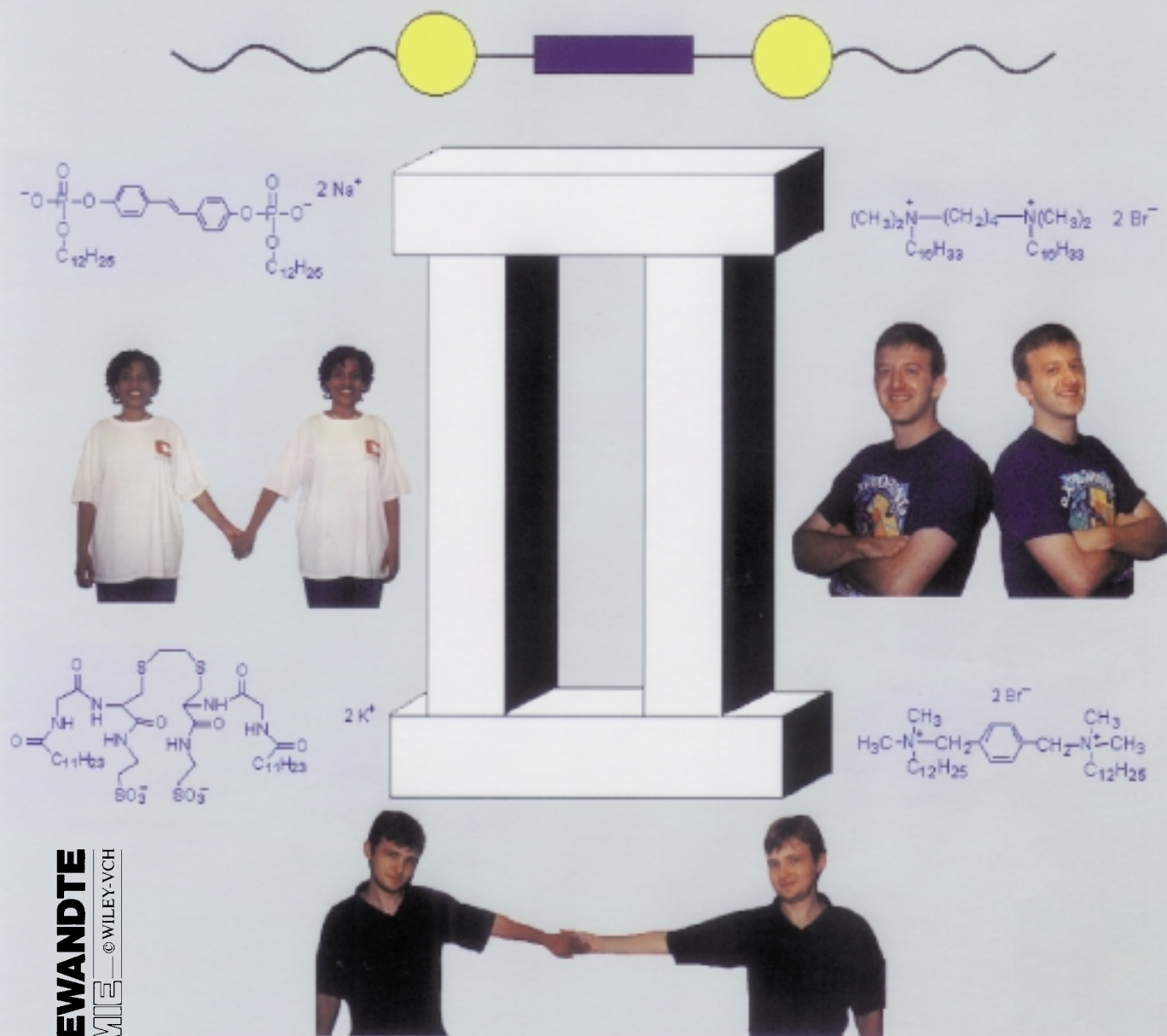


# Gemini-Tenside



**A**llgemeine Struktur (oben), vier Beispiele für Gemini-Tenside und drei (sechs?) Studenten, die an der Emory University in Atlanta auf dem Gebiet der Gemini-Tenside arbeiten: Bessie Mbadugha (links), Kevin Caran (rechts) und Andrey Peresyphkin (unten).

# Gemini-Tenside

Fredric M. Menger\* und Jason S. Keiper

Es fällt nicht schwer, über die langweilige Stoffklasse der Tenside hinwegzusehen, denn schließlich sticht deren Struktur nach heutigen Maßstäben nicht sonderlich ins Auge. Darüber hinaus sind Tensidmoleküle bereits seit Jahrzehnten in so vielen Wirtschaftsbereichen verankert, dass ihre Chemie veraltet und ausgeschöpft erscheinen mag. Dieser Aufsatz hat das Anliegen, den Leser vom Gegenteil zu überzeugen, indem er sich auf eine bemerkenswerte, neuartige Klasse von Tensiden, die Gemini-Tenside, konzentriert. Gemini-Tenside, so die allgemeine Bezeichnung für „Bis-Tenside“, können sich bei Konzentrationen von nahezu einem Hundertstel der Konzentration

entsprechender herkömmlicher Tenside selbstorganisieren. Die Oberflächenaktivität kann um das Tausendfache verbessert werden. Gemini-Tenside haben bereits bei der Hautpflege, bei antibakteriellen Präparaten, beim Aufbau hochporöser Materialien, bei analytischen Trennungen und bei Solubilisierungsprozessen Anlass zu großen Hoffnungen gegeben. In den vergangenen Jahren ist eine große Zahl von Patenten erschienen, die sich mit Gemini-Tensiden befassen. Nach Meinung einiger könnte sich sehr wohl herausstellen, dass Gemini-Tenside für „Otto Normalverbraucher“ nützlicher sind als Kronenether oder Fullerene. Dieser Aufsatz befasst sich mit der

Synthese, der kritischen Micellenbildungskonzentration sowie der Aggregationsgröße und -form von Gemini-Tensiden sowie mit Gemini-Tensid-Gelen, -Vesikeln und -Filmen. Das zusammengetragene Wissen stammt von Forschern aus der ganzen Welt; man könnte demzufolge sagen, die Gemini-Forschung ist ein Gebiet, „in dem die Sonne nicht untergeht“. In diesem Aufsatz werden keine Vorkenntnisse auf dem Gebiet der Kolloidchemie vorausgesetzt.

**Stichwörter:** Kolloide • Micellen • Oberflächenchemie • Tenside

## 1. Einführung

Das Letzte, was die Chemie braucht, ist eine neue und überflüssige Terminologie. Wir hielten es nur deshalb für gerechtfertigt, den Begriff „Gemini-Tenside“ zu prägen, weil diese Verbindungen Strukturen und Eigenschaften aufweisen, die in der Welt der Tenside einzigartig sind.<sup>[1, 2]</sup> Ein herkömmliches Tensid enthält eine einzige Kohlenwasserstoffkette, die mit einer ionischen oder polaren Kopfgruppe verknüpft ist, während ein einfaches Gemini-Tensid die in Abbildung 1 dargestellte Struktur aufweist. Ein Beispiel für diesen Mole-

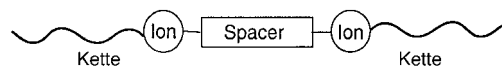


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Struktur von Gemini-Tensiden.

kültyp ist  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_2-C_{12}H_{25}$ . Tatsächlich sind mittlerweile auch Tenside mit mehr als zwei Kohlenwasserstoffketten bekannt, die wir ebenfalls – auch wenn dies von der Bezeichnung her nicht ganz korrekt ist – in die Stoffgruppe der Gemini-Tenside aufgenommen haben. Was die einzigartigen Eigenschaften der Gemini-Tenside betrifft, so können sie eine um Größenordnungen höhere Oberflächenaktivität aufweisen als entsprechende herkömmliche Tenside,<sup>[3]</sup> und ihre kritischen Micellenbildungskonzentrationen (darunter versteht man die Konzentrationen, bei denen sich Tenside in Wasser plötzlich zusammenlagern) können für längere Ketten größer sein als für kürzere (genau entgegengesetzt zur Situation bei herkömmlichen Tensiden).<sup>[2]</sup> Es ist das Anliegen dieses Aufsatzes, den allgemein interessierten Leser über diese bemerkenswerte Verbindungsklasse zu informieren.

Bevor wir fortfahren, sollten wir die Dinge historisch betrachten. 1991 haben wir „Bis-Tensiden“ mit einem starren Spacer (z.B. einer Benzol- oder Stilbeneinheit) den Begriff „Gemini-Tenside“ zugeordnet.<sup>[1]</sup> Die Idee hinter den starren Spacer bestand darin, zu untersuchen, wie eine erzwungene Trennung der beiden Kohlenwasserstoffketten innerhalb eines Tensidmoleküls dessen Eigenschaften beeinflusst. Erst

[\*] Prof. Dr. F. M. Menger, J. S. Keiper  
Department of Chemistry  
Emory University  
Atlanta, GA 30322 (USA)  
Fax: (+1) 404-727-6586  
E-mail: menger@emory.edu

zu einem späteren Zeitpunkt haben andere diese Definition auf alle derartigen „Doppel-Tenside“, unabhängig davon, ob diese starre oder nichtstarre Spacer enthalten, erweitert. Nach dieser generelleren Definition waren Gemini-Tenside schon vor dem Zeitpunkt bekannt, als wir begannen, uns mit diesem Gebiet zu beschäftigen. Besonders erwähnt werden sollten Bunton et al., die die Katalyse nucleophiler Substitutionen mit „dikationischen Detergentien“ untersucht haben,<sup>[4]</sup> Devinsky et al., die über die Oberflächenaktivität und die Micellenbildung einiger neuartiger „bisquartärer Ammoniumsalze“ berichtet haben,<sup>[5]</sup> und Okahara et al., die „amphipathische Verbindungen mit zwei Sulfatgruppen und zwei lipophilen Alkylketten“ hergestellt und untersucht haben.<sup>[6]</sup>

Wie schnell heutzutage doch das Überschaubare unüberschaubar wird! In den vergangenen Jahren ist das Interesse an Gemini-Tensiden in die Höhe geschossen und damit auch die Zahl der Veröffentlichungen. Rosen und Tracy listen in einer 1998 erschienenen Ausgabe des *Journal of Surfactants and Detergents* in einem lesenswerten Bericht über 60 Veröffentlichungen in Zeitschriften und nahezu 40 Patente auf.<sup>[7]</sup> (Unsere eigenen Arbeiten, die von den NIH und der NSF gefördert worden sind, sind nie patentiert worden.) Vor uns liegt ein Stapel mit buchstäblich allen Veröffentlichungen zum Thema Gemini-Tenside. Die Autoren dieser Veröffentlichungen kommen aus folgenden Ländern: Frankreich (36), USA (25), Japan (21), Indien (11), Deutschland, Israel, Niederlande und Spanien (7), Slowakei (6), Großbritannien (5), Neuseeland (4), Italien (3), Belgien und Russland (2), Argentinien, Griechenland und Schweden (1). Adolf Wurtz hat einmal bemerkt, die Chemie sei eine französische Wissenschaft, und wenn man die Chemie der Gemini-Tenside betrachtet, so muss man zugeben, dass sein Heimatland eine führende Rolle gespielt hat. Wir bevorzugen jedoch eine globalere Sicht der Dinge und freuen uns darüber, dass die

Gemini-Tensid-Forschung ein Forschungsgebiet ist, „in dem die Sonne nicht untergeht“.

In der folgenden Übersicht sind einige derer, die Beiträge zu diesem Gebiet geleistet haben, namentlich nicht erwähnt. Dafür bitten wir um Entschuldigung. Es mag nur ein schwacher Trost sein, doch nimmt man alle Literaturangaben in den zitierten Veröffentlichungen zusammen, so ist die Arbeit von jedem Einzelnen berücksichtigt.

## 2. Struktur

Zunächst möchten wir eine typische Auswahl von bereits hergestellten Gemini-Tensiden vorstellen, und diesem Zweck dient Schema 1. Wichtige Strukturmerkmale, von denen viele in Schema 1 veranschaulicht sind, sind die folgenden:

- Alle Gemini-Tenside weisen mindestens zwei hydrophobe Ketten sowie zwei ionische oder polare Gruppen auf.
- Große Unterschiede gibt es bei der Art des Spacers, der entweder kurz (zwei Methylengruppen) oder lang (12 Methylengruppen), starr (Stilben) oder beweglich (Methylenkette) und polar (Polyether) oder unpolar (aliphatisch, aromatisch) sein kann.
- Die polare Gruppe kann entweder positiv geladen (Ammoniumgruppe), negativ geladen (Phosphat-, Sulfat-, Carboxylatgruppe) oder nichtionisch (Polyether, Zucker<sup>[18]</sup>) sein.
- Zwar ist die Mehrzahl der Gemini-Tenside aus zwei identischen polaren Gruppen und zwei identischen Ketten aufgebaut, doch sind auch unsymmetrische Gemini-Tenside bekannt.<sup>[15, 19]</sup>
- „Gemini-Tenside“ mit drei oder mehr polaren Gruppen oder Ketten sind ebenfalls hergestellt worden.<sup>[20–23]</sup>

*Fredric M. Menger ist Autor von zwei weiteren, in der Angewandten Chemie erschienenen Aufsätzen, die sich mit den anderen Forschungsinteressen seiner Arbeitsgruppe, den selbstorganisierenden Systemen und den Riesenvesikeln, beschäftigen. Er erhielt 1958 seinen B.A.-Abschluss an der Johns Hopkins University, promovierte 1963 an der University of Wisconsin und war danach bis 1965 Postdoctoral Research Fellow an der Northwestern University. Seine wissenschaftlichen Arbeiten und Auszeichnungen sind im Internet (<http://www.emory.edu/CHEMISTRY/faculty/menger.html>) zu finden. Weniger bekannt sind seine Ablenkungen*

