLS Messungen erzeugt das Streulicht eine Interferenzfluktuation der gemessenen Intensitäten als Funktion der Zeit. Die zeitabhängigen Intensitätsfluktuationen sind korreliert mit der Bewegung der diskreten Aggregate in der Lösung und werden üblicherweise mit Autokorrelationsfunktionen analysiert [78,166,167]. Die basisliniennormierte Intensitäts-Intensitäts Autokorrelationsfunktion $g^2(\tau)$

$$g^2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} \quad (8.2)$$

ist über die *Siegert-Beziehung*

$$g^2(\tau) = 1 + C |g^1(\tau)|^2 \quad (8.3)$$

mit der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g^1(\tau)$ verknüpft. C ist der Kohärenzfaktor, welcher von den experimentellen Bedingungen abhängt. Für kleine nicht wechselwirkende sphärische Partikel wird $g^1(\tau)$ durch eine einfache Exponentialfunktion der Form

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (8.4)$$

beschrieben. Die Relaxationsrate Γ ist verknüpft mit dem Translationsdiffusionskoeffizienten D_m gemäß

$$\Gamma = D_m q^2. \quad (8.5)$$

Der darin vorkommende Streuvektor q

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (8.6)$$

hängt von der Wellenlänge des einfallenden Lichts λ , dem Brechungsindex des kontinuierlichen Lösungsmittels n_0 und dem Streuwinkel θ ab.

Die meisten experimentellen Proben weisen eine teilweise starke Polydispersität auf. Unter diesen Umständen wird $g^1(\tau)$ durch eine Summe von gewichteten Exponentialfunktionen beschrieben

$$g^1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma. \quad (8.7)$$

Von Interesse ist hier die Gewichtungsfunktion $G(\Gamma)$, welche durch eine Laplacetransformation von $g^1(\tau)$ erhalten wird. Für diesen Zweck ist das Programm CONTIN von *Provencher* verfügbar durch welches man die mittlere Relaxationsrate $\bar{\Gamma}$ erhält [168,169].

Für nicht wechselwirkende, sphärische Tröpfchen und einen geringen Volumenbruch an dispergierter Phase beschreibt die *Stokes-Einstein* Gleichung

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta r_0}. \quad (8.8)$$

den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizient D und dem hydrodynamischen Radius der Tröpfchen r_0 gut. k_B ist dabei die Boltzmann Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität des kontinuierlichen Lösungsmittels.

Der in dieser Arbeit verwendete Brechungsindex für *n*-Oktan ist für $T = 20^\circ\text{C}$ und $\lambda = 589 \text{ nm}$ $n_0 = 1.3974$ [107]. Da er kaum wellenlängenabhängig und temperaturabhängig

ist, wird dieser Wert in guter Näherung für die Berechnung von q verwendet. Für η wurde bei $T = 35\text{ °C}$ der Wert $\eta = 0.452\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ermittelt [107].

Für eine weiterführende Betrachtung dieser sehr etablierten Methode soll an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur verwiesen werden [166].

8.1.5. Epoxidierungsreaktionen in Mikroemulsionen

Epoxidierung von *trans*-Chalkon

Zur Durchführung der Epoxidierung von *trans*-Chalkon (**I**) in den Mikroemulsionen $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon} - \text{C}_8\text{G}_1 - \text{C}_8\text{E}_0$ wurden entsprechende Mengen der jeweiligen wässrigen und organischen Stammlösung vereinigt. Diese wässrigen und organischen Stammlösungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Zur Epoxidierung von *trans*-Chalkon benötigte Stammlösungen.

| Stammlösung | $c(\text{NaOH}) / \text{M}$ | $c(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{M}$ | $c(\textit{trans}\text{-Chalkon}) / \text{M}$ |
|---|-----------------------------|--------------------------------------|---|
| $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ | 0.90 | - | - |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$ | 0.60 | - | - |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ | - | 9.00 | - |
| $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ | - | 0.60 | - |
| <i>n</i> -Oktan/ <i>trans</i> -Chalkon | - | - | 0.15 |

Zum Starten der Reaktion wurden anschließend entsprechende Mengen entweder des Tensidgemischs $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{C}_{10}\text{E}_5$ oder des Tensid/Cotensidgemischs $\text{C}_8\text{G}_1/\text{C}_8\text{E}_0$ hinzugefügt. Wenn nötig wurden zusätzlich noch 10 mol% DTAB beigefügt.

Die generelle Analyse zur Bestimmung der Reaktionsausbeute wurde wie folgt durchgeführt: Nach einer bestimmten Zeit wurden 500 μl der Probenlösung entnommen. Die Reaktion wurde durch Zugabe eines Überschusses an wässriger Natriumthiosulfatlösung gestoppt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit den Laufmitteln *c*-Hexan/Diethylether (9:1) gereinigt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels der Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) verfolgt. Die Messungen erfolgten an einem Gerät der

Firma Merck-Hitachi (L-7250 Intelligent Pump), an das ein L-7455 Dioden-Array-Detektor und ein LC-Organizer angeschlossen war. Als Laufmittel wurde *n*-Hexan/Isopropanol (9:1) bei einem Fluss von $1.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Eine (S,S)-Whelk-01 Säule wurde zur Analyse verwendet.

Das Produkt wurde einmal exemplarisch isoliert: nach einer gegebenen Zeit wurde die Reaktion mit einem Überschuss an wässriger Thiosulfatlösung gestoppt. Die Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt Säulenchromatographisch gesäubert. Als Laufmittel wurde *c*-Hexan/Diethylether (9:1) verwendet. Das *trans*-Chalkon-Epoxid wurde in 99 %iger Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert.

Zur Analyse der Reaktion im Zweiphasengebiet $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - n\text{-Oktan}/\textit{trans}\text{-Chalkon}$ bei $\alpha = 0.4120$ wurden die entsprechenden Stammlösungen zusammengegeben und wenn nötig DTAB hinzugegeben. Nach einer bestimmten Zeit wurden $100 \mu\text{l}$ der organischen Phase entnommen. Durch Zugabe einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung wurde die Reaktion gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde Säulenchromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wurde *c*-Hexan/Diethylether (9:1) verwendet. Der Verlauf der Reaktion wurde wie oben mit HPLC verfolgt.

Epoxidierung von Vitamin K₃

Zur Durchführung der Epoxidierung von Vitamin K₃ im System $\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Toluol}/\text{Vitamin K}_3 - \text{C}_{10}\text{E}_8$ mit $\alpha = 0.4120$ und $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.45 \text{ M}$ und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.50 \text{ M}$ wurden entsprechende Mengen der Stammlösungen zusammengegeben und anschließend das Tensid C₁₀E₈ hinzugegeben. Die Zusammensetzungen dieser Stammlösungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 8.2: Zur Epoxidierung von Vitamin K₃ benötigte Stammlösungen.

| Stammlösung | $c(\text{NaOH}) / \text{M}$ | $c(\text{H}_2\text{O}_2) / \text{M}$ | $c(\text{Vitamin K}_3) / \text{M}$ |
|--|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| H ₂ O/NaOH | 0.120 | - | - |
| H ₂ O/NaOH | 0.060 | - | - |
| H ₂ O/H ₂ O ₂ | 0.024 | - | - |
| H ₂ O/H ₂ O ₂ | - | 0.72 | - |
| Toluol/Vitamin K ₃ | - | - | 0.15 |

Der Reaktionsverlauf wurde in diesem System wie folgt kontrolliert: Nach einer gegebenen Zeit wurden 500 µl der Probenlösung aus der Mikroemulsion entnommen und jeweils 10 ml Wasser und Ethylacetat hinzugegeben. Mit einem Gaschromatograph der Firma *Hewlett-Packard* (HP 5890 Series II) mit Flammenionisationsdetektor (Trägergas: Helium 5.0) wurde die organische Phase gaschromatographisch mit einer Säule CP-Chirasil-Dex CB analysiert.

