

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.

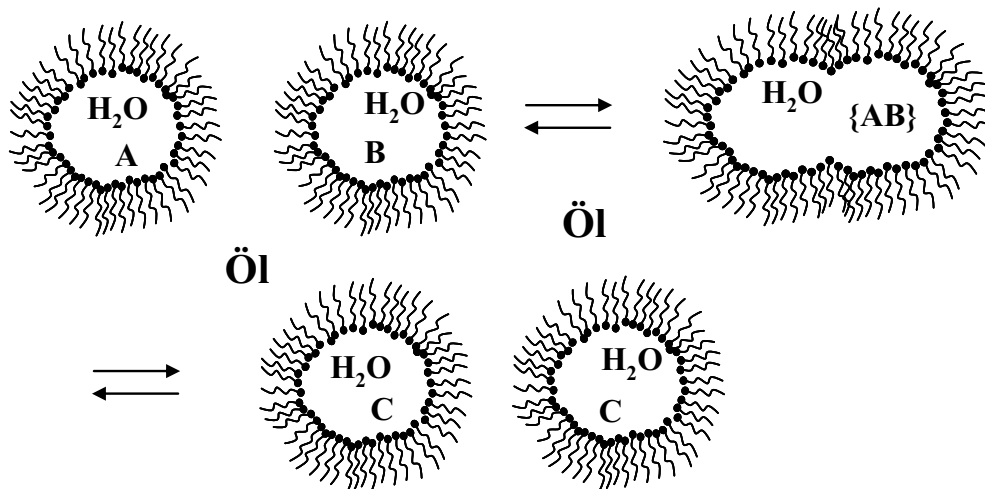


Abbildung 1.1: Schematische Abbildung des Inhaltsaustausches zweier inverser Mikroemulsionströpfchen.

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

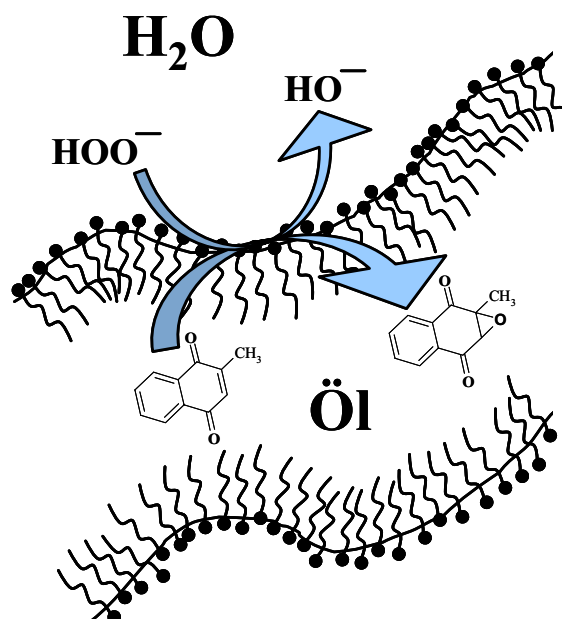


Abbildung 1.2: Mikroskopisch betrachtete schematische Reaktion des öllöslichen Vitamin K_3 mit dem wasserlöslichen HOO^- in einer Mikroemulsion. Eine solche Reaktion verläuft an der mehrere Quadratmeter großen Grenzfläche in einer Mikroemulsion deutlich schneller als in heterogenen Zweiphasensystemen.

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.

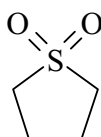


Abbildung 1.3: Molekulare Struktur von Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan).

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