*vom Stress der chemischen Forschung: Bergsteigen (er ist der erste Amerikaner, der den höchsten Berg Russlands bestiegen hat), Musik (Blues-Mundharmonika unter einem Pseudonym), Feldforschungen (Wasser- und Straßenprojekte in Nicaragua) und die Biologie (ein in Kürze erscheinendes Buch über die Evolution des Verstandes).*

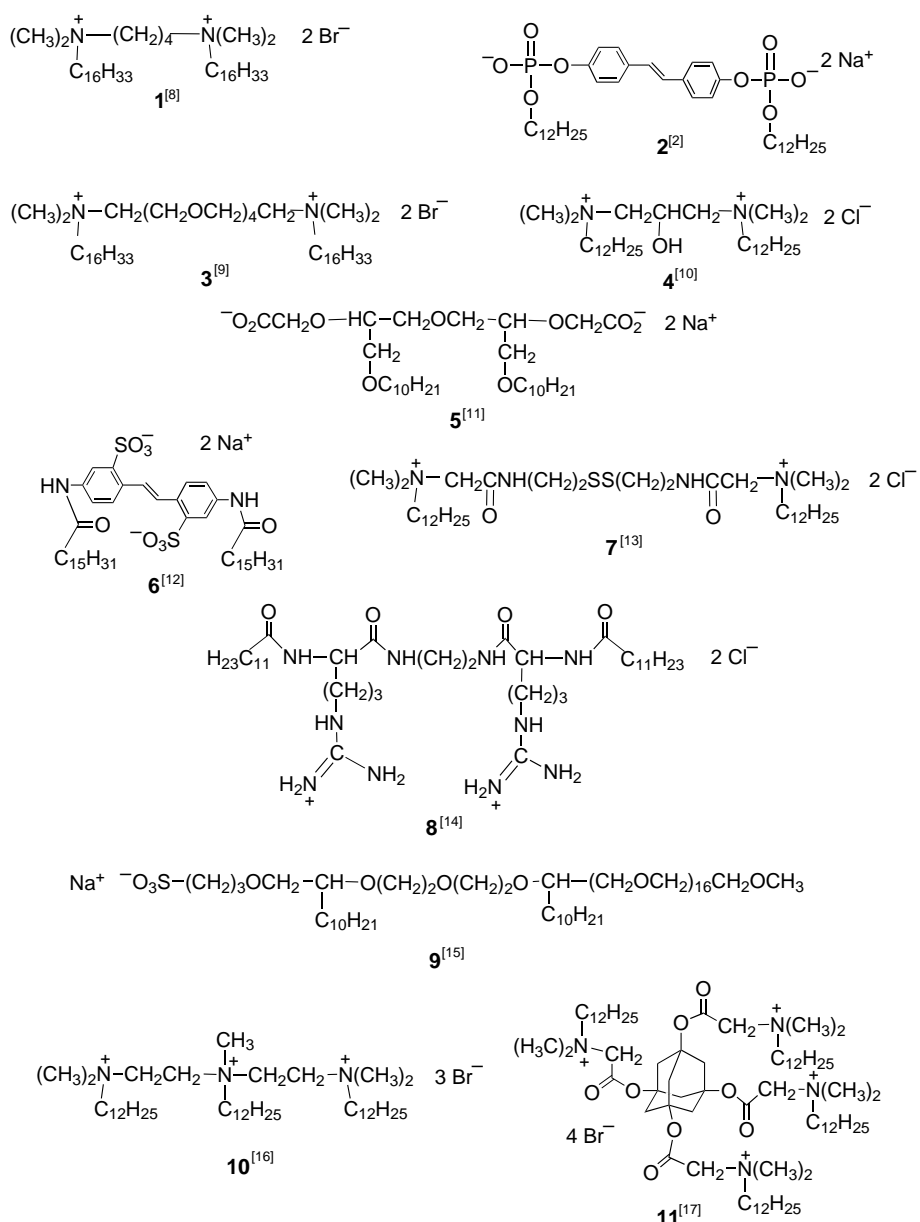
*Jason S. Keiper ist Doktorand in Prof. Mengers Arbeitsgruppe an der Emory University. Sein Interesse an der Kolloidchemie entwickelte sich während einer Undergraduate-Arbeit bei Prof. Larry Romsted an der Rutgers University. Nach seiner Promotion wird er für einen Postdoc-Aufenthalt zu Prof. Joseph DeSimone an die University of North Carolina gehen. Zwar füllen Tenside und Lipide den größten Teil seiner Zeit aus, doch findet er Abwechslung bei seinen Hobbies: dem Tenorsaxophon und stock cars.*



F. M. Menger (rechts)



J. S. Keiper



Schema 1. Representative Gemini-Tenside, die bereits synthetisiert wurden.

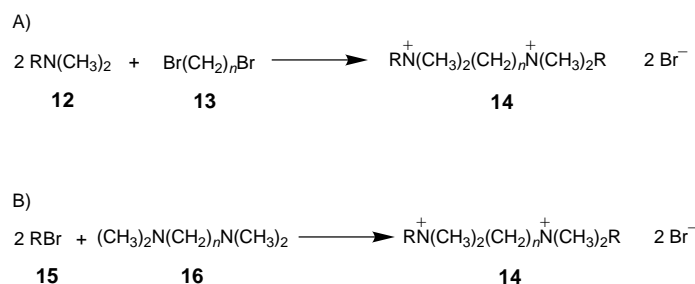
Ein kurzer Blick auf Schema 1 macht deutlich, wie die Kolloidchemie, die lange auf konventionelle und kommerziell erhältliche Tenside beschränkt war, angesichts dieser belebenden, neuen Möglichkeiten ihre Perspektiven erweitern konnte.

### 3. Synthese

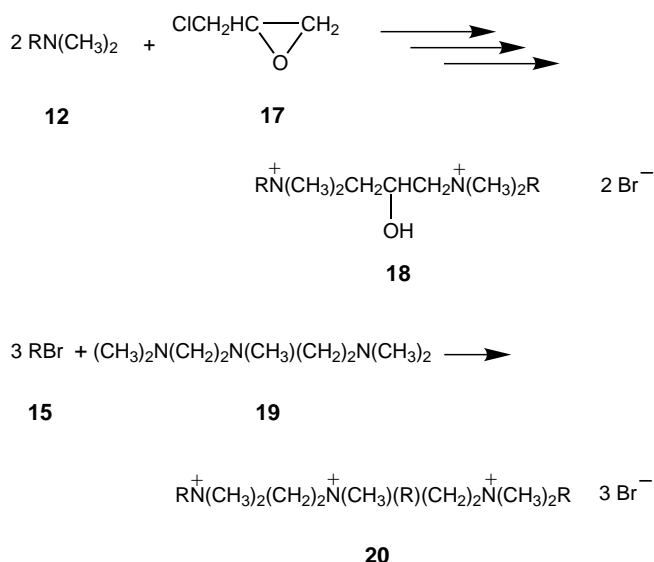
Bevor man sich der physikalischen Charakterisierung eines Gemini-Tensids zuwenden kann, muss man es zunächst einmal herstellen. Dies ist für diejenigen, die sich nicht für die organische Synthese begeistern können, verständlicherweise ein Hindernis. Zwei Faktoren vereinfachen dieses Problem. Zum einen sind die Synthese und die Reinigung von Gemini-Tensiden, auch wenn sie manchmal nicht trivial sind, nach heutigen Maßstäben nicht langwierig. Zum an-

deren können diejenigen, die vor der Synthese zurückschrecken, jene um Hilfe bitten, denen Synthesearbeit nichts ausmacht. Wir (d.h. die Studenten in Emory, denen präparatives Arbeiten offenbar Spaß macht) haben mehr als 100 Gemini-Tenside hergestellt, von denen viele an akademische und ebenso an Industrielaboratorien in der ganzen Welt verschickt worden sind. (Wir freuen uns besonders, wenn der Empfang der gewünschten Verbindungen mit einem kurzen Dankesbrief bestätigt wird.) Eine fruchtbare Zusammenarbeit zwischen Gruppen mit unterschiedlichem Fachwissen ist auf dem Gebiet der Gemini-Tenside weit verbreitet.

Einfache kationische Gemini-Tenside der Struktur  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{R}$ , wobei R für eine lange Kohlenwasserstoffkette steht, können gemäß Schema 2 nach zwei Methoden (Methode B wird vorzugsweise verwendet, wenn  $n = 2$  ist) synthetisiert werden. Üblicherweise erhitzt man ein Gemisch der Reagentien in wasserfreiem Ethanol zwei oder drei Tage unter Rückfluss und reinigt das Produkt durch Umkristallisation.<sup>[8]</sup> Methode A ist von Vorteil, wenn das Dibromid reaktiv und käuflich erhältlich ist (z.B.  $\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  zum Einbau eines aromatischen Spacers).<sup>[2]</sup> Ist das Dibromid nicht käuflich, so kann es möglicherweise aus dem entsprechenden Dialkohol hergestellt werden (z.B. reagieren  $\text{HOCH}_2-$

Schema 2. Zwei Methoden zur Synthese von einfachen kationischen Gemini-Tensiden. Methode B wird bei  $n = 2$  bevorzugt.

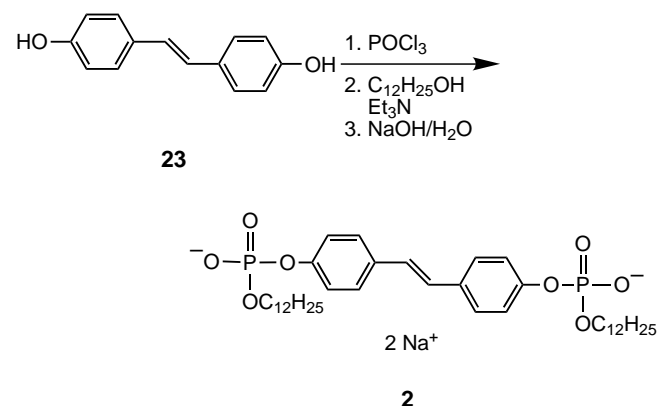
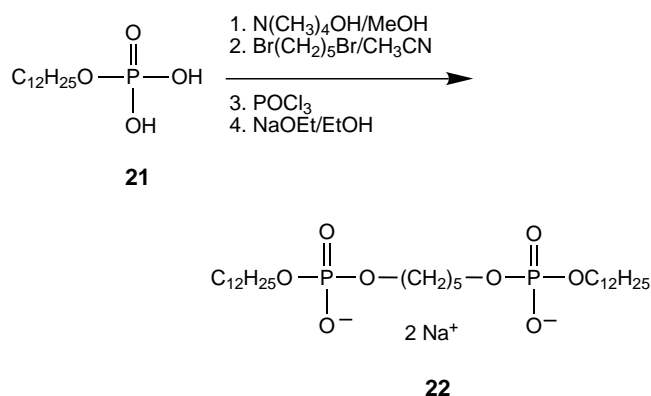
$(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{PBr}_3$  zu  $\text{BrCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$ , das ein Gemini-Tensid mit Polyoxyethylen-Spacer gibt).<sup>[9]</sup> Schema 3 oben zeigt Variationen dieser Methoden; die Alkylierung des tertiären Amins findet am weniger substituierten Epoxid-Kohlenstoffatom statt und es entsteht **18**.<sup>[10]</sup>



Schema 3. Oben: Variante der Methoden A und B (Schema 2) zur Synthese von kationischen Gemini-Tensiden.<sup>[10]</sup> Unten: Synthese von **20** als Beispiel für Methode B.<sup>[22]</sup>

Ein Beispiel für Methode B ist die Herstellung des „trimeren“ Gemini-Tensids **20** durch 40h Erhitzen in 1-Propanol auf 100 °C und anschließende Säulenchromatographie.<sup>[22]</sup>

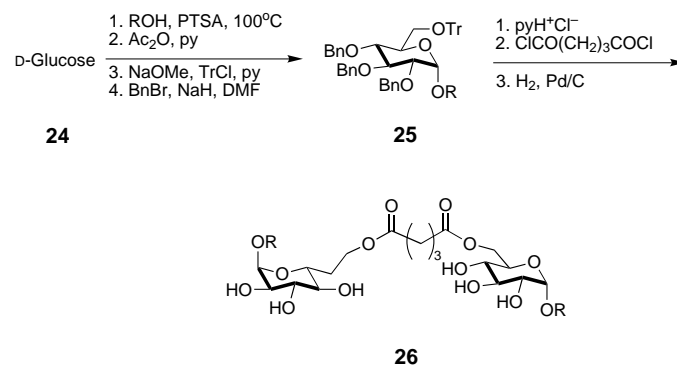
Das anionische Gemini-Tensid **22**, ein Bis-Phosphodiester mit einem flexiblen Spacer, ist über bekannte Umsetzungen hergestellt worden (Schema 4).<sup>[24]</sup> Auch die Synthese des ent-



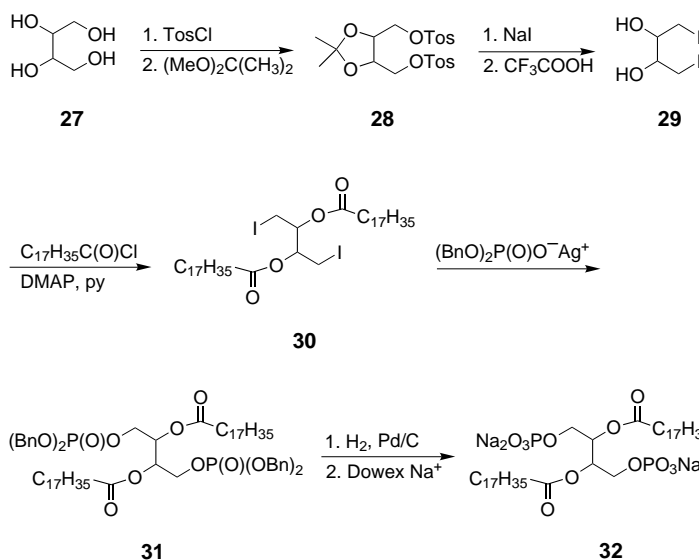
Schema 4. Synthese von **22**<sup>[24]</sup> und **2**.<sup>[2]</sup>

sprechenden Gemini-Tensids mit einem starren Stilben-Spacer, **2**, erfolgte über einen zwar vielstufigen, jedoch herkömmlichen Syntheseweg.<sup>[2]</sup>

Gemini-Tenside können so komplex sein, wie es die Vorstellungen und Ambitionen des Forschers zulassen. Die Schemata 5–8 zeigen vier Beispiele für kompliziertere Gemini-

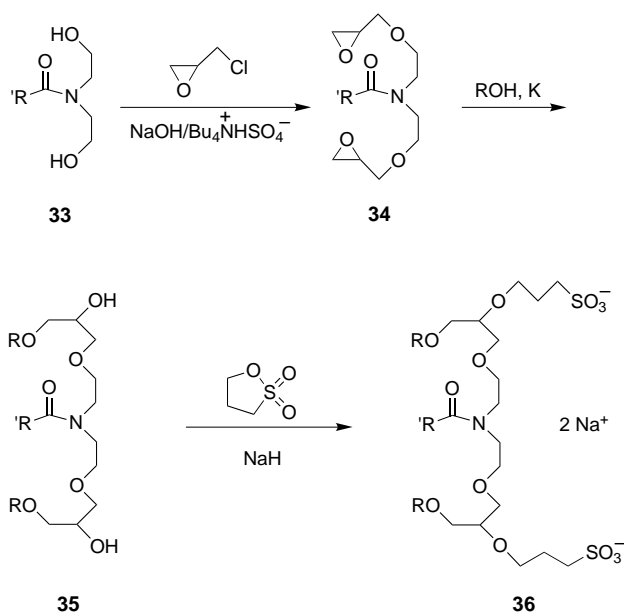


Schema 5. Synthese von **26**.<sup>[18]</sup> Die Autoren führten die Synthese mit R = Bu durch, die Sequenz gelingt allerdings auch mit längeren Ketten. Bn = Benzyl, PTSA = *p*-Toluolsulfonsäure, py = Pyridyl, Tr = Triphenylmethyl (Trityl).