Zur Durchführung der Reaktion im System H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ – C₁₀E₈ ($\alpha = 0.4120$) mit substöchiometrischen Mengen an NaOH wurden die entsprechenden (Tabelle 8.2) Stammlösungen vereinigt und das Tensid C₁₀E₈ hinzugegeben. Die Analyse des Reaktionsumsatzes wurde mit zeitaufgelöster UV-Vis-Spektroskopie durchgeführt. Die gemessenen Spektren und die zeitaufgelösten Intensitäten wurden mit einem Spektrometer UV/VIS/NIR Spektrometer Lambda 19 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Dazu wurde mit Referenzlösungen und Basislinienaufnahme gearbeitet. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten elektronisch gesteuert auf $\Delta T = \pm 0.03 \text{ K}$ eingestellt.

Abbildung 8.3 zeigt das Transmissionsverhalten bei verschiedenen Konzentrationen von V-K₃ (**III**) (links) und des Epoxids *rac*-**IV** (rechts) in Toluol, aufgenommen bei $T = 22.67 \text{ °C}$ und einer Küvettendicke von $d = 10 \text{ mm}$. Die Transmissionen des V-K₃ (**III**) in Toluol zeigt von $\lambda = 600 \text{ nm}$ ausgehend zunächst eine 100 %ige Transmission bis etwa $\lambda \approx 450 \text{ nm}$. Ab $\lambda \approx 450 \text{ nm}$ beginnt das V-K₃ (**III**) zu absorbieren, und die Transmission sinkt. Bei $\lambda \approx 415 \text{ nm}$ ist ein Plateau der Absorption erreicht. Bei $\lambda < 400 \text{ nm}$ beginnt das Gemisch aus

Toluol und dem Enon **III** stark zu absorbieren¹⁵, weshalb die Transmission schließlich auf null abfällt.

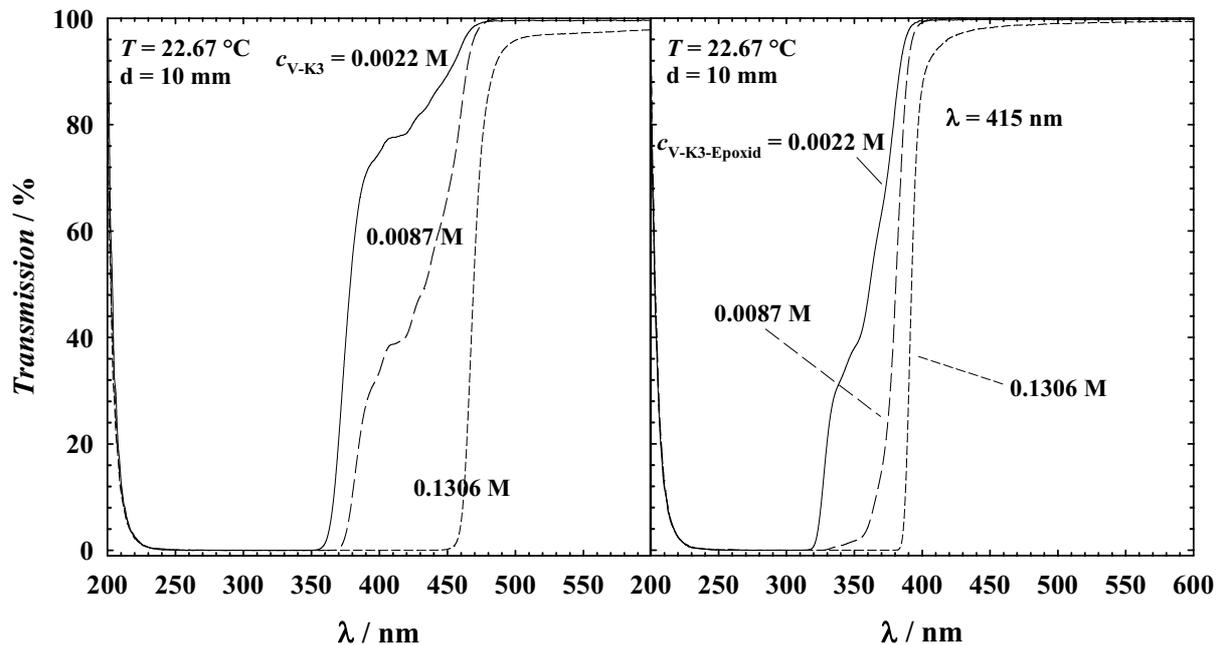


Abbildung 8.3: Absorptionsspektrum des Vitamin K₃ (**III**) (links) und des entsprechenden Epoxids *rac-IV* (rechts) bei verschiedenen Konzentrationen. Die Schichtdicke der Küvette ist $d = 10$ mm. Die Absorption wurde jeweils bei drei unterschiedlichen Konzentrationen gemessen. Man sieht, dass V-K₃ (**III**) auch bei geringen Konzentrationen bei $\lambda = 415$ nm noch stark absorbiert.

Im System Toluol/Vitamin K₃-Epoxid (*rac-IV*) (rechts) zeigt sich ab $\lambda = 600$ nm bis hin zu $\lambda = 400$ nm keine Absorption. Die Transmission bleibt bei $T = 100$ %. Ab $\lambda < 400$ nm beginnt auch hier das Lösungsmittel zu absorbieren, weshalb die Transmission auf null sinkt. Während V-K₃ (**III**) also bei $\lambda = 415$ nm absorbiert, zeigt die Mischung aus Toluol und dem Epoxid *rac-IV* vollständige Transmission. Die bei $\lambda = 415$ nm gemessene Transmission bietet sich demnach zur Verfolgung des Umsatzes an. Allerdings ist zu beachten, dass die Reaktion nicht in Toluol, sondern in der Mikroemulsion aus H₂O – Toluol – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.4120$ und $\gamma = 0.15$ durchgeführt werden soll. Durch die Strukturgröße von an die 50 nm kommt es in diesem System zu einer merklichen Lichtstreuung, wodurch die Transmission stark abnimmt. Sie beträgt bei einer Küvetten Dicke von $d = 10$ mm und $\lambda = 415$ nm nur etwa 20% des Wertes von Toluol. Deswegen wurde auf Küvetten der Schichtdicke $d = 1$ mm zurückgegriffen. In Abbildung 8.4 ist das Transmissionsspektrum des Mikroemulsionssystems H₂O – Toluol – C₁₀E₈ mit $\gamma = 0.15$, $\alpha = 0.4120$ und $T = 24.40$ °C einmal mit V-K₃ (**III**)

¹⁵ Das UV-Vis Spektrum von Toluol wurde im Vorfeld untersucht und zeigte eine starke Abnahme der Transmission ab $\lambda < 350$ nm. Folglich absorbiert das Enon **III** auch von $\lambda = 350$ nm bis $\lambda = 400$ nm.

($c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15 \text{ M}$) und einmal mit dem entsprechenden Epoxid *rac-IV* in der unpolaren Phase ($c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3\text{-Epoxid}) = 0.15 \text{ M}$) gezeigt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass das Phasenverhalten der Mikroemulsion durch V-K₃ (**III**) und dem entsprechenden Epoxid *rac-IV* nicht beeinflusst wird. Beide Spektren wurden daher bei der Temperatur des \tilde{X} -Punkts des reinen Systems H₂O – Toluol – C₁₀E₈ bei $\tilde{T} = 24.40 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen.

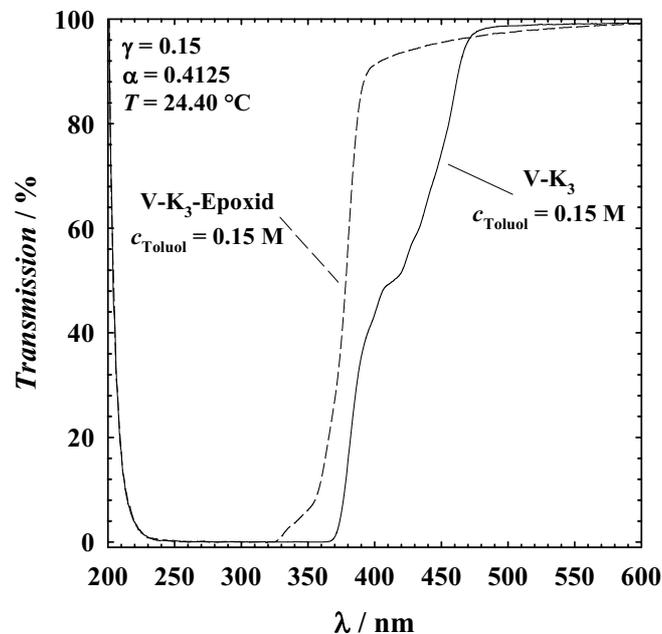


Abbildung 8.4: Transmissionsspektrum der Mikroemulsion H₂O – Toluol – C₁₀E₈ mit $\gamma = 0.15$, $\alpha = 0.4120$ und $T = 24.40 \text{ }^\circ\text{C}$. In der Toluolphase sind jeweils V-K₃ (**III**) bzw. das entsprechende Epoxid *rac-IV* mit $c_{\text{toluol}}(\text{V-K}_3/\text{V-K}_3\text{-Epoxid}) = 0.15 \text{ M}$ gelöst. Man sieht, dass das Vitamin K₃-Epoxid (*rac-IV*) in der Mikroemulsion bei $\lambda = 415 \text{ nm}$ eine Transmission von $T = 95\%$ aufweist. Das Vitamin K₃ (**III**) absorbiert bei dieser Wellenlänge signifikant stärker.

Bei Zusatz von Vitamin K₃ (**III**) in der Mikroemulsion, ist die Transmission bei hohen Wellenlängen zunächst 100 %ig. Bei $\lambda = 415 \text{ nm}$ existiert ein Transmissionsplateau. Wellenlängen unterhalb $\lambda < 400 \text{ nm}$ zeigen eine geringe Transmission, die auf die Absorption des Gemisches aus Toluol und Vitamin K₃ (**III**) in der Mikroemulsion zurückzuführen ist. Das Epoxid *rac-IV* zeigte bei $\lambda = 415 \text{ nm}$ in der Mikroemulsion nur eine Transmission von $T = 95 \%$. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass das Vitamin K₃ (**III**) und das Epoxid *rac-IV* die Temperaturlage der Phasengrenzen des Systems H₂O – Toluol – C₁₀E₈ in einem gewissen Umfang beeinflussen. Dadurch liegt die Temperaturlage des \tilde{X} -Punkts nicht mehr bei $T = 24.40 \text{ }^\circ\text{C}$, weshalb sich die Intensität des gestreuten Lichts und damit auch die Transmission der Mikroemulsionen ändert [170]. Dieser Fehler ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da er innerhalb von $\gamma \approx 5 \%$ liegt.

Die Wellenlänge zur Verfolgung des Reaktionsumsatzes wurde auf $\lambda = 415$ nm eingestellt. Bei dieser Wellenlänge weist das Substrat Vitamin K₃ eine starke Absorption und das Produkt Vitamin K₃ Epoxid keine Absorption auf. Die Küvettendicke der benutzten Zelle betrug $d = 0.1$ cm.

Das Produkt wurde aus der Mikroemulsion H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.4120$ und $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15$ M, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06$ M und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36$ M exemplarisch isoliert. Die gesamte Reaktionslösung (~5 ml) wurde nach $t = 5$ min mit jeweils 200 ml Wasser und Ethylacetat versetzt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch aufgearbeitet (*c*-Hexan/Diethylether 9:1). Das Vitamin K₃ Epoxid wurde in 93 %iger Ausbeute isoliert.

Zur Kontrolle der Reaktionsausbeute im Zweiphasensystem H₂O/NaOH/H₂O₂ – Toluol/Vitamin K₃ mit $\alpha = 0.4120$ und $c_{\text{Toluol}}(\text{V-K}_3) = 0.15$ M, $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{NaOH}) = 0.06$ M und $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.36$ M wurden die entsprechenden Stammlösungen vereinigt und die zweiphasige Mischung stark gerührt. Nach gegebener Zeit wurden 100 μ l der organischen Phase entnommen. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer wässrigen Natriumthiosulfatlösung gestoppt. Nachdem die organische Phase getrocknet worden war, wurde sie per GC analysiert.

8.1.6. Synthese der Nanopartikel

Synthese

Zur Synthese der Nanopartikel wurden zwei Mikroemulsionen bestehend aus H₂O/Salz – *n*-Dekan – AOT/SDS – 1-Butanol angesetzt. Diese Mikroemulsionen enthielten in der wässrigen Phase den Metall-*Precursor* bzw. das Reduktionsmittel NaBH₄ und NaCl. Die Mikroemulsionen wurden in Rundkolben präpariert und nach der Präparation sofort vereinigt, indem die NaBH₄ haltige Mikroemulsion in die den *Precursor* enthaltende Mikroemulsion geschüttet wurde. Die ausgefallenen Partikel wurden zentrifugiert, gewaschen mit Ethanol, Wasser und Aceton und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Mit allen luftempfindlichen Bismut- und Bleipartikeln wurde unter Argon gearbeitet.

Pulverdiffraktometrie

Die Charakterisierung der getrockneten Proben wurde bei Raumtemperatur mittels Pulverdiffraktometrie (Scintag XDS 200) durchgeführt. Die Kristallitgröße wurde anhand der

Reflexe der erhaltenen Pulverdiffraktogramme mit der *Scherrer*-Gleichung aus der Breite der Reflexe ermittelt

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta}. \quad (6.1)$$

D ist dabei die Größe eines Kristallits, λ die Wellenlänge der $\text{CuK}_{\alpha 1}$ Linie (1.54056 Å), θ der Bragg'sche Winkel eines Reflexes (halber Reflexwinkel) und B die Breite des Reflexes in halber Höhe im Bogenmaß.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Proben für die REM Aufnahmen wurden wie folgt präpariert. Ungefähr 5 mg der Partikel wurden in 10 ml entgastes Isopropanol gegeben und für 30 min mit Ultraschall behandelt, um eine homogenes Gemisch zu erhalten. Ein Tröpfchen des Gemisches wurde auf dem Probenträger platziert. Anschließend wurde das Isopropanol unter vermindertem Druck verdampft. Die zurückbleibenden Partikel wurden dann mit dem Gerät LEO 1550 Field Emission SEM abgebildet. Alle Bilder wurden bei $EHT = 1.00$ KV ($EHT = \text{electron high tension}$), mit dem Detektor $Signal A = InLens$ und einer $Apertur Size = 10.00\mu\text{m}$ aufgenommen. Im Fall des Platins wurde die WD (Abstand der Oberfläche der Probe zum unteren Teil der Linse) auf $WD = 4$ mm und im Falle von Bismut und Blei auf $WD = 3$ mm eingestellt.

8.2. Chemikalien

In diesem Abschnitt werden tabellarisch die verwendeten Substanzen aufgelistet.

Tabelle 8.3: Zusammenfassung der eingesetzten Tenside.

| Verbindung | Summenformel | Hersteller | M / g* mol^{-1} | Reinheit / % |
|--------------------------------|---|------------|--------------------------|--------------|
| C ₁₀ E ₄ | C ₁₈ H ₃₈ O ₅ | Bachem | 334.5 | >98.1 |
| C ₁₀ E ₅ | C ₂₀ H ₄₂ O ₆ | Bachem | 378.55 | >97 |
| C ₁₀ E ₈ | C ₂₆ H ₅₄ O ₉ | Nikko | 510.70 | >98 |
| C ₁₂ E ₄ | C ₂₀ H ₄₂ O ₅ | Nikko | 362.54 | >98 |
| C ₁₂ E ₅ | C ₂₂ H ₄₆ O ₆ | Bachem | 406.61 | >96.9 |
| C ₁₂ E ₆ | C ₂₄ H ₅₀ O ₇ | Fluka | 450.65 | >98 |
| C ₁₈ E ₆ | C ₃₀ H ₆₂ O ₇ | Fluka | 534.81 | >99 |
| C ₁₈ E ₈ | C ₃₄ H ₇₀ O ₉ | Fluka | 622.91 | >98 |
| C ₈ G ₁ | C ₁₄ H ₂₈ O ₆ | Bachem | 292.37 | >99 |
| C ₄ E ₀ | C ₄ H ₁₀ O | | 74.12 | >99 |
| C ₈ E ₀ | C ₈ H ₁₈ O | Merck | 130.23 | >99 |
| AOT | C ₂₀ H ₃₇ O ₇ S-Na | Sigma | 444.56 | >98 |
| SDS | C ₁₂ H ₂₅ O ₄ -Na | Sigma | 288.38 | >99 |