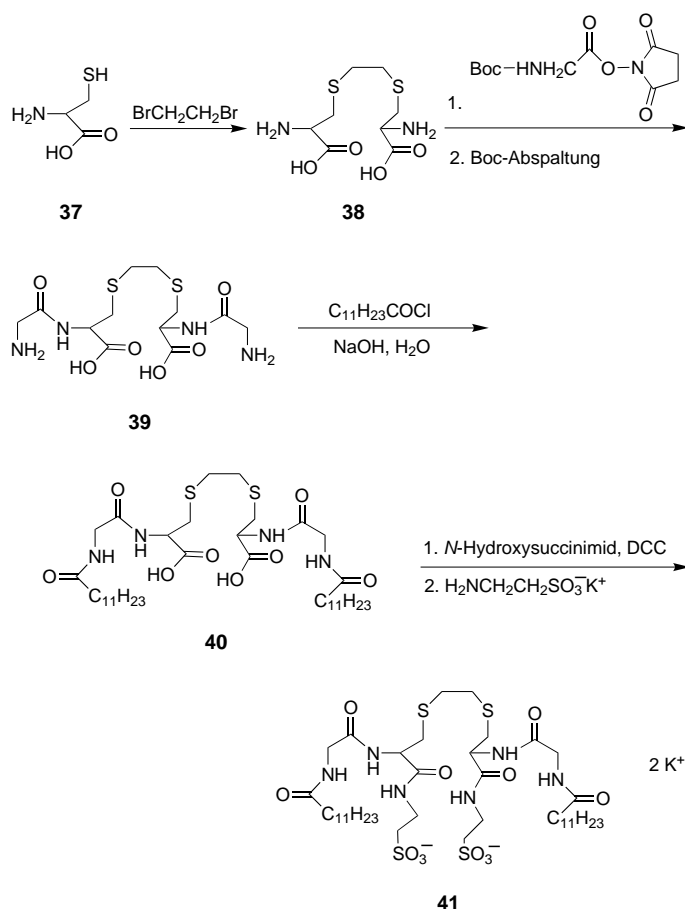


Schema 6. Synthese von **32**.<sup>[25]</sup> Drei Stereoisomere des Produkts (*R,R*, *S,S* und *R,S*) wurden hergestellt. Tos = Toluol-4-sulfonyl.

Tenside. Sie sollen hier allerdings allein dazu dienen zu zeigen, dass die Synthesechemie dem Kolloidchemiker die Gelegenheit bietet, Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu untersuchen, deren Erforschung sonst nicht möglich gewesen wäre. Tatsächlich sind bereits alle bekannten Analysemethoden auf aus herkömmlichen Tensiden aufgebaute Micellensysteme angewandt worden. Diese vollkommen ausgereizte Forschung wird nun durch wunderbare neue Strukturen wiederbelebt. Um die durch die Synthese mögliche Vielseitigkeit zu illustrieren, möchten wir ein kürzlich hergestelltes Gemini-artiges Tensid mit vier ionischen Gruppen und vier Ketten, die tetraedrisch an einem Adamantangerüst angeordnet sind, anführen (Verbindung **11** in Schema 1).<sup>[17]</sup> Zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es noch keine Daten und nur



Schema 7. Synthese von **36**.<sup>[26]</sup> Doppel- und Dreifachkettentenside wurden bei langem Rest R (C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) erhalten, und zwar je nachdem, ob R' kurz (CH<sub>3</sub>) oder lang (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>) war.



Schema 8. Synthese von **41**.<sup>[27]</sup> Boc = *tert*-Butoxycarbonyl, DCC = *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid.

wenige Vermutungen über die Kolloideigenschaften einer solchen Verbindung. Wie bei allen Tensiden, ist die Reinheit des Gemini-Tensids entscheidend. Dies zeigt sich beispielsweise bei den Diphosphat-Gemini-Tensiden (z. B. **2**), die wir durch (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-) NMR-Spektroskopie, (FAB-) MS und Elementaranalyse charakterisiert haben.<sup>[2]</sup> Das Vorliegen nur eines <sup>31</sup>P-NMR-Signals war ein besonders überzeugender Beleg für die Reinheit.

#### 4. Kritische Micellenbildungskonzentration

Dem Kolloidchemiker stehen eine Reihe experimenteller Methoden zur Verfügung, um ein neu erhaltenes Tensid zu charakterisieren: Kalorimetrie, Leitfähigkeitsmessungen, ESR-Spektroskopie, Goniometrie, Mikroskopie, Lichtstreuung, Neutronenstreuung, NMR-Spektroskopie, rheologische Messungen, Spektrophotometrie und Tensiometrie, um nur einige zu nennen. Mit diesen Methoden kann man Informationen über Micellenbildung und -struktur, Oberflächenaktivität, Solubilisierung, Adsorption, Wasseraufnahme, Schaumbildung, Phasenverhalten und thermotrope Eigenschaften erhalten. Es gibt jedoch einen Parameter, der die Hauptstütze, den Eckpfeiler, der gesamten Tensidforschung bildet: die kritische Micellenbildungskonzentration (critical micellization concentration, CMC). Als kritische Micellenbildungskonzentration bezeichnet man die Konzentration, oberhalb derer sich monomere Tensidmoleküle abrupt zu Aggregaten, den Micellen, zusammenlagern. „Abrupt“ ist in diesem Zusammenhang ein subjektiver Begriff; bei kleinen Micellen (z. B. aus zehn Molekülen) kann die CMC auch einen Konzentrationsbereich umfassen. Setzen sich die Micellen hingegen aus den eher üblichen 50–100 Molekülen zusammen, dann ist die kritische Micellenbildungskonzentration wegen des stark kooperativen Charakters der Aggregatbildung genau definiert. In jedem Fall ist die kritische Micellenbildungskonzentration nützlich, da sie die Neigung des Tensids, sich in Wasser zusammenzulagern, widerspiegelt. Es ist beispielsweise einleuchtend, dass die kritische Micellenbildungskonzentration eines Tensids umso niedriger ist, je länger seine Kohlenwasserstoffkette ist. Hydrophobe Kräfte, denen die elektrostatische Abstoßung zwischen den ionischen Kopfgruppen an der Micellenoberfläche gegenübersteht, treiben die Micellenbildung voran. Es ist bekannt, dass Micellen unorganisierte Verbände sind, deren Inneres aus beweglichen, nicht linear angeordneten Kohlenwasserstoffketten besteht.<sup>[28]</sup>

Die Oberflächenspannung ist wahrscheinlich die gebräuchlichste Größe zur Bestimmung der kritischen Micellenbildungskonzentration. Unterhalb der CMC siedeln sich die Tensidmoleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche an und setzen so die Oberflächenspannung herab. Oberhalb der CMC tritt jedes zusätzliche Tensidmolekül bevorzugt in eine Micelle und nicht in den Grenzflächenfilm ein. Demzufolge zeigt das Oberflächenspannung/Konzentrations-Diagramm einen steilen Abfall unterhalb der CMC und ein asymptotisches Verhalten oberhalb; die Konzentration, bei der der Knick im Diagramm auftritt, ist die CMC.<sup>[29]</sup> Dies ist eine schnelle, bequem durchführbare und zudem zerstörungsfreie

Tabelle 1. Kritische Micellenbildungskonzentrationen (CMCs) von typischen Gemini-Tensiden.<sup>[a]</sup>

Nr.	Tensid	CMC [mm]	Lit.
1	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Br^-$	16	[7]
2	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3 Cl^-$	22	[20]
3	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3 Br^-$	1	[30]
4	$C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$	8	[7]
5 <sup>[b]</sup>	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_n-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2 Br^-$	1	[31]
6	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_{16}-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2 Br^-$	0.12	[8]
7	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2 Br^-$	0.003	[32]
8	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2C_8H_{17} 2 Br^-$	55	[33]
9	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2 Cl^-$	0.5	[7]
10	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_5-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2 Br^-$	0.009	[34]
11	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2 Br^-$	0.004	[34]
12	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2-CH_2-(CH_2-O-CH_2)_3-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{16}H_{33} 2 Br^-$	0.02	[9]
13	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2 Br^-$	0.8	[10]
14 <sup>[c]</sup>	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25}$	0.03	[29]
15	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 2 Br^-$	0.7	[35]
16	$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-N^+(CH_3)_2C_{12}H_{25} 3 Cl^-$	0.5	[36]
17	$C_{12}H_{25}OPO_2^-O-(CH_2)_6-O-PO_2^-OC_{12}H_{25} 2 Na^+$	0.4	[34]
18	$C_{10}H_{21}O-CH_2-CH(OSO_3^-)-CH_2-O-(CH_2)_2-O-CH_2-CH(OSO_3^-)-CH_2-OC_{10}H_{21} 2 Na^+$	0.01	[37]

[a] Die Einträge unter Nr. 1–4 dienen Vergleichszwecken. [b]  $n = 3–8$ . [c] In 0.1N NaCl-Lösung.

Methode zur Bestimmung des CMC-Werts. Man sollte jedoch berücksichtigen, dass die Oberflächenspannung zeitabhängig sein kann, weshalb es in vielen Fällen ratsam ist, die Messungen an Proben vorzunehmen, die schon viele Stunden ohne Erschütterung gestanden haben.<sup>[2]</sup>

Tabelle 1 zeigt die CMC-Werte von 14 Gemini-Tensiden (vorweg sind zu Vergleichszwecken die CMC-Werte von vier herkömmlichen Tensiden angegeben). Je nachdem, wie die Messergebnisse erhalten wurden, können sich die CMC-Werte um das Doppelte oder mehr unterscheiden. Aber solche Abweichungen sind bei den aus der Tabelle ersichtlichen, großen Unterschieden unerheblich. Aus den Zahlen lassen sich interessante Verallgemeinerungen ableiten:

- Gemini-Tenside weisen bemerkenswert niedrige CMC-Werte im Vergleich zu denen der entsprechenden herkömmlichen Tenside mit gleicher Kettenlänge auf. (Der Vergleich wurde gerechterweise bezogen auf eine ionische Kopfgruppe und unter Außerachtlassung des Spacers vorgenommen.) So ist der CMC-Wert in Nr. 5 16-mal kleiner als der in Nr. 1 und der in Nr. 18 80-mal kleiner als der in Nr. 4.
- Die CMC-Werte hängen nicht von der Polarität kurzer Spacer (bestehend aus 2–8 Atomen) ab. Die  $C_{12}$ -Gemini-Tenside unter Nr. 5, 9, 13, 15 und 16 enthalten zwar unterschiedliche Spacer, ihre CMC-Werte unterscheiden sich aber höchstens um den Faktor 2.
- Ein langer Kohlenwasserstoff-Spacer von 16 Methylengruppen erniedrigt die kritische Micellenbildungskonzentration auf fast ein Zehntel im Vergleich zum Wert bei einem kurzen Spacer aus 3–8 Methylengruppen (vgl. Nr. 5 und 6). Ohne Zweifel trägt der lange Spacer zur Gesamthydrophobie des Gemini-Tensids bei, indem er die Löslichkeit des Monomers herabsetzt und die Neigung zur Selbstorganisation erhöht.
- Gemini-Tenside reagieren stärker auf die Länge der Kohlenwasserstoffkette als herkömmliche Tenside. Verlängert man die Kohlenwasserstoffkette in einem herkömmlichen kationischen Tensid um vier Kohlenstoffato-

me so verringert sich der CMC-Wert auf ein 16tel (Nr. 1 und 3), während eine entsprechende Kettenverlängerung bei den Gemini-Tensiden die CMC-Werte um zwei Größenordnungen herabsetzt (vgl. Nr. 5, 7 und 10).

- Anionische Tenside weisen – wenn die andere Faktoren mehr oder weniger gleich sind – etwas geringere CMC-Werte als ihre kationischen Analoga auf (vgl. Nr. 5 und 17).