Tabelle 8.4: Zusammenfassung der eingesetzten Lösungsmittel.

| Verbindung | Summenformel | Hersteller | M / g* mol^{-1} | Reinheit / % |
|---------------------|--|------------|--------------------------|------------------|
| Wasser | H ₂ O | / | 18.00 | Bidest. Qualität |
| <i>n</i> -Oktan | C ₈ H ₁₈ | Fluka | 114.23 | >99.5 |
| <i>n</i> -Dekan | C ₁₀ H ₂₂ | Alfa Aesar | 142.29 | >99 |
| <i>n</i> -Hexadekan | C ₁₆ H ₃₄ | Merck | 226.45 | >99 |
| Cyclohexan | C ₆ H ₁₂ | Merck | 84.16 | >99.5 |
| Sulfolan | C ₄ H ₈ O ₂ S | Merck | 120.17 | >99 |

Tabelle 8.5: Zusammenfassung der weiteren Zusätze.

| Name | Summenformel | Hersteller | M / g* mol^{-1} | Reinheit / % |
|--|--|----------------|--------------------------|------------------------------|
| Hexachloroplatin(IV)-Säure-Hexahydrat | $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | * | 517.91 | - |
| Bismut(III)nitrat-Pentahydrat | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Bakers Adamson | 485.07 | >99 |
| Blei(II)nitrat | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | Mallinckrodt | 331.21 | >99 |
| Natriumborhydrid | NaBH_4 | Sigma Aldrich | 37.83 | >98 |
| Terbium(III)chlorid | TbCl_3 | Aldrich | 265.30 | >99.9 |
| 2,6-Pyridindicarboxylsäure | $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ | Fluka | 167.12 | >99.5 |
| Methylviologendichloridhydrat | $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ | Aldrich | 257.17 | >98 (mit 13.4% Wasseranteil) |
| Tris(hydroxymethyl)-aminomethan | $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ | Merck | 121.14 | >99.8 |
| Tris(hydroxymethyl)-aminomethan-Hydrochlorid | $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{HCl}$ | Merck | 157.60 | >99 |
| Wasserstoffperoxid | H_2O_2 | Merck | 33.99 | 30 w/w |
| Natriumhydroxid | NaOH | Merck | 40.00 | >99 |
| Vitamin-K ₃ | $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ | Fluka | 172.18 | >98 |
| <i>trans</i> -Chalkon | $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ | Fluka | 208.26 | >98 |
| Natriumchlorid | NaCl | Fluka | 58.44 | >99.5 |

* wurde hergestellt durch Oxidation von Platin mit Königswasser (beschrieben in [171])

8.3. Tabellen

Zu Kapitel 3: Kinetik von W/O-Tröpfchenmikroemulsionen

Tabelle 8.6: Zusammensetzung der homogenen wässrigen Lösungen bestehend aus Terbiumchlorid, Pyridincarboxylsäure (pda) und Trishydroxymethylaminomethan (Tris) bzw. Trishydroxymethylaminomethan-Hydrochlorid (Tris-HCl) Lösungen.

| Abbildung | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{TbCl}_3) / c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{pda}) / \mu$ | | $c(\text{Tris}) / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris-HCl}) / \text{M}$ | pH |
|-----------------------|--|-----|-----------------------------|--|-----|
| | μM | M | | | |
| Abbildung 3.6 | 5 | 15 | 0.01 | - | 9.5 |
| Abbildung 3.7 | 44 | 10 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.8 | 44 | 44 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.9, links | 40 | 120 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.9, rechts | 41 | 414 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |

Tabelle 8.7: Zusammensetzung der jeweiligen wässrigen Phase bestehend aus Terbiumchlorid, Pyridincarboxylsäure (pda) und Trishydroxymethylaminomethan (Tris) bzw. Trishydroxymethylaminomethan-Hydrochlorid (Tris-HCl) in den Mikroemulsionen.

| Abbildung | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{TbCl}_3) / c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{pda}) / \mu$ | | $c(\text{Tris}) / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris-HCl}) / \text{M}$ | pH |
|----------------|--|------|-----------------------------|--|-----|
| | μM | M | | | |
| Abbildung 3.10 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| Abbildung 3.11 | 209 | 47 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.12 | 100 | 100 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.13 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.14 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| Abbildung 3.15 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |

Tabelle 8.8: Zusammensetzung der wässrigen Phase im Mikroemulsionssystem H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₅ zur Bestimmung der Austauschkinetik. Tris ist Trishydroxymethylaminomethan und Tris-HCl das entsprechende Hydrochlorid. pda²⁻ ist Pyridincarboxylsäure.

| γ_b | w_A | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{TbCl}_3) / \mu\text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{PDA}) / \mu\text{M}$ | $c(\text{Tris}) / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}}(\text{Tris-HCl}) / \text{M}$ | pH |
|------------|-------|---|--|-----------------------------|--|--------------------|
| 0.03 | 0.03 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.04 | 0.058 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| 0.05 | 0.02 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.05 | 0.03 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.05 | 0.043 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 |
| 0.05 | 0.05 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 ^[a] |
| 0.05 | 0.05 | 100 | 1000 | 0.0067 | 0.0132 | 8.0 ^[a] |
| 0.05 | 0.07 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.05 | 0.077 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.05 | 0.085 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |
| 0.085 | 0.157 | 100 | 300 | 0.01 | - | 9.5 |

^[a]für $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.05$ wurden beide Lösungen verwendet, um zu überprüfen, ob die resultierende Austauschgeschwindigkeitskonstante k_{EX} konstant bleibt.

Tabelle 8.9: k_{EX} als Funktion der Temperatur für $\gamma_b = 0.05$ und $w_A = 0.043, 0.05$ und 0.085 (Abbildung 3.21).

| $w_A = 0.043$ | | $w_A = 0.050$ | | $w_A = 0.085$ | |
|----------------------|---|----------------------|---|----------------------|---|
| $T / ^\circ\text{C}$ | $k_{\text{EX}} / *10^8*1* \text{mol}^{-1}*s^{-1}$ | $T / ^\circ\text{C}$ | $k_{\text{EX}} / *10^8*1* \text{mol}^{-1}*s^{-1}$ | $T / ^\circ\text{C}$ | $k_{\text{EX}} / *10^8*1* \text{mol}^{-1}*s^{-1}$ |
| 41.66 | 0.97 ± 0.01 | 40.26 | 1.01 ± 0.03 | 37.88 | 0.94 ± 0.08 |
| 40.66 | 1.31 ± 0.03 | 39.00 | 1.8 ± 0.1 | 37.50 | 1.46 ± 0.08 |
| 39.79 | 2.2 ± 0.2 | 38.44 | 2.3 ± 0.3 | 37.01 | 2.0 ± 0.2 |
| 38.84 | 3.3 ± 0.3 | 38.00 | 2.9 ± 0.2 | 36.60 | 2.3 ± 0.2 |
| 37.97 | 4.8 ± 0.3 | 37.40 | 3.89 ± 0.09 | 36.20 | 2.7 ± 0.4 |

Tabelle 8.10: k_{Ex} dreier verschiedener Mikroemulsionssysteme (Abbildung 3.22).

| System | $k_{\text{Ex}} / 10^8 \cdot \text{l}^* \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ | γ_b | w_A | $\tilde{\gamma}$ (bei $\phi = 0.5$) |
|--|---|--|--------|--------------------------------------|
| H ₂ O/Cyclohexan/ C ₁₂ E ₆ | 0.14 ± 0.03 | 0.05 | 0.0285 | 0.026 |
| H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/ C ₁₂ E ₅ | 0.9 ± 0.1 | k_{Ex} über alle Messungen im T - w_A Diagramm gemittelt | | 0.055 |
| H ₂ O/ <i>n</i> -Hexadekan /C ₁₂ E ₄ | 4.09 ± 0.09 | 0.041 | 0.0071 | 0.098 |

Zu Kapitel 4: Mikroemulsionen als inerte Mikroemulsionen**Tabelle 8.11:** Entwicklung der \tilde{X} -Punkte im System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄ bei Zugabe von Sulfolan zum System (Abbildung 4.3).

| Ψ | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} |
|--------|-----------------------------------|-------------|
| 0 | 0.034 | 12.2 |
| 0.20 | 0.069 | 22.4 |
| 0.40 | 0.120 | 33.2 |
| 0.60 | 0.156 | 42.3 |
| 0.80 | 0.199 | 39.1 |
| 0.85 | 0.239 | 18.9 |
| 1 | kein \tilde{X} -Punkt vorhanden | |

Tabelle 8.12: Entwicklung der \tilde{X} -Punkte im System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₂E₄/C₁₂E₅ als Funktion des Sulfolangehalts Ψ und des Tensidmassenbruchs $\delta_{\text{C}_{12}\text{E}_5}$ (Abbildung 4.4).

| Ψ | $\delta_{\text{C}_{12}\text{E}_5}$ | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} |
|--------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| 0.85 | 0 | 0.239 | 18.9 |
| 0.85 | 0.20 | 0.212 | 56.5 |
| 0.90 | 0.20 | 0.252 | 37.0 |
| 0.925 | 0.30 | kein \tilde{X} -Punkt vorhanden | |
| 0.95 | 0.40 | | |

Tabelle 8.13: Entwicklung der \tilde{X} -Punkte im System Sulfolan/H₂O – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₈ bei $\Psi = 0.925$ als Funktion des $\delta_{C_{18}E_8}$ (Abbildung 4.5).

| $\delta_{C_{18}E_8}$ | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} |
|----------------------|------------------|-------------|
| 0 | nicht bestimmbar | |
| 0.30 | 0.100 | 30.1 |

Tabelle 8.14: Entwicklung der \tilde{X} -Punkte im System Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₆/C₁₈E₈ bei $\delta_{C_{18}E_8} = 0.75$ als Funktion von α (Abbildung 4.6).

| α | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} |
|----------|------------------|-------------|
| 0.412 | 0.144 | 48.0 |
| 0.500 | 0.153 | 56.8 |
| 0.600 | 0.153 | 60.8 |

Tabelle 8.15: \tilde{X} -Punkt des Systems Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₈ – C₈E₀ bei $\alpha = 0.4120$ und $T = 35.0$ °C (Abbildung 4.7).

| System | $\tilde{w}_{C_{18}E_8}$ | $\tilde{w}_{C_8E_0}$ |
|--|-------------------------|----------------------|
| Sulfolan – <i>n</i> -Oktan – C ₈ G ₁ – C ₈ E ₀ | 0.135 | 0.015 |

Tabelle 8.16: Zusammenfassung der mit DLS ermittelten hydrodynamischen Radien der Sulfolantröpfchen-in-*n*-Oktan im System Sulfolan – *n*-Oktan – C₁₈E₈ – C₈E₀ bei $\gamma_b = 0.10$ und $T = 35.0$ C (Abbildung 4.10).

| $w_{C_8E_0}$ | $D / *10^{-7} * cm^2 * s^{-1}$ | r_{hyd} / nm |
|--------------|--------------------------------|----------------|
| 0.0283 | 2.97 | 16.73 |
| 0.0330 | 3.52 | 14.15 |
| 0.0378 | 4.77 | 10.42 |
| 0.0425 | 5.95 | 8.36 |

Zu Kapitel 5: Mikroemulsionen zur organisch chemischen Synthese

Tabelle 8.17: \tilde{X} -Punkt Zusammensetzungen der zur Epoxidierung von *trans*-Chalkon benutzten Mikroemulsionssysteme.

| | System | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} | $c_{n\text{-Oktan}(trans\text{-Chalkon})} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{NaOH})} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)} / \text{M}$ |
|---------------|--|------------------|-------------|---|--|---|
| Abbildung 5.2 | H ₂ O – <i>n</i> -Oktan – C ₁₀ E ₄ /C ₁₀ E ₅ | 0.118 | 17.9 | 0.15 | 0.30 | 0.30 |

| | System | $\tilde{w}_{\text{C}_8\text{G}_1}$ | $\tilde{w}_{\text{C}_8\text{E}_0}$ | $c_{n\text{-Oktan}(trans\text{-Chalkon})} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{NaOH})} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)} / \text{M}$ |
|-----------------------|---|------------------------------------|------------------------------------|---|--|---|
| Abbildung 5.4, links | H ₂ O – <i>n</i> -Oktan – C ₈ G ₁ – C ₈ E ₀ | 0.112 | 0.045 | 0.15 | 0.30 | 0.30 |
| Abbildung 5.4, rechts | H ₂ O – <i>n</i> -Oktan – C ₈ G ₁ – C ₈ E ₀ | 0.115 | 0.045 | 0.15 | 0.45 | 4.50 |

Tabelle 8.18: \tilde{X} -Punkt Zusammensetzungen der zur Epoxidierung von Vitamin K₃ (V-K₃) benutzten Mikroemulsionssysteme H₂O – *n*-Oktan – C₁₀E₈ bei $\alpha = 0.412$.

| | $\tilde{\gamma}$ | \tilde{T} | $c_{\text{Toluol}(\text{V-K}_3)} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{NaOH})} / \text{M}$ | $c_{\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)} / \text{M}$ |
|---------------|------------------|-------------|--|--|---|
| Abbildung 5.7 | 0.116 | 15,1 | 0.15 | 0.45 | 4.50 |
| | 0.112 | 24.3 | 0 | 0 | 0 |
| Abbildung 5.8 | 0.112 | 24.0 | 0.15 | 0.012 | 0.36 |
| | 0.112 | 23.5 | 0.15 | 0.03 | 0.36 |
| | 0.116 | 23.1 | 0.15 | 0.06 | 0.36 |

Tabelle 8.19: Monomere Löslichkeiten und Kopfgruppenflächen sowie Volumina zur Berechnung der spezifischen internen Grenzfläche.

| System | $\gamma_{b,mon,C10E4}$ | $\gamma_{b,mon,C10E5}$ | $a_{C10E4} / \text{Å}^2$ | $a_{C10E5} / \text{Å}^2$ | $v_{C10E4} / \text{Å}^3$ | $v_{C10E5} / \text{Å}^3$ |
|--|------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/ C ₁₀ E ₄ /C ₁₀ E ₅ | 0.02 ^[a] | 0.02 ^[a] | 52.8 | 58.9 | 579.2 | 646.0 |
| | $\gamma_{b,mon,C10E8}$ | - | $a_{C10E8} / \text{Å}^2$ | - | $V_{C10E8} / \text{Å}^3$ | - |
| H ₂ O/Toluol/ C ₁₀ E ₈ | 0.156 ^[a] | - | 77.1 | - | 841.3 | - |
| | $\gamma_{a,mon,C8G1}$ | $\gamma_{b,mon,C8E0}$ | $a_{C8G1} / \text{Å}^2$ | $a_{C8E0} / \text{Å}^2$ | $v_{C8G1} / \text{Å}^3$ | $v_{C8E0} / \text{Å}^3$ |
| H ₂ O/ <i>n</i> -Oktan/ C ₈ G ₁ /C ₈ E ₀ | 0.007 ^[b] | 0.045 ^[a] | 55.0 | 29.3 | 429.0 | 260.6 |

^[a] Die monomere Löslichkeit von C₁₀E₄, C₁₀E₅, C₁₀E₈ und C₈E₀ in Wasser wird vernachlässigt.

^[b] Die monomere Löslichkeit von C₈G₁ in *n*-Oktan wird vernachlässigt.