## 5. Aggregationszahlen

Die kritische Micellenbildungskonzentration sagt nichts über die Größe oder die Gestalt einer Micelle aus. Man vermutet, dass Gemini-Tensid-Micellen nicht zur Art der kleinen, aus 5–10 Monomeren aufgebauten Micellen gehören, da ihr Oberflächen/Konzentrations-Diagramm bei der kritischen Micellenbildungskonzentration einen scharfen Knick zeigt.<sup>[35]</sup> Kleine Micellen würden einen breiten Übergangsbereich geben. In jedem Fall kann diese Frage geklärt werden, indem man die Zahl der Moleküle pro Micelle (d. h. die Aggregationszahl, aggregation number, AN) nach einer der folgenden Methoden bestimmt: Licht- oder Neutronenstreuung und Steady-state- oder zeitaufgelöste Fluoreszenzlöschung. Da die Lichtstreuungsmessung nach P. Debye mühselig ist und eine Extrapolation zu niedrigen Konzentrationen erfordert (auf Grund störender Micell-Micell-Wechselwirkungen), ist die Anwendung dieser Methode wenig verbreitet.<sup>[38]</sup> Die Neutronenstreuung ist gebräuchlicher, jedoch kostspieliger und nicht allgemein anwendbar. Somit verbleiben die Fluoreszenzverfahren unter Verwendung einer Sonde (häufig Pyren) und eines geeigneten Quenchers. Die Steady-state-Fluoreszenzlöschung ist besonders beliebt und verdient eine kurze Beschreibung.

Bei der Steady-state-Fluoreszenzmethode misst man die Emission einer Sonde (deren Konzentration viel kleiner ist als die Micellenkonzentration  $[M]$ ), während man die Konzentration des Quenchers,  $[Q]$ , von 0 auf die zweifache Micellen-

konzentration erhöht. Ein herkömmliches Spektrofluorometer ist für die Messung gut geeignet.<sup>[39]</sup> Die wichtigsten Annahmen sind die folgenden: a) Die Fluoreszenzlebensdauer der Sonde ist viel kürzer als die Dauer des Aufenthalts der Sonde und des Quenchers innerhalb der Micelle; b) der Vorgang des Quenchens ist sehr viel schneller als der Abbau der Sonde; und c) die Verteilung von Sonde und Quencher in den Micellen entspricht einer Poisson-Verteilung. Unter diesen Bedingungen gilt die erfreulich einfache Gleichung (1) (wobei  $I_0$  und  $I_Q$  für die Fluoreszenzemission in Abwesenheit bzw. in Gegenwart des Quenchers stehen).

$$\frac{I_0}{I_Q} = \exp\left(\frac{[Q]}{[M]}\right) \quad (1)$$

Durch Auftragen von  $\ln(I_0/I_Q)$  gegen  $[Q]$  bei konstanter Gesamtkonzentration des Tensids,  $[T]_{\text{total}}$ , erhält man die Micellenkonzentration  $[M]$ . Geht man davon aus, dass die Konzentration an Tensidmonomeren zu jeder Zeit der kritischen Micellenbildungskonzentration entspricht, so lässt sich die Aggregationszahl AN nach Gleichung (2) berechnen. Alle drei Größen auf der rechten Seite der Gleichung sind nun bekannt.

$$AN = \frac{[T]_{\text{total}} - \text{CMC}}{[M]} \quad (2)$$

Bevor wir einige AN-Werte angeben, ist es hilfreich, eine Kurzbezeichnung für kationische Gemini-Tenside einzuführen. Ein Gemini-Tensid mit zwei  $C_{12}$ -Ketten und einem die quartären Stickstoffatome trennenden  $C_3$ -Spacer (Nr. 5, Tabelle 1) beispielsweise soll als 12-3-12 bezeichnet werden. Die Aggregationszahl AN für 12-3-12 ist 45 (ermittelt durch Pyren-Fluoreszenzlöschung bei einer Tensidkonzentration von 0.02 M).<sup>[39]</sup> Durch Kleinwinkel-Neutronenstreuung wurden für 10-3-10 (1 Gew.-%) und 16-5-16 (2.5 mM) AN-Werte von 35 bzw. 74 bestimmt.<sup>[40, 41]</sup> Gemini-Tensid-Micellen weisen die Eigenschaft auf, sich bei höheren Konzentrationen auszudehnen; so wächst die Aggregationszahl von 16-5-16 von 74 bei einer Konzentration von 2.5 mM auf 138 bei 50 mM.<sup>[42]</sup> So wie die kritische Micellenbildungskonzentration nichts über die Aggregationszahl aussagt, so lässt auch die Aggregationszahl nur wenig Rückschlüsse auf die Micellengestalt zu. Dieses Thema wird in Abschnitt 6 erörtert. Für den Augenblick genügt es festzuhalten, dass die Aggregationszahlen von Gemini-Tensiden (sofern sie bekannt sind) gegenüber denen der einkettigen Analoga nicht aus dem Rahmen fallen.

## 6. Micellenform

Die Erscheinungsform der Micelle ist eine komplizierte Angelegenheit, da sie nicht allein von der Struktur des Tensids, sondern auch von den Lösungsbedingungen, wie Konzentration, Temperatur und Ionenstärke, abhängt. Trotz dieser Komplexität ist es lohnenswert, sich mit der Frage der Micellenform auseinanderzusetzen, da sie die aus praktischer Sicht wichtigen rheologischen und Solubilisierungseigenschaften beeinflusst. Sphärische Micellen, wie sie von vielen herkömmlichen Tensiden bei niedrigen Konzentrationen

gebildet werden, werden durch große Kopfgruppen begünstigt, da diese eine geordnete Packung beeinträchtigen. Bei zwei Kohlenstoffketten pro Kopfgruppe, wie in Phospholipiden, haben die Kopfgruppe und die Ketten etwa den gleichen Durchmesser, und die Verbindung kann sich in paralleler Weise (als Doppelschicht) anordnen. Neben sphärischen Micellen treten auch abgeplattete (scheibenförmige) oder gestreckte (kapsel- oder stabförmige) auf. Nichtsphärische Micellen können auch von einkettigen Tensiden gebildet werden; so ordnet sich Cetyltrimethylammoniumbromid oberhalb von 0.2 M zu gestreckten Micellen an.<sup>[43]</sup>

Kleinwinkel-Neutronenstreuungsmessungen zufolge bildet 16-3-16 bei einer Konzentration von 2.5–10 mM und 30 °C scheibenförmige Micellen.<sup>[44]</sup> Beim Erhitzen auf 45–70 °C verwandelt sich die Scheibe in einen Stab (mit einer Länge von 500 Å und einem Radius von 27 Å), vermutlich infolge geringfügiger Veränderungen der effektiven Ladung pro Monomer. Gemini-Tenside, deren Spacer aus fünf oder mehr Kohlenstoffatomen besteht, bilden stabförmige Micellen. Die Länge des Spacers übt demnach einen größeren Einfluss auf die Micellenform aus als auf die kritische Micellenbildungskonzentration. 16-3-16 verhält sich also so, als ob seine Kopfgruppe ungewöhnlich klein wäre, da sein Spacer kürzer ist als der Gleichgewichtsabstand zwischen geladenen Kopfgruppen in einer herkömmlichen Micelle; daher ist eine stärker geordnete Anordnung möglich. Verlängert man den Spacer auf fünf oder mehr Kohlenstoffatome, so wächst die effektive Größe der Kopfgruppe auf einen relativ normalen Wert, und die Micellenform ähnelt mehr und mehr der Gestalt einer Cetyltrimethylammoniumbromid-Micelle.

Durch Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie an 12-*n*-12- und 16-*n*-16-Gemini-Tensiden wurden Aufnahmen erhalten, die folgende Morphologien zeigten: a) große, verwickelte, wurmförmige Micellen für 12-2-12 und 12-3-12 (in Einklang mit einer bei höheren Konzentrationen beobachteten Viskoelastizität); b) sphärische Micellen für 12-*n*-12 (*n* = 4, 8, 12); c) Vesikel für 12-16-12; d) Vesikel, Membranfragmente und wurmartige Micellen für eine 16-3-16-Probe, die aus einer 12 mM Lösung hergestellt wurde.<sup>[45]</sup> Der letzte Befund ist etwas beunruhigend, da er im Widerspruch zu den durch Kleinwinkel-Neutronenstreuung (small-angle neutron scattering, SANS) erhaltenen Ergebnissen steht. Da sowohl die Kryo-Elektronenmikroskopie als auch die SANS-Methode bestimmte Annahmen erfordern und/oder mögliche Artefakte in sich bergen, ist die Ursache für diese Diskrepanz unklar.

Ohne den Zusatz von Salzen sind Lösungen von 12-2-12 in Konzentrationen unter 2 Gew.-% wenig viskos. Bei Konzentrationen über 2 Gew.-% steigt die Viskosität jedoch wegen der Bildung wurmartiger Micellen steil an.<sup>[46]</sup> Die durchschnittliche Länge der wurmartigen Micellen und damit auch die Viskosität werden durch zwei gegensätzliche Kräfte beeinflusst: a) durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den kationischen Stickstoffatomen, die eine Trennung zwischen den wurmartigen Micellen begünstigt, und b) durch die „Endkappen-Energie“, die durch Verringerung der Zahl der hochenergetischen Enden das Micellenwachstum fördert. Bei höheren Konzentrationen an 12-2-12 sind die elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschirmt, der Endkappen-Ener-



gie kommt eine entscheidendere Rolle zu und die Micellen wachsen zu semiflexiblen wurmartigen Micellen heran. Es ist interessant, dass Micellen auch bei niedrigeren 12-2-12-Konzentrationen durch Anwendung einer Scherkraft, die eine bestimmte, kritische Schergeschwindigkeit überschreitet, zum Wachstum gezwungen werden können.<sup>[47]</sup> Die Neigung zur Bildung wurmartiger Micellen wächst mit abnehmender Spacer- und Kettenlänge.

Der theoretischen Modellierung ionischer und nichtionischer Gemini-Tenside mit sowohl hydrophoben als auch hydrophilen Spacern durch Monte-Carlo-Simulationen sollte Beachtung geschenkt werden.<sup>[48]</sup> Unter den verschiedenen Ergebnissen wollen wir die folgenden nennen:

- Mit kurzen hydrophoben Spacern werden nichtsphärische Micellen („Fäden“) erhalten, während lange hydrophobe Spacer – in Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen – zu stabartigen Micellen führen.
- Mit wachsender Biegesteifheit des hydrophoben Spacers erhöht sich auch die kritische Micellenbildungskonzentration.
- Micellen mit hydrophilen Spacern sind mehr oder weniger sphärisch.
- Bei zunehmender Biegesteifheit eines hydrophilen Spacers nimmt die kritische Micellenbildungskonzentration ab.
- Die Morphologien ionischer und nichtionischer Gemini-Tenside sind identisch, unabhängig davon, ob der Spacer hydrophob oder hydrophil ist. Wir prüfen derzeit die Vorhersagen bezüglich der Steifheit des Spacers, indem wir als hydrophobe Spacer Acetyleneinheiten und als hydrophile Spacer Zuckerbausteine verwenden.

## 7. Oberflächenaktivität

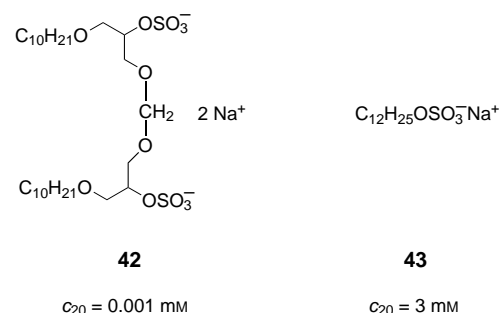
Durch ein in der kritischen Micellenbildungskonzentration vorliegendes Tensid wird die Oberflächenspannung von Wasser ( $72 \text{ mN m}^{-1}$ ) typischerweise auf  $30\text{--}40 \text{ mN m}^{-1}$  herabgesetzt. Aus diesem Grund bezeichnet man Tenside als „oberflächenaktiv“. Die Oberflächenaktivität steht in enger Beziehung zu den weitreichenden Anwendungen von Tensiden in eigentlich allen großen Industriezweigen (pharmazeutische, Lebensmittel-, Metall-, Farben-, Erdöl-, Polymerindustrie usw.). Vielleicht ist dies der richtige Zeitpunkt, sich von der anstrengenden Darstellung physikalischer Eigenschaften zu erholen und aus einigen der vielen, in letzter Zeit erschienenen Patente über Gemini-Tenside zu zitieren. Wir beabsichtigen damit, den Leser (natürlich nur ganz kurz, denn wir sind ja Wissenschaftler aus dem akademischen Bereich) in die Welt der fassbaren Wirklichkeit zu versetzen.