Zu Kapitel 6: Mikroemulsionen zur Nanopartikelsynthese

Tabelle 8.20: \tilde{X} -Punkt des Systems H₂O/NaCl – *n*-Dekan – AOT – C₄E₀ bei $\varepsilon = 0.003$, $\alpha = 0.422$ und $T = 21$ °C.

| System | \tilde{W}_{AOT} | \tilde{W}_{C4E0} |
|---|-------------------|--------------------|
| H ₂ O/NaCl – <i>n</i> -Dekan – AOT – C ₄ E ₀ | 0.067 | 0.013 |

9. Literatur

- [1] Prince, L. M. *Microemulsions: Theory and Practice*; Academic Press: New York, 1977.
- [2] *Microemulsions*; Robb, I. D., Ed.; Plenum: New York, 1982.
- [3] Kahlweit, M.; Strey, R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **24** (8), 654 (1985).
- [4] Strey, R., *Colloid and Polymer Science*, **272** (8), 1005 (1994).
- [5] Shinoda, K.; Saito, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **26** (1), 70 (1968).
- [6] Shinoda, K.; Arai, H., *J. Phys. Chem.*, **68** (12), 3485 (1964).
- [7] Kahlweit, M.; Busse, G.; Faulhaber, B., *Langmuir*, **10** (4), 1134 (1994).
- [8] Bellocq, A. M.; Biais, J.; Clin, B.; Gelot, A.; Lalanne, P.; Lemanceau, B., *J. Colloid Interface Sci.*, **74** (2), 311 (1980).
- [9] Kunieda, H., *J. Colloid Interface Sci.*, **122** (1), 138 (1988).
- [10] Lekkerkerker, H. N. W.; Kegel, W. K.; Overbeek, J. T. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **100** (3), 206 (1996).
- [11] Kahlweit, M.; Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **90** (21), 5239 (1986).
- [12] Kahlweit, M.; Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **92** (6), 1557 (1988).
- [13] Helfrich, W. Z., *Naturforsch.*, **28c** 693 (1973).
- [14] Sottmann, T.; Strey, R.; Chen, S. H., *J. Chem. Phys.*, **106** (15), 6483 (1997).
- [15] Sottmann, T.; Strey, R., *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (25A), A39 (1996).
- [16] Morse, D. C., *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.*, **2** 365 (1997).
- [17] Burauer, S. Elektronenmikroskopie komplexer Fluide. Inaugural Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- [18] Safran, S. A.; Roux, D.; Cates, M. E.; Andelman, D., *Phys. Rev. Lett.*, **57** (4), 491 (1986).
- [19] Sottmann, T.; Strey, R. Soft Colloids. In *Fundamentals of Interface and Colloid Science*; Elsevier, 2005.
- [20] Schwuger, M. J.; Stickdorn, K.; Schomäcker, R., *Chem. Rev.*, **95** (4), 849 (1995).
- [21] Pileni, M. P., *J. Phys. Chem.*, **97** (27), 6961 (1993).
- [22] Uskokovic, V.; Drogenik, M., *Surf. Rev. Lett.*, **12** (2), 239 (2005).
- [23] Capek, I., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **110** (1-2), 49 (2004).
- [24] Lopez-Quintela, M. A.; J., R.; Blanco, M.; Tojo, C. Synthesis of nanoparticles in microemulsions. In *nanoscale materials*; Liz, M. L., Kamat, P., Eds.; Kluwer Academic Plenum Publ, 2003; pp 135.
- [25] Johannsson, R.; Almgren, M.; Alsins, J., *J. Phys. Chem.*, **95** (9), 3819 (1991).
- [26] Mays, H.; Pochert, J.; Ilgenfritz, G., *Langmuir*, **11** (11), 4347 (1995).
- [27] Fletcher, P. D. I.; Holzwarth, J. F., *J. Phys. Chem.*, **95** 2550 (1989).
- [28] Fletcher, P. D. I., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88** (6), 855 (1992).
- [29] Ingelsten, H. H.; Bagwe, R.; Palmqvist, A.; Skoglundh, M.; Svanberg, C.; Holmberg, K.; Shah, D. O., *J. Colloid Interface Sci.*, **241** (1), 104 (2001).
- [30] Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P., *J. Phys. Chem.*, **97** (49), 12974 (1993).
- [31] Pileni, M. P., *Pure Appl. Chem.*, **72** (1-2), 53 (2000).

- [32] Wu, M. L.; Chen, D. H.; Huang, T. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **243** (1), 102 (2001).
- [33] Fletcher, P. D. I.; Howe, A. M.; Robinson, B. H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **83** 985 (1987).
- [34] Clark, S.; Fletcher, P. D. I.; Xilin, Y., *Langmuir*, **6** 1301 (1990).
- [35] Almgren, M.; Johannsson, R., *J. Phys. Chem.*, **96** 9512 (1992).
- [36] Johannsson, R.; Almgren, M., *Langmuir*, **9** 2879 (1993).
- [37] Häger, M.; Currie, F.; Holmberg, K. *Colloid Chemistry II*, 2003; Vol. 227.
- [38] Dehmlov, E. V.; Dehmlov, S. S. *Phase Transfer Catalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, 1993.
- [39] Jew, S.; Lee, J. H.; Jeong, B. S.; Yoo, M. S.; Kim, M. J.; Lee, Y. J.; Lee, J.; Choi, S. H.; Lee, K.; Lah, M. S.; Park, H., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44** (9), 1383 (2005).
- [40] Häger, M.; Olsson, U.; Holmberg, K., *Langmuir*, **20** (15), 6107 (2004).
- [41] Häger, M.; Holmberg, K., *Chem.--Eur. J.*, **10** (21), 5460 (2004).
- [42] Egger, H.; Sottmann, T.; Strey, R.; Valero, C.; Berkessel, A., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **39** (2), 17 (2002).
- [43] Tachiya, M., *Chem. Phys. Lett.*, **33** (2), 289 (1975).
- [44] Infelta, P. P.; Grätzel, M.; Thomas, J. K., *J. Phys. Chem.* (1974).
- [45] Sottmann, T. Mikroemulsionen: Eigenschaften von internen Grenzflächen. Inaugural Dissertation, Georg August Universität zu Göttingen, 1997.
- [46] Burauer, S.; Sachert, T.; Sottmann, T.; Strey, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (18), 4299 (1999).
- [47] Lade, O. Charakterisierung, Modellierung und Polymerisation von Mikroemulsionen aus Alkylmethacrylaten. Dissertation, Universität zu Köln, 2001.
- [48] Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P., *J. Phys. Chem.*, **90** (4), 671 (1986).
- [49] Kahlweit, M.; Strey, R.; Aratono, M.; Busse, G.; Jen, J.; Schubert, K. V., *J. Chem. Phys.*, **95** (4), 2842 (1991).
- [50] Schubert, K. V.; Strey, R.; Kline, S. R.; Kaler, E. W., *J. Chem. Phys.*, **101** (6), 5343 (1994).
- [51] Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G., *Phys. Rev. E*, **47** (6), 4197 (1993).
- [52] Kahlweit, M.; Strey, R.; Firman, P.; Haase, D.; Jen, J.; Schomäcker, R., *Langmuir*, **4** (3), 499 (1988).
- [53] Riter, R. E.; Kimmel, J. R.; Undiks, E. P.; Levinger, N. E., *J. Phys. Chem. B*, **101** (41), 8292 (1997).
- [54] Riter, R. E.; Undiks, E. P.; Kimmel, J. R.; Levinger, N. E., *J. Phys. Chem. B*, **102** (41), 7931 (1998).
- [55] Müller, S. Neuartige Nanostrukturen im Lichte von Neutronen und Photonen: Giant microemulsions. Dissertation, Universität zu Köln, 2002.
- [56] Kluge, K.; Stubenrauch, C.; Sottmann, T.; Strey, R., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **38** (1), 30 (2001).
- [57] Kluge, K. Der Schlüssel zum Verständnis von Mikroemulsionen aus Zuckertensiden: Die interne Grenzfläche. Dissertation, Universität zu Köln, 2000.
- [58] Reimer, J.; Söderman, O.; Sottmann, T.; Kluge, K.; Strey, R., *Langmuir*, **19** (26), 10692 (2003).

- [59] Penders, M. H. G. M.; Strey, R., *Journal of Physical Chemistry*, **99** (25), 10313 (1995).
- [60] Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M., *J. Phys. Chem.*, **63** (10), 1677 (1959).
- [61] Chen, S. H.; Chang, S. L.; Strey, R., *J. Chem. Phys.*, **93** (3), 1907 (1990).
- [62] Kahlweit, M.; Strey, R.; Schomäcker, R.; Haase, D., *Langmuir*, **5** (2), 305 (1989).
- [63] Chen, S.-H.; Chang, S.-L.; Strey, R., *Journal of Chemical Physics*, **93** (3), 1907 (1990).
- [64] Granet, R.; Khadirian, R. D.; Piekarski, S., *Colloids Surf.*, **49** 199 (1990).
- [65] Kunieda, H.; Nakamura, K.; Uemoto, A., *J. Colloid Interface Sci.*, **150** (1), 235 (1992).
- [66] Strey, R. Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen. Habilitationsschrift, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1992.
- [67] Evans, D. F.; Wennerström, H. *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*; VHC: New York, Weinheim, Cambridge, 1994.
- [68] Evilevitch, A.; Jönsson, B. T.; Olsson, U.; Wennerström, H., *Langmuir*, **17** (22), 6893 (2001).
- [69] Messenger, R.; Ott, A.; Chatenay, D.; Urbach, W.; Langevin, D., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (14), 1410 (1988).
- [70] Lindman, B.; Shinoda, K.; Olsson, U.; Anderson, D.; Karlstrom, G.; Wennerström, H., *Colloids Surf.*, **38** (1-3), 205 (1989).
- [71] Strey, R.; Jahn, W.; Porte, G.; Bassereau, P., *Langmuir*, **6** (11), 1635 (1990).
- [72] Belkoura, L.; Stubenrauch, C.; Strey, R., *Langmuir*, **20** 4391 (2004).
- [73] Burauer, S.; Belkoura, L.; Stubenrauch, C.; Strey, R., *Colloid Surface A*, **228** (1-3), 159 (2003).
- [74] Jahn, W.; Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **92** (8), 2294 (1988).
- [75] Bernheim-Groswasser, A.; Zana, R.; Talmon, Y., *J. Phys. Chem. B*, **104** (17), 4005 (2000).
- [76] Bernheim-Groswasser, A.; Wachtel, E.; Talmon, Y., *Langmuir*, **16** (9), 4131 (2000).
- [77] Bernheim-Groswasser, A.; Tlusty, T.; Safran, S. A.; Talmon, Y., *Langmuir*, **15** (17), 5448 (1999).
- [78] Hellweg, T.; Brület, A.; Sottmann, T., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (22), 5168 (2000).
- [79] Kahlweit, M.; Strey, R.; Sottmann, T.; Busse, G.; Faulhaber, B.; Jen, J., *Langmuir*, **13** (10), 2670 (1997).
- [80] Langevin, D., *Ber Bunsen Phys Chem*, **100** (3), 336 (1996).
- [81] Gradzielski, M.; Langevin, D.; Magid, L.; Strey, R., *J. Phys. Chem.*, **99** (35), 13232 (1995).
- [82] Gradzielski, M.; Langevin, D.; Sottmann, T.; Strey, R., *J. Chem. Phys.*, **104** (10), 3782 (1996).
- [83] Tlusty, T.; Safran, S. A.; Strey, R., *Phys. Rev. Lett.*, **86** (6), 1244 (2000).
- [84] Zilman, A. G.; Safran, S. A., *Phys. Rev. E*, **66** 051107 (2002).
- [85] Wielpütz, T. Schritte zur Darstellung oberflächenaktiver Nanopartikel aus Mikroemulsionen. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 2003.
- [86] Lang, J.; Jada, A.; Malliaris, A., *J. Phys. Chem.*, **92** (7), 1946 (1988).
- [87] *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wedler, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997.
- [88] Zander, M. *Fluorimetrie*; Springer: Berlin, 1981.
- [89] Pringsheim, P. *Fluorescence and Phosphorescence*; Interscience: New York, 1949.

- [90] Förster, T., *Annalen der Physik*, **2** 55 (1948).
- [91] Mays, H. Zeitaufgelöste Lumineszenzlöschung (TRLQ) mit Systemen des Typs Wasser/Alkan/Amphiphil. Inaugural-Dissertation, Universität zu Köln, 1996.
- [92] Winter, R.; Noll, F. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*; Teubner: Stuttgart, 1998.
- [93] Dederen, J. C.; van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C., *Chem. Phys. Lett.*, **68** (2-3), 451 (1979).
- [94] Atik, S. S.; Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **103** 3543 (1981).
- [95] van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C., *J. Chem. Phys.*, **111** 105 (1987).
- [96] Almgren, M.; Alsins, J.; Mukhtar, E.; van Stam, J., *J. Phys. Chem.*, **92** 4479 (1988).
- [97] Veerbeck, A.; De Schryver, F. C., *Langmuir*, **3** 494 (1987).
- [98] Almgren, M.; Löfroth, J.-E.; van Stam, J., *J. Phys. Chem.*, **90** 4431 (1986).
- [99] Mays, H., *J. Phys. Chem. B*, **101** 10271 (1997).
- [100] Mays, H.; Ilgenfritz, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (17), 3145 (1996).
- [101] Mays, H. Untersuchung zur Struktur und Dynamik von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 1994.
- [102] Rosen, D. L.; Niles, S., *Appl. Spectrosc.*, **55** (2), 208 (2001).
- [103] Jones II, G.; Vullev, V., *J. Phys. Chem. A*, **106** 8213 (2002).
- [104] Jones II, G.; Vullev, V., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1** 925 (2002).
- [105] Tlustý, T.; Safran, S. A.; Strey, R., *Phys. Rev. Lett.*, **84** (6), 1244 (2000).
- [106] Kahlweit, M.; Strey, R.; Haase, D.; Kunieda, H.; Schmeling, T.; Faulhaber, B.; Borkovec, M.; Eicke, H. F.; Busse, G.; Eggers, F.; Funck, T.; Richmann, H.; Magid, L.; Söderman, O.; Stilbs, P.; Winkler, J.; Dittrich, A.; Jahn, W., *J. Colloid Interface Sci.*, **118** (2), 436 (1987).
- [107] Lide, D. R. *HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS*; CRC Press: New York, 1999-2000; Vol. 80.
- [108] Foster, T., *persönliche Mitteilung*
- [109] Bagwe, R. P.; Khilar, K. C., *Langmuir*, **16** 905 (2000).
- [110] Casado-Rivera, E.; Volpe, D. J.; Alden, L.; Lind, C.; Downie, C.; Vazquez-Alvarez, T.; Angelo, A. C. D.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (12), 4043 (2004).
- [111] Casado-Rivera, E.; Gal, Z.; Angelo, A. C. D.; Lind, C.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D., *Chemphyschem*, **4** (2), 193 (2003).
- [112] Volpe, D.; Casado-Rivera, E.; Alden, L.; Lind, C.; Hagerdon, K.; Downie, C.; Korzeniewski, C.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D., *J. Electrochem. Soc.*, **151** (7), A971 (2004).
- [113] Sottmann, T.; Strey, R., *J. Chem. Phys.*, **106** (20), 8606 (1997).
- [114] Morse, D. C., *Curr. Opin. Colloid In.*, **2** (4), 365 (1997).
- [115] Schubert, K. V.; Strey, R., *J. Chem. Phys.*, **95** (11), 8532 (1991).
- [116] Fletcher, K. A.; Pandey, S., *Langmuir*, **20** (1), 33 (2004).
- [117] Gao, H. X.; Li, J. C.; Han, B. X.; Chen, W. N.; Zhang, J. L.; Zhang, R.; Yan, D. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (11), 2914 (2004).
- [118] Kahlweit, M.; Strey, R.; Busse, G., *J. Phys. Chem.*, **94** (10), 3881 (1990).
- [119] Lin, W. C.; Kao, N. H., *J. Chem. Eng. Data*, **47** (4), 1007 (2002).