- Gemini-Tensid-artige Betain-Tenside aus Amininen und Aldehyden:* „Amphoteric amphiphilic compound ... are manufactured by condensation of  $C_6\text{--}C_{22}$  aldehydes with di-, oligo-, or polyamines, hydrogenation of the resulting condensation products, and carboxymethylation with  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  or  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ . [The geminis] ... can be combined with all current anionic, nonionic, cationic, and ampholytic surface-active agents and are particularly

suitable for use as emulsifiers, antifoaming agents, detergents, dispersants, and hydrotropic agents in industry and in the home, e.g. in the metalworking field, in ore extraction, in the washing and cleaning of textiles, hard surfaces, the skin and the hair, and in cosmetics.“<sup>[49]</sup>

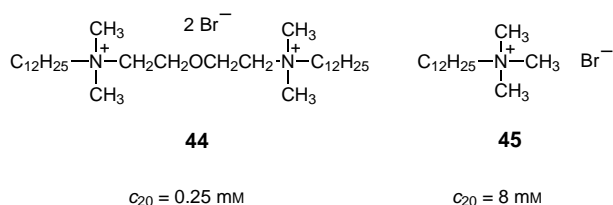
- Gemini-Polyhydroxyfettsäureamid-Tenside für Detergentien und Körperpflege-Kompositionen:* „Thus, D-glucose was reacted with 1,2-bis(3-aminopropoxy)ethane in the presence of Raney Ni to give a disugar diamine which was then amidated with methyl octanoate to give the gemini polyhydroxy fatty acid amide. The prepared gemini polyhydroxy fatty acid amide was suitable for use in dishwashing, detergents and laundry detergents (including fabric softening detergents).“<sup>[50]</sup>
- Herstellung neuartiger Gemini-Tenside:* „The title surfactants, useful as wetting agents, oil-in-water emulsifiers and thickeners, are available through condensation of alk(en)-yl oligoglucosides with bisepoxides.“<sup>[51]</sup>
- Amphotere Tenside mit mehreren hydrophoben und hydrophilen Gruppen:* „The title amphoteric gemini surfactants, mild and environmentally benign, ... are prepared.“<sup>[52]</sup>
- Nichtionische Gemini-Tenside und ihre Mischungen:* „The title surfactants are extremely effective emulsifiers for oil-in-water emulsions that provide improved detergency at even low concentration levels.“<sup>[53]</sup>

Nach dieser kurzen Unterbrechung wollen wir uns wieder der Frage der Oberflächenaktivität zuwenden. Eine beliebte Größe, mit der sich die Oberflächenspannung angeben lässt, ist der  $c_{20}$ -Wert, der die Tensidkonzentration angibt, durch die die Oberflächenspannung um  $20 \text{ mN m}^{-1}$  herabgesetzt wird.<sup>[54]</sup> Die  $c_{20}$ -Werte spiegeln die Neigung eines Tensids zur Adsorption an der Luft/Wasser-Grenzfläche wider. In Schema 9 sind die  $c_{20}$ -Werte für ein anionisches Gemini-Tensid und sein einkettiges Analogon angegeben.<sup>[6]</sup> Es wird

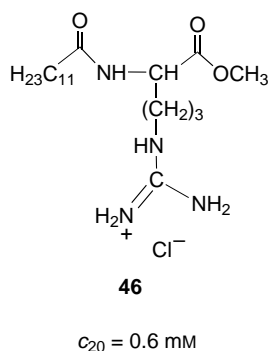
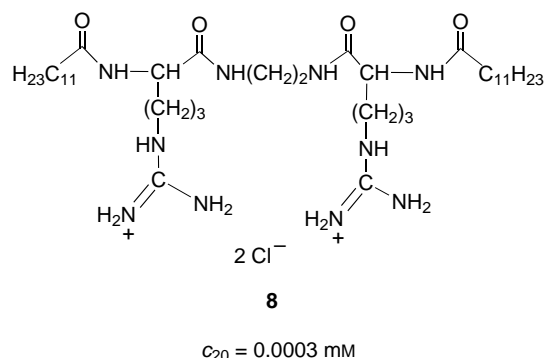


Schema 9. Die  $c_{20}$ -Werte eines anionischen Gemini-Tensids und seines einkettigen Analogons.

deutlich, dass das Gemini-Tensid eine um drei Größenordnungen höhere Oberflächenaktivität aufweist. Schema 10 zeigt, dass auch zwischen einem kationischen Gemini-Tensid und einem herkömmlichen Tensid ein erheblicher Unterschied hinsichtlich der Oberflächenaktivität besteht.<sup>[10, 35]</sup> Ein drittes Beispiel für die Überlegenheit eines Gemini-Tensids über ein gewöhnliches Tensid ist in Schema 11 wiedergegeben.<sup>[14]</sup>



Schema 10. Die  $c_{20}$ -Werte eines kationischen Gemini-Tensids und eines konventionellen Tensids.



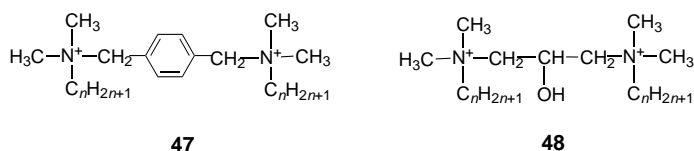
Schema 11. Vergleich der  $c_{20}$ -Werte, der die Überlegenheit eines Gemini-Tensids gegenüber einem gewöhnlichen Tensid zeigt.

Warum weisen Gemini-Tenside so eine starke Neigung auf, an der Luft/Wasser-Grenzfläche zu adsorbieren? Rosen hat diesen Effekt über eine Störung der Wasserstruktur durch die hydrophoben Gruppen begründet.<sup>[3]</sup> Dementsprechend wirken zwei hydrophobe Gruppen in einem Molekül stärker störend als einzelne Ketten (die hydrophilen Gruppen haben wenig Einfluss auf die Veränderung der Wasserstruktur), so dass die Wanderung zur Luft/Wasser-Grenzfläche oder in eine Micelle gefördert wird. Aus unserer Sicht überwiegen die durch Ausrichtung an der Grenzfläche hervorgerufene Effekte wahrscheinlich jede selektive Veränderung der Wasserstruktur. Es gibt in der Tat einen Nachweis dafür, dass Gemini-Tenside stärker zusammenhängende Grenzflächenfilme bilden. Dieser Beweis basiert auf der Fläche, die von einem an einer mit Tensid gesättigten Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbierten Tensidmolekül eingenommen wird. Diese Fläche pro Molekül kann aus Oberflächenspannungswerten und der Gibbs-Adsorptionsgleichung ermittelt werden.<sup>[31]</sup> Eine kleine Querschnittsfläche des Tensids weist auf eine dichte Packung an der Grenzfläche und eine effiziente

Herabsetzung der Oberflächenspannung hin. Es konnte gezeigt werden, dass ein an der Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbiertes Gemini-Tensid mit zwei Sulfonatgruppen eine Fläche pro Kette von nur 26 Å<sup>2</sup> aufweist, während für ein entsprechendes einkettiges Sulfonat die Fläche pro Kette 43 Å<sup>2</sup> betrug.<sup>[55]</sup> Eine vorteilhafte Packung wurde auch bei bisquartären Ammonium-Gemini-Tensiden nachgewiesen.<sup>[13]</sup> Offensichtlich zwingt der Gemini-Tensid-Spacer das Paar ionischer Gruppen dazu, eine platzsparendere Anordnung einzunehmen als dies bei zwei einfachen Tensidmolekülen der Fall wäre. Die intermolekularen Abstände zwischen den einzelnen Gemini-Tensid-Molekülen sollten dagegen nicht stark von der Norm abweichen.

Wir wollen noch auf eine sehr spezielle, aber dennoch nützliche Größe, den „maximalen Blasendruck“ (maximum bubble pressure) hinweisen, anhand dessen die dynamische Oberflächenspannung, d.h. die Veränderung der Oberflächenspannung mit der Zeit, verfolgt werden kann.<sup>[56]</sup> (Die Adsorption von Gemini-Tensiden an der Luft/Wasser-Grenzfläche kann bisweilen ein langsamer Prozess sein.<sup>[2]</sup>) Kurz gesagt, die Messung wird so durchgeführt, dass man Stickstoff unter bekannten Drücken durch eine Kapillare in eine Tensidlösung leitet, so dass sich Schaumblasen bilden. Der Druck wird in die Oberflächenspannung umgerechnet, indem man reine Lösungen bekannter Oberflächenspannung zur Kalibrierung verwendet. Da die Werte innerhalb von 10 msec erhalten werden können, lassen sich sehr schnelle Prozesse an der N<sub>2</sub>/Wasser-Grenzfläche beobachten. Typischerweise werden die Diagramme, die durch Auftragung der dynamischen Oberflächenspannung gegen die Zeit erhalten werden, in vier Abschnitte unterteilt: a) in einen Induktionsbereich mit wenigen Veränderungen, b) in einen Abschnitt, in dem die Oberflächenspannung stark abnimmt, c) in einen Meso-Gleichgewichts- und d) in einen Gleichgewichtsbereich.

Zwei Gemini-Tenside, eines mit einem starren, hydrophoben Spacer und eines mit einem flexiblen, hydrophileren Spacer (**47** bzw. **48**), wurden mit der Methode des maximalen



Blasendrucks untersucht.<sup>[57]</sup> Bei allen Verbindungen zeigte sich, dass die Grenzfläche am Ende der Induktionsperiode, kurz bevor die Oberflächenspannung stark abfiel, zu zwei Dritteln bedeckt war. Mit anderen Worten, es muss eine beträchtliche Oberflächenbedeckung vorhanden sein, bevor ein Effekt auf die Oberflächenspannung sichtbar wird. Die benötigte Zeit, um diese Region des steilen Abfalls der Oberflächenspannung zu erreichen, hängt stark von der Kettenlänge ab. In der Reihe der aromatischen Gemini-Tenside haben beispielsweise die Verbindungen mit C<sub>10</sub>- und C<sub>16</sub>-Ketten Induktionsperioden von 0.2 bzw. 10 s. Es ist einleuchtend, dass lange Ketten die diffusionskontrollierte Organisation zu Grenzflächenfilmen behindern. Die Induktionsperioden sind bei Gemini-Tensiden mit einem starren

Spacer kürzer als bei Gemini-Tensiden ähnlicher Größe mit einem flexiblen Spacer. Dieser Befund ist überraschend, denn rein intuitiv würde man vermuten, dass flexible Gemini-Tenside eine größere Diffusionsbereitschaft und demzufolge kürzere Adsorptionszeiten aufweisen. Möglicherweise begünstigen flexible Spacer aus welchen Gründen auch immer die Bildung sperriger, linearer Aggregate durch Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffketten. Viskositätsmessungen stützen diese Vermutung.<sup>[57]</sup>

## 8. Solubilisierung

Viele organische Verbindungen, die an sich in Wasser unlöslich oder nur wenig löslich sind, lösen sich besser in Gegenwart micellarer Tenside. Diesen Prozess (bei dem thermodynamisch stabile und isotrope Lösungen entstehen) bezeichnet man als „Solubilisierung“. Die Solubilisierung verdient Beachtung wegen ihrer beträchtlichen technologischen Bedeutung (der Waschvorgang und die Rückgewinnung von Tertiäröl sind nur zwei Beispiele für solubilisierungsabhängige Prozesse). Es überrascht kaum, dass die Pioniere der Tensidchemie großes Interesse an der Solubilisierung zeigten. So fanden McBain und Richards, dass Kaliumlaurat-Micellen pro Mol Seife 0.23 Mol Cyclohexan solubilisieren,<sup>[58]</sup> und Klevens berichtete, dass Natriumdodecylsulfat 0.87 Mol *n*-Heptanol pro Mol Tensid solubilisiert.<sup>[59]</sup>

Einige Aspekte der Solubilisierung, die erforderlich sind, um dem Leser ein Gefühl für dieses Thema zu geben, sind im Folgenden zusammengestellt:

- a) Die Position einer solubilisierten Verbindung („Additiv“ genannt) innerhalb der Micellen hängt von ihrer Struktur ab. Gesättigte Kohlenwasserstoffe siedeln sich im Zentrum der Micelle an, doch bereits eine einzelne funktionelle Gruppe sorgt dafür, dass sich das Additiv in den aus den Kopfgruppen, den ersten Methylengruppen der Kette und Wassermolekülen zusammengesetzten Grenzflächenbereich ansiedelt.<sup>[60]</sup> Selbst unpolare Areneinheiten bevorzugen den Grenzflächenbereich (insbesondere bei kationischen Micellen).
- b) Eine Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette des Tensids erhöht im Allgemeinen die Solubilisierungskraft des Systems.
- c) Verzweigungen in der Tensidkette setzen die Solubilisierungskraft herab.
- d) Bei gegebener Kettenlänge nimmt die Solubilisierungskraft von Micellen mit unterschiedlicher Ladung in der Reihe nichtionisch > kationisch > anionisch ab.<sup>[61]</sup>
- e) Die Einführung einer zweiten ionischen Gruppe am polaren Ende eines Tensids erhöhte in einem Fall die Solubilisierung von *n*-Octanol und setzte die von *n*-Octan herab.<sup>[51]</sup> Dieser Befund belegt die Komplexität der Situation: Es spielen sich verschiedene Wechselwirkungen in einer Molekülanordnung ab, deren variable Struktur durch eine Vielzahl von Parametern – einschließlich der Gegenwart des Additivs – beeinflusst wird.

Die Solubilisierung durch Gemini-Tensid-Micellen ist bisher nicht im Detail untersucht worden. Die einzige, uns bekannte Ausnahme ist die Bestimmung der Löslichkeit von

Toluol und *n*-Hexan in wässrigen Lösungen kationischer Gemini-Tenside.<sup>[30]</sup> Bei diesen Versuchen wurden 3 mL des Kohlenwasserstoffs mit 30 mL einer wässrigen Lösung des Tensids mehrere Stunden geschüttelt, bis das Reaktionsgemisch klar war. Der Kohlenwasserstoffgehalt der wässrigen Phase diente als Maß für die Solubilisierungskraft des Tensids. Man fand – den Autor zitierend – heraus, dass „the propensity of gemini micelles for oil solubilization is significantly better than of conventional surfactants; this is true on a molar basis as well as a weight basis.“<sup>[30]</sup> Mit 12-2-12 wurde beispielsweise ein [Toluol]/[Tensid]-Verhältnis von 3.8 erhalten, mit Cetyltrimethylammoniumbromid dagegen eines von 0.78. Die Gemini-Tenside solubilisieren Toluol deutlich besser als *n*-Hexan (wir vermuten wegen der Ion/Dipol-Wechselwirkungen<sup>[62]</sup>). So wurden für 10-2-10 und 12-2-12 [*n*-Hexan]/[Tensid]-Verhältnisse von nur 0.29 bzw. 0.99 bestimmt. (Unerklärlicherweise ist der Wert für *n*-Hexan mit 14-2-14 mindestens 10-mal größer als der mit Cetyltrimethylammoniumbromid.) Es wird vermutet, dass die erhöhte Solubilisierungskraft der Gemini-Tenside mit der in Abschnitt 6 erörterten, röhrenartigen Form ihrer Aggregate zusammenhängt. In jedem Fall sind die Ergebnisse der Solubilisierungsversuche ein gutes Vorzeichen für zukünftige Anwendungen der Gemini-Tenside. Drei nützliche, bereits veröffentlichte Anwendungsbeispiele werden im Folgenden beschrieben.

Gemini-Tenside mit einem hydroxylierten Spacer (1,3-Bis(dodecyl-*N,N*-dimethylammonium)-2-propanoldichlorid **4** (Schema 1) und sein C<sub>14</sub>-Analogon) wurden verwendet, um alle Mitglieder einer Familie aus 17 Mutterkorn-Alkaloiden durch elektrokinetische Kapillarchromatographie an Micellen zu trennen.<sup>[63]</sup> Die Trennung erfolgte in weniger als 8 min unter Verwendung von 20–40 mM Tensid in 50 mM Phosphatpuffer bei pH 3.0 und 20 °C. Mit entsprechenden einkettigen Tensiden (z. B. Cetyltrimethylammoniumbromid) konnte keine vollständige Trennung aller Komponenten des komplexen Gemisches erzielt werden. Der genaue Mechanismus der Unterscheidung ist noch nicht verstanden.

Styrol kann in Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen zu sphärischen und einigermaßen monodispersen „Latex“-Partikeln (mit einem Durchmesser von 10–100 nm je nach Reaktionsbedingungen) polymerisiert werden. Bevor wir darauf eingehen, welche Rolle Gemini-Tenside in diesem Prozess spielen können, ist es der Mühe wert, den Begriff „Mikroemulsionen“ genauer zu definieren. Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabile, optisch transparente Gemische aus einem Kohlenwasserstoff und Wasser, bei denen winzige Kohlenwasserstoff-Tröpfchen (üblicherweise) mithilfe eines Tensids und eines Cotensids wie *n*-Butanol oder *n*-Hexanol im Wasser dispergiert sind. So kann in Gegenwart einer solchen Tensid/Cotensid-Kombination Hexan zu 10 % oder mehr in Wasser gelöst werden! Es stellt sich jedoch heraus, dass einige Tenside auch ohne ein Cotensid mit Styrol „ternäre kugelförmige Mikroemulsionen“ bilden. Zu diesen Tensiden zählen die *n*-Alkyltrimethylammoniumhalogenide. Polymerisiert man Styrol als „Öltröpfchen“, die nur durch ein kationisches Tensid (herkömmlicher Art oder ein Gemini-Tensid) stabilisiert werden, so lassen sich Komplikationen, die mit einer vierten Komponente einhergehen, vermeiden. Eine

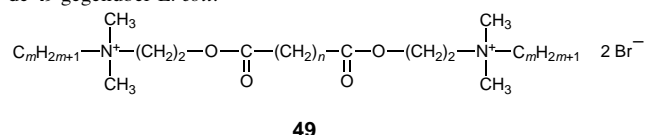
weitere Vereinfachung lässt sich erzielen, indem man für die Polymerisation  $\gamma$ -Strahlung anstelle eines chemischen Initiators einsetzt.<sup>[64]</sup> Gemini-Tenside sind für derartige Systeme besonders interessant, da die Form und die Aggregations-eigenschaften des Tensids und damit auch die Grenzflächenkrümmung durch Veränderung der Spacerlänge auf einfache Weise eingestellt werden können. Die Spacerlänge bereichert das Gebiet der Tensidchemie um einen neuen, einfach zu regulierenden Strukturparameter.

Es zeigte sich, dass Gemini-Tenside bei der Solubilisierung von Styrol in Wasser den konventionellen, einkettigen Tensiden überlegen sind.<sup>[64]</sup> Die 12-*n*-12-Gemini-Tenside ( $n=2, 4, 6, 8, 10, 12$ ) bildeten alle mit Styrol einphasige Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen (wenngleich der Bereich der stabilen Mikroemulsion für  $n=2$  im Phasendiagramm sehr klein ist). Die Größe der Latexpartikel wies eine mäßige Abhängigkeit von der Spacerlänge mit einem Maximum bei  $n=10$  auf. Die Polymerisation (bei 25 °C, einem Tensid/Monomer-Verhältnis von 5 und mit 1,3-Diisopropenylbenzol als Quervernetzer) führte z. B. zu hydrodynamischen Radien von 10 ( $n=2$ ) bis 15 nm ( $n=10$ ). Das massengewichtete Molekulargewicht (bei 25 °C und einem Tensid/Monomer-Gewichtsverhältnis von 2, ohne Quervernetzer) variierte zwischen  $3 \times 10^5$  ( $n=2, 12$ ) und  $1.8 \times 10^6$  ( $n=6$ ). Die Ergebnisse wurden ohne Angabe weiterer Einzelheiten den verschiedenen Grenzflächenkrümmungen, die sich aus den unterschiedlichen Tensidformen ergeben, zugeschrieben. Trotz einiger Unsicherheiten kann diese Arbeit dazu dienen, die Kolloidforscher auf die Möglichkeit der Einstellbarkeit der Eigenschaften von Gemini-Tensiden mit Blick auf praktische Anwendungen aufmerksam zu machen.

Beim Thema praktische Anwendbarkeit sollten die antimikrobiellen Eigenschaften der Gemini-Tenside erwähnt werden. Amphiphile, quartäre Ammoniumsalze, wie Benzyl-dodecyldimethylammoniumbromid (BDDAB) und 2-Ethoxycarbonylpentadecyltrimethylammoniumbromid (EPTAB), sind altbekannte Desinfektionsmittel. Es stellte sich die Frage, ob Gemini-Tenside der allgemeinen Struktur **49** (siehe Tabelle 2) eine ähnliche biologische Wirksamkeit aufweisen.<sup>[65]</sup> In einer erstaunlich umfangreichen Studie wurde die Kettenlänge  $m$  zwischen 6 und 16 und die Spacerlänge  $n$  zwischen 2 und 8 variiert, was in Summe 45 Verbindungen ergab. Für diese Gruppe von Gemini-Tensiden wurden die minimalen Inhibitorkonzentrationen (minimum inhibitory concentrations (MICs), definiert als die niedrigste Konzentration eines antibakteriellen Wirkstoffs, bei der nach 24 h Inkubation bei 37 °C das sichtbare Wachstum gehemmt wird) gegenüber *E.-coli*-Bakterien bestimmt. Die nach Eichung für die einkettigen Verbindungen BDDAB und EPTAB bestimmten MIC-Werte betragen 625 bzw. 78  $\mu\text{M}$ . Es ist klar, dass je niedriger der MIC-Wert, desto besser die antibakterielle Wirkung.

In Tabelle 2 sind ausgewählte MIC-Werte für die Gemini-Tensid-Versuchsreihe aufgelistet.<sup>[65]</sup> Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Verallgemeinerungen ableiten: a) Kurzkettige Verbindungen ( $m=6$ ) sind nicht wirksam. b) Kurze Spacer führen zu niedrigeren MIC-Werten. c) Ein Verlängern der Kette von  $m=12$  auf  $m=16$  Kohlenstoffatome setzt die Aktivität erheblich herab; Selbstassoziationseffekte in den

Tabelle 2. Minimale Inhibitorkonzentrationen (MICs) der Gemini-Tenside **49** gegenüber *E. coli*.



Gemini-Tensid <sup>[a]</sup>		MIC [ $\mu\text{M}$ ]
<i>m</i>	<i>n</i>	
6	2	21 000
12	2	6
16	2	5700
6	4	8100
12	4	25
16	4	2800
6	8	930
12	8	190
16	8	5200

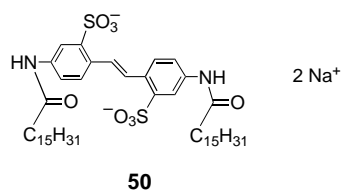
[a]  $m$  = Kettenlänge,  $n$  = Spacerlänge.

Verbindungen mit  $m=16$  schwächen möglicherweise die Wechselwirkungen mit den Bakterienmembranen ab. d) Die höchste Aktivität wird mit  $m=10$  oder 12 erzielt. Das Gemini-Tensid mit  $m=12$  und  $n=2$  ist um zwei bzw. eine Größenordnung wirksamer als die herkömmlichen einkettigen Desinfektionsmittel BDDAB und EPTAB. Die kommerziellen Verbindungen in diesem Maße zu übertreffen, ist bemerkenswert. Damit stellt sich die Frage nach der biologischen Wirksamkeit anderer Klassen von Gemini-Tensiden, nicht nur als Desinfektionsmittel, sondern auch als antivirale Wirkstoffe und Transfektionsmediatoren.

## 9. Gemini-Tensid-Filme

In Abschnitt 7 über Oberflächenaktivität haben wir darauf hingewiesen, dass wasserlösliche Tenside an der Luft/Wasser-Grenzfläche adsorbieren und auf diese Weise die Oberflächenspannung herabsetzen. Wasserunlösliche Amphiphile können sich dagegen auf einer Wasseroberfläche in Form eines Films, der die Dicke von nur einem Molekül besitzt, verteilen (eine „unlösliche Monoschicht“). Mit einem als Filmwaage bezeichneten Gerät kann man eine Monoschicht mit einem beweglichen Schieber zusammendrücken, während gleichzeitig der durch den Film erzeugte Gegendruck gemessen wird. Befindet sich die Filmkomponente beispielsweise in einem „gasähnlichen“ Zustand, so bewirkt das Zusammenschieben des Films nur eine geringe Druckänderung. Sind die Filmmoleküle dagegen dicht zusammengedrängt, steigt der Druck beim weiteren Zusammenschieben des Films steil an. Durch Auftragen des Oberflächendrucks gegen die Filmfläche pro Molekül erhält man Druck-Flächen( $\pi$ -A)-Isothermen, über die beachtliche Informationen über die Ausrichtung und das Packungsverhalten der Moleküle an der Luft/Wasser-Grenzfläche zugänglich sind. Dieses Kapitel ist den monomolekularen Filmen zweier Gemini-Tensid-Systeme gewidmet.

Eines dieser Gemini-Tenside, das Tensid **50**, enthält zwei Sulfonatgruppen, die direkt an einen photoaktiven Stilben-Spacer gebunden sind.<sup>[12]</sup> Die Verbindung kann als stabile



Monoschicht auf der Wasseroberfläche ausgebreitet werden, indem man eine Lösung in Chloroform auf eine reine Wasserphase gibt und das Chloroform verdunsten lässt. Die  $\pi$ -A-Isotherme steigt bei etwa  $140 \text{ \AA}^2$  pro Molekül steil an, was auf eine dichte Packung bei diesem Wert hinweist. Bei weiterer Kompression verzog sich der Film und brach zusammen. Die Fläche von  $140 \text{ \AA}^2$  ist jedoch sehr viel größer als die von den beiden Ketten eingenommene Fläche ( $40 \text{ \AA}^2$ ). Dies zeigt, dass die Stilben-Spacer parallel zur Wasseroberfläche angeordnet sind, die Sulfonatgruppen ins Wasser eintauchen und die hydrophoben Ketten in die Luft ragen. Bei Bestrahlung des Films mit Licht der Wellenlänge  $366 \text{ nm}$  ändert sich die  $\pi$ -A-Isotherme erheblich. Am auffälligsten war, dass sich die Oberfläche bei konstantem Druck stark verkleinerte. Dieser Befund ist in Einklang mit einer *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Isomerisierung des Stilbens, eine Schlussfolgerung, die durch die spektroskopischen Eigenschaften des Films nach dessen Übertragung auf eine Quarzplatte bestätigt wurde. Bestrahlte man die *cis*-Monoschicht bei  $254 \text{ nm}$ , so vergrößerte sich die Oberfläche infolge der Rückbildung des *trans*-Isomers.

Diese effiziente *trans*  $\rightarrow$  *cis*-Umwandlung war verwirrend, denn wie man weiß, ist eine derartige Reaktion in kondensierten Monoschichten, die sich einer weitreichenden, molekularen Umorganisation widersetzen, stark gehemmt. Fluoreszenzmikroskopische Messungen trugen dazu bei, diese ungewöhnlich leichte Isomerisierung zu erklären. Zu diesem Zweck wurde das *trans*-Gemini-Tensid vor dem Aufbringen auf die Wasserphase mit einem Fluoreszenzfarbstoff (2%) gemischt. Beim Zusammenschieben des Films wurden unter dem Fluoreszenzmikroskop dunkle, nichtfluoreszierende Bereiche sichtbar, bei denen es sich um Gebiete aus kristallinem Gemini-Tensid handelte, aus denen der Farbstoff „herausgedrückt“ worden war. Bestrahlte man den Film mit Licht der Wellenlänge  $366 \text{ nm}$ , verschwanden diese Bereiche, und im gesamten Mikroskopfeld zeigte sich eine gleichmäßige Fluoreszenz. Man schloss daraus, dass das zu Anfang gebildete *cis*-Isomer ein flüssiges Medium lieferte, in dem *trans*-Gemini-Tensidmoleküle ausreichend beweglich sind, um weiter zu isomerisieren. Ohne einen derartigen photoinduzierten Fest  $\rightarrow$  flüssig-Übergang wäre eine reversible Photoisomerisierung nur schwer zu erreichen gewesen.