- [120] Schubert, K. V.; Strey, R.; Kahlweit, M., *J. Colloid Interface Sci.*, **141** (1), 21 (1991).
- [121] Lade, O.; Beizai, K.; Sottmann, T.; Strey, R., *Langmuir*, **16** (9), 4122 (2000).
- [122] Wormuth, K. R.; Kaler, E. W., *J. Phys. Chem.*, **93** 4855 (1989).
- [123] Starks, C. M.; Liotta, C. L.; Halpem, M. *Phase Transfer Catalysis*; Chapman & Hall: London, 1994.
- [124] Berkessel, A.; Gröger, H. *Asymmetric Organocatalysis*; WILEY-VCH: Weinheim, 2005.
- [125] Arai, S.; Tsuge, H.; Oku, M.; Miura, M.; Shioiri, T., *Tetrahedron*, **58** (8), 1623 (2002).
- [126] Boyer, B.; Hamardzoumian, A.; Roque, J. P., *Tetrahedron*, **55** (19), 6147 (1999).
- [127] Ooi, T.; Tayama, E.; Doda, K.; Takeuchi, M.; Maruoka, K., *Synlett* (10), 1500 (2000).
- [128] Pileni, M. P., *Langmuir*, **13** (13), 3266 (1997).
- [129] Lade, O.; Co, C. C.; Cotts, P.; Strey, R.; Kaler, E. W., *Colloid Polym. Sci.*, **283** (8), 905 (2005).
- [130] Gao, F.; Ho, C. C.; Co, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (40), 12746 (2004).
- [131] Orlich, B.; Schomäcker, R., *Enzyme Microb. Technol.*, **28** (1), 42 (2001).
- [132] Caron, L.; Nardello, V.; Mugge, J.; Hoving, E.; Alsters, P. L.; Aubry, J. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **282** (2), 478 (2005).
- [133] Bode, G.; Lade, M.; Schomäcker, R., *Chem. Ing. Tech.*, **71** (8), 877 (1999).
- [134] Holmberg, K., *Curr. Opin. Colloid In.*, **8** (2), 187 (2003).
- [135] Hager, M.; Holmberg, K., *Tetrahedron Letters*, **41** (8), 1245 (2000).
- [136] Holleman, A. F.; Wiberg, E. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin New York, 1995; Vol. 101.
- [137] Sottmann, T.; Kluge, K.; Strey, R.; Reimer, J.; Söderman, O., *Langmuir*, **18** (8), 3058 (2002).
- [138] Burauer, S.; Sottmann, T.; Strey, R., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **37** (1), 8 (2000).
- [139] Drummond, C. J.; Warr, G. G.; Grieser, F.; Ninham, B. W.; Evans, D. F., *J. Phys. Chem.*, **89** (10), 2103 (1985).
- [140] Kelly, D. R.; Caroff, E.; Flood, R. W.; Heal, W.; Roberts, S. M., *Chem. Commun.* (18), 2016 (2004).
- [141] Bohon, R. L.; Claussen, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (4), 1571 (1951).
- [142] Rosenbaum, C. K.; Walton, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **52** 3568 (1930).
- [143] Jordan, A.; Scholz, R.; Wust, P.; Fahling, H.; Felix, R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **201** 413 (1999).
- [144] Okamoto, K.; Akiyama, R.; Yoshida, H.; Yoshida, T.; Kobayashi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (7), 2125 (2005).
- [145] Kamat, P. V., *Chem. Rev.*, **93** (1), 267 (1993).
- [146] Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K., *J. Phys. Chem.*, **96** (24), 9927 (1992).
- [147] Chen, J. Y.; Herricks, T.; Geissler, M.; Xia, Y. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (35), 10854 (2004).
- [148] Bonet, F.; Grugeon, S.; Urbina, R. H.; Tekaiia-Elhsissen, K.; Tarascon, J. M., *Solid State Sci*, **4** (5), 665 (2002).

- [149] Ducampsanguesa, C.; Herreraurbina, R.; Figlarz, M., *J. Solid State Chem.*, **100** (2), 272 (1992).
- [150] Silvert, P. Y.; Tekaiaelhsissen, K., *Solid State Ionics*, **82** (1-2), 53 (1995).
- [151] Silvert, P. Y.; Vijayakrishnan, V.; Vibert, P.; HerreraUrbina, R.; Elhsissen, K. T., *Nanostruct. Mater.*, **7** (6), 611 (1996).
- [152] Link, S.; Wang, Z. L.; El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. B*, **103** (18), 3529 (1999).
- [153] Taleb, A.; Petit, C.; Pileni, M. P., *Chem. Mater.*, **9** (4), 950 (1997).
- [154] Pileni, M. P.; Taleb, A.; Petit, C., *J. Disper. Sci. Technol.*, **19** (2-3), 185 (1998).
- [155] Lade, M.; Mays, H.; Schmidt, J.; Willumeit, R.; Schomäcker, R., *Colloid Surface A*, **163** (1), 3 (2000).
- [156] Rivadulla, J. F.; Vergara, M. C.; Blanco, M. C.; LopezQuintela, M. A.; Rivas, J., *J. Phys. Chem. B*, **101** (44), 8997 (1997).
- [157] Hwang, B. J.; Tsai, Y. W.; Sarma, L. S.; Tseng, Y. L.; Liu, D. G.; Lee, J. F., *J. Phys. Chem. B*, **108** (52), 20427 (2004).
- [158] Zhang, X.; Chan, K. Y., *Chem. Mater.*, **15** (2), 451 (2003).
- [159] Wu, M. L.; Lai, L. B., *Colloid Surface A*, **244** (1-3), 149 (2004).
- [160] Wu, M. L.; Chen, D. H.; Huang, T. C., *Chem. Mater.*, **13** (2), 599 (2001).
- [161] Sottmann, T., *persönliche Mitteilung*
- [162] Vanrheenen, P. R.; Mckelvy, M. J.; Glaunsinger, W. S., *J. Solid State Chem.*, **67** (1), 151 (1987).
- [163] Klug, H. P.; Alexander, L. E.; Wieman, J. A. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; Wiley: New York, 1954.
- [164] Fang, J.; Stokes, K. L.; Wiemann, J.; Weillie, Z., *Mater. Lett.*, **42** 113 (2000).
- [165] Wielpütz, T.; Sottmann, T.; Strey, R. "Formulierung und Eigenschaften von Mikroemulsionen zur Herstellung von Nanopartikeln"; GdCh: Fachgruppe Waschmittelchemie, 2004, Königswinter.
- [166] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology and Physics*; John Wiley & Sons: New York, 1978.
- [167] Brown, W. *Dynamic Light Scattering* Oxford, 1993.
- [168] Provencher, S. W., *Comput. Phys. Commun.*, **27** (3), 213 (1982).
- [169] Provencher, S. W., *Comput. Phys. Commun.*, **27** (3), 229 (1982).
- [170] Gotter, M. Untersuchung der Lichtstreuung und Kinetik bikontinuierlicher Mikroemulsionen. Diplomarbeit, Universität zu Köln, 2003.
- [171] Holtzclaw, H. F., Jr., Ed.; McGraw-Hill: New York, 1966; Vol. VIII.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Reinhard Strey betreut worden.

Köln, den 3. Mai 2006

Teilpublikationen:

T. Wielpütz, T. Sottmann, R. Strey, F. Schmidt und A. Berkessel*, “Dramatic enhancement of enone epoxidation rates in nonionic microemulsions”, angenommen bei *Chem.—Eur. J.*

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Thomas Wielpütz
Geburtsdatum/-ort 24. September 1977, Köln
Nationalität deutsch
Familienstand ledig

Schulbildung

1988 – 1995 Stadtgymnasium Köln-Porz
1995 – 1998 Schiller Gymnasium in Köln

Universitäre Ausbildung

10/1998 – 09/2003 Studium der Chemie an der Universität zu Köln
Diplom-Chemiker
08/2001 – 02/2003 **Studentische Hilfskraft** am Institut für Physikalische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Strey zum Thema: „*Hochdruckentlastungsexperimente zu heterogenen Blasenbildungsprozessen an Siliziumdioxidpartikeln*“
03/2003 – 09/2003 **Diplomarbeit** unter Anleitung von Prof. Dr. R. Strey: „*Schritte zur Darstellung oberflächenaktiver Nanopartikel aus Mikroemulsionen; Kontrolle der Austauschkinetik von Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen*“
10/2003 – 07/2006 **Promotion** in Physikalischer Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. R. Strey zum Thema: „*Mikroemulsionen als smarte Reaktionsmedien*“

Wissenschaftliche Erfahrungen

10/2003 – 07/2006 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Assistent** am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Strey
04/2005 – 06/2005 **Forschungsaufenthalt** bei Prof. Dr. F. DiSalvo am Department of Chemistry, Cornell University, NY, USA zum Thema: „*microemulsions as templates for nanoparticles*“
10/2003 – 07/2006 Mitarbeiter in der **Kooperation** zwischen Prof. Dr. R. Strey und Prof. Dr. A. Berkessel (Institut für Organische Chemie, Universität zu Köln) zum Thema: „*microemulsions as reaction media for the organic synthesis*“