Ein zweiter Artikel, der sich mit Druck/Flächen-Isothermen Gemini-Tensid-artiger Strukturen befasst, beginnt mit folgendem Satz: „Because almost all the surfactants in general use consist simply of one hydrophobic alkyl chain and one hydrophilic headgroup, there are limitations to

modifying or improving the surface-active properties within the range of the above-mentioned structure.“<sup>[66]</sup> Wir stimmen dieser Meinung voll und ganz zu; Gemini-Tenside haben der Tensidchemie eine neue Dimension eröffnet. Die gerade zitierte Veröffentlichung beschäftigt sich mit den Monoschicht-Eigenschaften der Verbindungen **51** ( $R = C_{10}H_{21} - C_{18}H_{37}$ ,  $Y = C_2H_4 - C_6H_{12}$ ). Bei dieser Untersuchung wurden die Hydroxygruppen nicht zu Sulfat- oder anderen ionischen Gruppen derivatisiert, da die Bildung von Monoschichten im wesentlichen wasserunlösliche Verbindungen erfordert. Abbildung 2 zeigt, wie sich Filme mit  $R =$

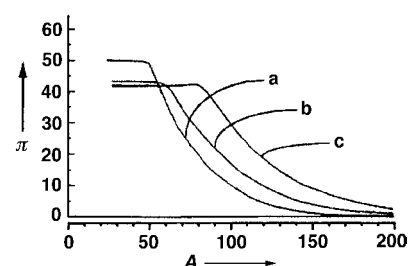
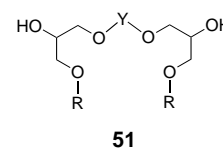


Abbildung 2. Auswirkung der Spacerlänge auf die Druck/Flächen-Isothermen für 10-O-*n*-O-10-Gemini-Tenside mit  $n=2$  (a), 4 (b) und 6 (c). Der Druck  $\pi$  ist in  $\text{mNm}^{-1}$  und die Fläche  $A$  in  $\text{\AA}^2$  pro Molekül angegeben. Aus Lit. [66].

$C_{10}H_{21}$  ausdehnten, wenn der Spacer  $Y$  von  $C_2H_4$  über  $C_4H_8$  auf  $C_6H_{12}$  verlängert wurde (siehe Kurven a–c). Mit wachsender Kettenlänge  $R$  waren die Monoschichten dichter gepackt. Dies wurde z. B. an den „Liftoff“-Flächen deutlich, die als der erste Punkt auf der  $\pi$ -A-Isotherme definiert sind, der einen nachweisbaren Widerstand gegen das Zusammendrücken mit dem beweglichen Schieber erkennen lässt. Die „Liftoff“-Fläche beträgt für  $R = C_{10}H_{21}/Y = C_6H_{12}$   $239$  und für  $R = C_{18}H_{37}/Y = C_6H_{12}$   $138 \text{ \AA}^2$ . Die zweite Verbindung neigt also eher dazu, sich unter Bildung einer kondensierten Monoschicht anzuordnen, der Grund dafür ist zweifelsohne die vorteilhafte Ausrichtung der Ketten. Die als Molekülfläche ohne Druckeinwirkung definierte Grenzfläche (erhältlich durch Extrapolation) weist die gleiche Tendenz auf: Für  $R = C_{10}H_{21}/Y = C_6H_{12}$  und  $R = C_{18}H_{37}/Y = C_6H_{12}$  wurden Grenzflächen von  $174$  bzw.  $130 \text{ \AA}^2$  pro Molekül bestimmt.

Den Filmen aus der obigen Arbeit können lösliche, aus einfachen kationischen 12-*n*-12-Gemini-Tensiden aufgebaute Filme, die experimentell<sup>[31]</sup> und theoretisch<sup>[67]</sup> untersucht worden sind, gegenübergestellt werden. Es zeigt sich, dass die (aus der Oberflächenspannung und der Gibbs-Gleichung bestimmte) Fläche pro Tensidmolekül an der Luft/Wasser-Grenzfläche bei kurzen Spacern zunächst stark ansteigt, dann bei 10–12 Methylengruppen ein Maximum erreicht und mit noch längeren Spacern wieder abnimmt (Abbildung 3).<sup>[31]</sup> Die nichtmonotone Abhängigkeit der Molekülfläche von der Spacerlänge kann theoretisch durch das Zusammenspiel von drei Faktoren erklärt werden: a) Aus einfachen geometrischen Gründen wächst die eingenommene Fläche mit der Spacerlänge; b) oberhalb einer bestimmten Spacerlänge ver-

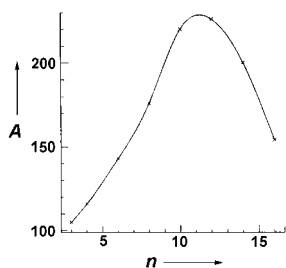


Abbildung 3. Auftragung der Fläche  $A$  [ $\text{\AA}^2$ ] pro Tensidmolekül an der Luft/Wasser-Grenzfläche gegen die Spacerlänge  $n$  in 12- $n$ -12. Aus Lit. [67].

ringern Wechselwirkungen zwischen den Gemini-Tensid-Molekülen die spezifische Fläche, und c) ein Entropieeffekt der flexiblen Spacer verstärkt den zweiten Faktor.<sup>[67]</sup> Unserer Ansicht nach könnten „Haarnadelkrümmungen“ bei genügend langen Spacern zu kleineren als den erwarteten Molekülfächen führen, was den rechten Teil der glockenförmigen Kurve erklären würde. Rechnungen zufolge, lösen sich die Spacer jedoch nicht von der Luft/Wasser-Grenzfläche.<sup>[67]</sup> Sollte dies zutreffen, so müssten unsere Schleifenkonformere auf der Wasseroberfläche liegen. Im Zusammenhang mit Fragen zur Konformation verweisen wir auf entsprechende detaillierte  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Entkopplungsexperimente.<sup>[68]</sup>

## 10. Neue Materialien

Die Einführung von Poren festgelegter Form und Größe in Kieselgel und andere herkömmliche Materialien bietet denen, die an Themen wie formselektiver Katalyse, Molekularsieben, chemischen Sensoren und selektiver Adsorption interessiert sind, große Möglichkeiten.<sup>[69]</sup> Die Herstellung poröser Kieselgele erfuhr vor weniger als zehn Jahren einen großen Aufschwung, als zum ersten Mal kationische Tenside bei der Umsetzung von Silicat-Anionen zu mesoporösen Molekularsieben verwendet wurden.<sup>[70]</sup> Vermutlich kann zwischen den polyanionischen, oligomeren Silicaten und den Tensid-Gegenionen (oft Bromid) ein Ionenaustausch stattfinden. Dadurch wird die intermicellare Abstoßung herabgesetzt, und die entstehenden Aggregate dienen als Templat für die Bildung der Kieselgel-Mesophase. Eines der vielversprechendsten, auf diesem Wege hergestellten Materialien, das als MCM-48 bezeichnet wird, weist eine kubische Struktur auf und ist durch ein dreidimensionales Porensystem gekennzeichnet. Da herkömmliche Alkyltrimethylammonium-Tenside eher zu hexagonalen oder zu Lamellenstrukturen führen als zu hochwertigem MCM-48, begann die Suche nach alternativen Tensiden.<sup>[71]</sup> Es zeigte sich, dass kationische Gemini-Tenside, insbesondere solche mit langen Spacern, wie 16-12-16 und 18-12-18, die Synthese von äußerst hochwertigem MCM-48 mit großer Oberfläche und geringer Bandbreite hinsichtlich der Porengröße begünstigten.<sup>[72, 73]</sup> Um die Dinge in den richtigen Zusammenhang zu bringen, ist es von Vorteil, zunächst eine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von MCM-48 vorzustellen.<sup>[69]</sup>

Das Gemini-Tensid wird in wässriger Base gelöst und dann mit  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  versetzt, wobei das Verhältnis Gemini-Tensid/ $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OEt})_4$  0.06/0.6/150/1 ist. Das Reaktionsge-

misch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mehrere Tage in einem Autoklaven auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Der dabei entstehende weiße Feststoff wird durch Vakuumfiltration abgetrennt, mit frischem Wasser versetzt (20 g Wasser pro g Feststoff) und erneut im Autoklaven auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Im letzten Schritt wird die Feststoffvorstufe an der Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  von Raumtemperatur auf  $550^\circ\text{C}$  erhitzt („calciniert“). Mit diesem Verfahren konnte die Herstellungszeit für hochwertige MCM-Materialien von mehreren Wochen auf wenige Tage verringert werden. Die Herstellung von MCM-48 ist also kinderleicht!<sup>[69]</sup>

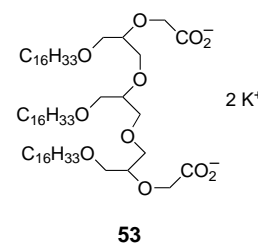
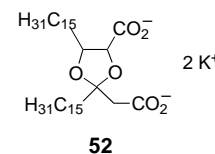
Beide Gemini-Tenside, 18-12-18 und 16-12-16, führen zu ausgezeichnetem MCM-48 mit einer Oberfläche von  $1200\text{--}1600\text{ m}^2/\text{g}$  und Porenvolumina  $> 1.2\text{ mL/g}$ .<sup>[69]</sup> Das erhaltene MCM-48 weist eine geringe Bandbreite hinsichtlich der Porengröße mit Porenradien von 12 und  $13\text{ \AA}$  für 16-2-16 bzw. 18-2-18 auf. Die Spacerlänge des Gemini-Tensids legt fest, welche kristallographische Phase gebildet wird, während die Kettenlänge die durchschnittliche Porengröße bestimmt.  $\text{VO}_x$  ist auf so hergestelltes MCM-48 aufgebracht worden, um die Leistungsfähigkeit des Materials für die heterogene Katalyse zu demonstrieren.<sup>[73]</sup> Gemini-Tenside haben in den Materialwissenschaften eindeutig eine vielversprechende Zukunft.

## 11. Vesikel, Gele und Phasenverhalten

Wir wollen diesen Aufsatz abschließen, indem wir kurz einige Beispiele für Gemini-Tenside anführen, die sich unter Bildung interessanter Strukturen selbstorganisieren.

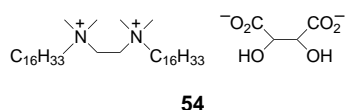
Verbindung **52**, die als „Doppelketten-Doppelkopfgruppen-Tensid“ bezeichnet wurde (eine zwar richtige, aber doch recht längliche Bezeichnung, weshalb wir glücklich sind, dass wir den neuen Begriff des Gemini-Tensids geprägt haben),<sup>[1, 2]</sup> bildet bei Ultraschalleinwirkung in wässriger Base Vesikel.<sup>[74]</sup> Bei pH 9.2 haben die Vesikel hydrodynamische Durchmesser von etwa  $360\text{ \AA}$ . Das dreikettige Gemini-Tensid **53**<sup>[75]</sup> bildet stabile Vesikel, in denen eingeschlossene Gastmoleküle über Monate verbleiben.<sup>[75]</sup> Die Einkapselung ist eine der vielen möglichen, noch kaum genutzten Anwendungen von Gemini-Tensiden.

Die diastereomeren Gemini-Tenside **32** (Schema 6), die zwei Phosphatgruppen enthalten, bilden bei Ultraschalleinwirkung unilamellare Vesikel ( $150\text{--}250$  ( $S,S$ -Isomer),  $500\text{--}1000\text{ \AA}$  ( $R,S$ -Isomer)).<sup>[76]</sup> Setzt man den Vesikeln  $\text{Ca}^{2+}$  zu, so verschmelzen die Vesikel des  $S,S$ -Isomers bemerkenswerterweise, während sich die des  $R,S$ -Isomers teilen. Dieses unterschiedliche Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion die Kopfgröße beim  $S,S$ -Isomer vergrößert und beim  $R,S$ -Isomer verkleinert.



Eine Lösung von 5 Gew.-% 12-2-12 in Wasser ist viskos, was mit dem Vorliegen von wurmartigen Micellen in Einklang ist. Setzt man einer derartigen Lösung *n*-Hexanol zu, so kann es zu einer Micell  $\rightarrow$  Vesikel-Umwandlung kommen.<sup>[77, 78]</sup> Viskositätsmessungen in Verbindung mit Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigen die Einzelheiten des Vorgangs. Demzufolge erhöht sich die Viskosität in Gegenwart kleiner Mengen an *n*-Hexanol, da die kleinen OH-Kopfgruppen des Alkohols die gegebene Micellenkrümmung verringern (d.h., es findet eine Abflachung der Grenzfläche statt) und sich die Micellen dadurch verlängern. Bei höheren *n*-Hexanol-Konzentrationen nimmt die Viskosität dann steil ab; dies wird einer Micellenkrümmung von fast Null zugeschrieben, bei der relativ flache Vesikel und stark verzweigte Micellen begünstigt sind. Bei noch höheren *n*-Hexanol-Konzentrationen nehmen die Vesikel mikroskopisch sichtbare, röhrenartige Formen an, die mehrere Hundert Mikrometer lang sind.

Es wurde berichtet, dass 16-2-16-Gemini-Tenside mit L- und D-Tartrat-Gegenionen (**54**) organische Lösungsmittel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Toluol usw.), die Spuren von Wasser enthalten,



gelieren.<sup>[79]</sup> Bereits 10 mM des Gemini-Tensids genügen, um das Lösungsmittel fest werden zu lassen. Unter dem Transmissionselektronenmikroskop sind lange, verwickelte helicale Fäden zu erkennen (diese sind rechtsgängig bei L-Tartrat- und linksgängig bei D-Tartrat-Gegenionen). In Abbildung 4 ist ein Strukturvorschlag für das Gel gezeigt, aber auch andere Wege zur Verbrückung der Schichten können nicht ausgeschlossen werden. Schichtartige, flüssigkristalline Phasen von über Gegenionen gekoppelten Gemini-Tensiden (counterion-coupled gemini surfactants, kurz „cocogems“) sind als Medium zur Polymerisation von Acrylamid verwendet worden.<sup>[80]</sup> Die Morphologie des auf diese Weise gebildeten Polymergels wird durch die Anisotropie der Tensidanordnung kontrolliert.

Das Phasenverhalten ist eine wichtige Eigenschaft von Tensiden, die sich beim Mischen mit Wasser „lyotrope flüssigkristalline Mesophasen“ und beim Erhitzen „thermotrope flüssigkristalline Mesophasen“ bilden. Abhandlungen zu diesem Thema befassen sich häufig mit charakteristischen Texturen, Phasendiagrammen und Mesophasen wie H<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>,

L<sub>α</sub>, und L<sub>β</sub>. Bevorzugte Methoden zur Erforschung des Phasenverhaltens sind die Polarisationsmikroskopie, die Kalorimetrie, die Röntgenbeugung, die Neutronenstreuung und die Viskositätsmessung. Dieses Thema ist für den allgemein interessierten Leser natürlich zu speziell. Es soll hier der Hinweis genügen, dass Gemini-Tenside ein einzigartiges Phasenverhalten haben und dass interessierte Leser die Literatur zu Rate ziehen können, um mehr über dieses Thema zu erfahren.<sup>[81–84]</sup>

## 12. Schlussbemerkungen

Einen Übersichtsartikel zu schreiben ähnelt sehr dem Anrichten eines Buffets. Es werden viele Gerichte aufgetragen, und der Hungrige kann seine Auswahl treffen oder nicht, er kann die Speisen so zu sich nehmen, wie sie angeboten sind, oder sie durch Gewürze oder Saucen verfeinern, er kann sich ein weiteres Mal bedienen oder der Versuchung widerstehen. Beim Buffet wie beim Übersichtsartikel hat man die Hoffnung, dass die Gäste bzw. Leser mit dem Gebotenen zufrieden sind. Dennoch gibt es einen philosophischen Unterschied zwischen Buffets und Übersichtsartikeln. Bei einem Buffet wird der Gast schon bald gesättigt sein und gehen. Bei einem gut geschriebenen Übersichtsartikel hingegen, könnten zumindest einige Leser auf den Geschmack kommen und sich mit einer Fortführung des Themas beschäftigen, und dies vielleicht sogar über viele Jahre. Diese Arbeiten könnten dann zur Synthese von neuen Gemini-Tensiden führen (dies ist eines unserer besonderen Anliegen), zur Entwicklung neuer Materialien auf der Basis von Gemini-Tensiden, zur Anwendung von Gemini-Tensiden in der Hautpflege und bei der Verabreichung von Wirkstoffen über die Haut, zum Einsatz chiraler Gemini-Tenside bei der chromatographischen Enantiomerentrennung oder zur Herstellung neuer Transfektionswirkstoffe. Es ist in der Tat vorstellbar, dass Gemini-Tenside für Otto Normalverbraucher weitaus nützlicher sind als Verbindungen wie Kronenether oder Fullerene.<sup>[85]</sup>

*Wir danken den National Institutes of Health, dem Army Research Office und der National Science Foundation für die Unterstützung dieser Arbeit.*

Eingegangen am 21. April 1999 [A 339]  
Übersetzt von Dr. Sabine Töteberg-Kaulen, Odenthal

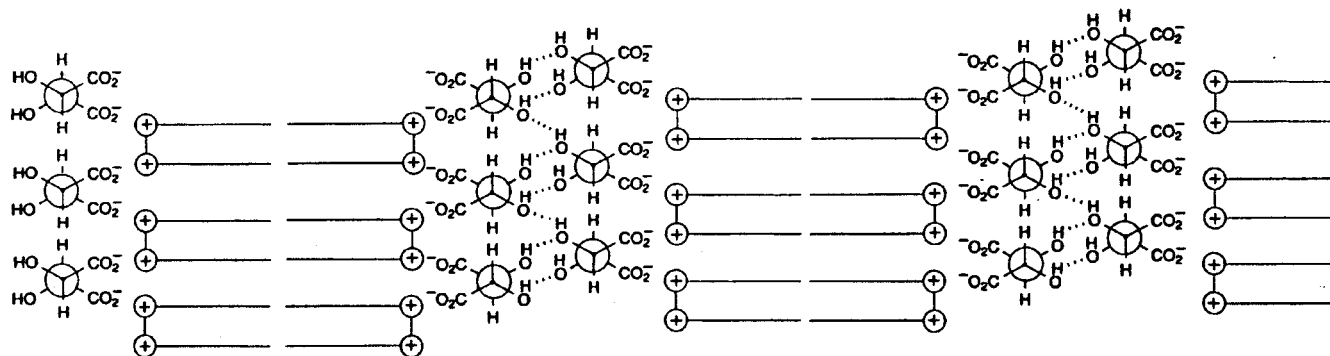


Abbildung 4. Vorgeslagene Struktur der Aggregate eines Gemini-Tensids mit Tartrat-Gegenionen. Aus Lit. [79].

- [1] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451–1452.
- [2] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10083–10090.
- [3] M. J. Rosen, *CHEMTECH* **1993**, *23*, 30–33.
- [4] C. A. Bunton, L. Robinson, J. Schaak, M. F. Stern, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 2346–2350.
- [5] F. Devínský, L. Masárová, I. Lacko, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *105*, 235–239.
- [6] Y.-P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 459–463.
- [7] M. J. Rosen, D. J. Tracy, *J. Surfactants Deterg.* **1998**, *1*, 547–554.
- [8] R. Zana, M. Benroau, R. Rueff, *Langmuir* **1991**, *7*, 1072–1075.
- [9] S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6152–6160.
- [10] T.-S. Kim, T. Kida, Y. Nakatsuji, T. Hirao, I. Ikeda, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 907–911.
- [11] Y.-P. Zhu, A. Masuyama, Y. Kobata, Y. Nakatsuji, M. Okahara, M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *158*, 40–45.
- [12] O. Karthaus, M. Shimomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9174–9175.
- [13] M. Diaz, A. Manresa, A. Pinazo, P. Erra, M. R. Infante, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1871–1876.
- [14] L. Pérez, A. Pinazo, M. J. Rosen, M. R. Infante, *Langmuir* **1998**, *14*, 2307–2315.
- [15] P. Renouf, C. Mioskowski, L. Lebeau, D. Hebrault, J.-R. Desmurs, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1357–1360.
- [16] R. Zana, *Colloids Surf. A* **1997**, *123–124*, 27–35.
- [17] F. M. Menger, V. A. Migulin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] M. J. L. Castro, J. Kovensky, A. F. Cirelli, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3995–3998.
- [19] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem Commun.* **1997**, 2105–2106.
- [20] R. Zana, H. Levy, D. Papoutsi, G. Beinert, *Langmuir* **1995**, *11*, 3694–3698.
- [21] M. J. Rosen, T. Gao, Y. Nakatsuji, A. Masuyama, *Colloids Surf. A* **1994**, *88*, 1–11.
- [22] K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *183*, 539–545.
- [23] Wir haben eine Reihe von dendrimeren Tensiden synthetisiert, die bis zu 20 Kohlenwasserstoffketten aufweisen. F. M. Menger, A. V. Peresypkin, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] F. L. Duivenvoorde, M. C. Feiters, S. J. van der Goost, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir* **1997**, *13*, 3737–3743.
- [25] N. A. J. M. Sommerdijk, T. H. L. Hoeks, M. Synak, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4338–4344.
- [26] Y.-P. Zhu, A. Masuyama, Y. Kirito, M. Okahata, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, *68*, 539–543.
- [27] K. Jennings, I. Marshall, H. Birrell, A. Edwards, N. Haskins, O. Soderman, A. J. Kirby, P. Camilleri, *Chem. Commun.* **1998**, 1951–1952.
- [28] F. M. Menger, R. Zana, B. Lindman, *J. Chem. Ed.* **1998**, *75*, 115.
- [29] L. D. Song, M. J. Rosen, *Langmuir* **1996**, *12*, 1149–1153.
- [30] T. Dam, J. B. F. N. Engberts, J. Karthäuser, S. Karaborni, N. M. van Os, *Colloids Surf. A* **1996**, *118*, 41–49.
- [31] E. Alami, G. Beinert, P. Marie, R. Zana, *Langmuir* **1993**, *9*, 1465–1467.
- [32] J. Zhao, S. D. Christian, B. M. Fung, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7613–7618.
- [33] M. Frindi, B. Michels, H. Levy, R. Zana, *Langmuir* **1994**, *10*, 1140–1145.
- [34] F. Devínský, I. Lacko, F. Bitterová, L. Tomecková, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *114*, 314–322.
- [35] M. J. Rosen, L. Liu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 885–890.
- [36] T.-S. Kim, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Langmuir* **1996**, *12*, 6304–6408.
- [37] Y.-P. Zhu, A. Masuyama, M. Okahara *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 459–463.
- [38] A. L. Underwood, E. W. Anacker, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 128–135.
- [39] R. G. Alargova, I. I. Kochijashky, M. L. Sierra, R. Zana, *Langmuir* **1998**, *14*, 5412–5418.
- [40] H. Hirata, N. Hattori, M. Ishida, H. Okabayashi, M. Frusaka, R. Zana, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17778–17784.
- [41] V. K. Aswal, S. De, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, R. K. Heenan, *Phys. Rev. E* **1998**, *57*, 776–783.
- [42] S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11664–11671.
- [43] F. Reiss-Husson, V. Luzzati, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3504–3511.
- [44] V. K. Aswal, S. De, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, R. K. Heenan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 2965–2967.
- [45] D. Danino, Y. Talmon, R. Zana, *Langmuir* **1995**, *11*, 1448–1456.
- [46] V. Scmitt, F. Schosseler, F. Lequeux, *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 31–36.
- [47] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz, F. Lequeux, *Langmuir* **1997**, *13*, 6407–6412.
- [48] P. K. Maiti, D. Chowdhury, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5126–5133.
- [49] K. Kwetkat (Hüls AG), WO-B 9731890, **1997** [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 249754r].
- [50] J. J. Scheibel, D. S. Conner, Y. C. Fu (Proctor and Gamble Co.), US-A 5534197, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 171553m].
- [51] O. Rhode, H.-C. Rath (Henkel K.G. a.A.), DE-B 19645189, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 323164n].
- [52] D. J. Tracy, R. Li, J. Yang (Rhodia Inc.), US-A 5789371, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 177210b].
- [53] D. J. Tracy, R. Li (Rhône-Poulenc Inc.), WO-B 9823365, **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 55770p].
- [54] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1989**, Kap. 2, 3, 5.
- [55] Y.-P. Zhu, A. Masuyama, T. Nagata, M. Okahara, *Yukagaku* **1991**, *40*, 473–477.
- [56] X. Y. Hua, M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *124*, 652–659.
- [57] M. J. Rosen, L. D. Song, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 261–268.
- [58] J. W. McBain, P. H. Richards, *Ind. Eng. Chem.* **1946**, *38*, 642–646.
- [59] H. B. Klevens, *Chem. Rev.* **1950**, *47*, 1–74.
- [60] D. Myers, *Surfactants Science and Technology*, VCH, New York, **1988**, S. 156–158.
- [61] S. Saito, *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 227–234.
- [62] S. Mecozzi, A. P. West, Jr., D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2307–2308.
- [63] K. Chen, D. C. Locke, T. Maldacker, J.-L. Lin, S. Aawasiripong, U. Schurrath, *J. Chromatogr. A* **1998**, *822*, 281–290.
- [64] M. Dreja, B. Tieke, *Langmuir* **1998**, *14*, 800–807.
- [65] M. Pavlíková, I. Lacko, F. Devínský, D. Mlynářík, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 1213–1228.
- [66] Y. Sumida, A. Masuyama, T. Oki, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, M. Nojima, *Langmuir* **1996**, *12*, 3986–3990.
- [67] H. Diamant, D. Andelman, *Langmuir* **1994**, *10*, 2910–2916.
- [68] N. Hattori, A. Yoshino, H. Okabayashi, C. J. O’Conner, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8965–8973.
- [69] P. Van Der Voort, M. Mathieu, F. Mees, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8847–8851.
- [70] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- [71] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- [72] S. Manne, T. E. Schäffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Askay, *Langmuir* **1997**, *13*, 6382–6387.
- [73] P. Van Der Voort, M. Morey, G. D. Stucky, M. Mathieu, E. F. Vansant, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 585–590.
- [74] D. J. Jaeger, E. L. G. Brown, *Langmuir* **1996**, *12*, 1976–1980.
- [75] Y. Sumida, A. Masuyama, H. Maekawa, M. Takasu, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, M. Nojima, *Chem. Commun.* **1998**, 2385–2386.
- [76] N. A. J. M. Sommerdijk, T. H. L. Hoeks, M. Synak, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4338–4344.
- [77] R. Oda, L. Bourdieu, M. Schmutz, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5913–5916.
- [78] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem. Commun.* **1997**, 2105–2106.
- [79] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2835–2838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2689–2691.
- [80] M. Antonietti, C. Göltner, H.-P. Hentze, *Langmuir* **1998**, *14*, 2670–2676.
- [81] K. M. Layn, P. G. Debenedetti, R. K. Prud’homme, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5651–5658.



- [82] E. Buhler, E. Mendes, P. Boltenhagen, J. P. Munch, R. Zana, S. J. Candau, *Langmuir* **1997**, *13*, 3096–3102.
- [83] S. Fuller, N. N. Shinde, G. J. T. Tiddy, *Langmuir* **1996**, *12*, 1117–1123.
- [84] M. Dreja, S. Gramberg, B. Tieke, *Chem. Commun.* **1998**, 1371–1372.
- [85] Neuere Arbeiten unserer Gruppe über Gemini-Amphiphile, die in der vorliegenden Übersicht nicht erwähnt sind: F. M. Menger, V. A. Migulin, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8916–8921; A. V. Peresykin, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1347–1350; F. M. Menger, J. S. Keiper, V. Azov, *Langmuir* **2000**, *16*, 2062–2067.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++



*“It is a long time since I have read one issue of a journal [...] which has so much of interest...”*

...to process R&D chemists and engineers as issue No. 23 in Vol. 36 of *Angewandte Chemie*.

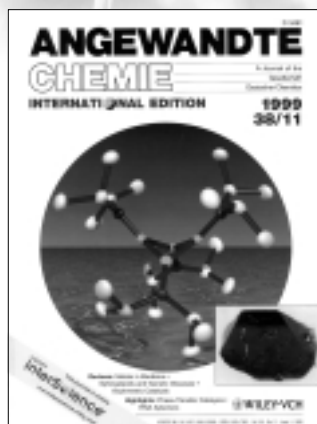
Trevor Laird, Editor of *Organic Process Research & Development*  
[*Org. Process Res. Dev.* 1998, *2*, 64]

The Highlights in *Angewandte* provide concise evaluations of the most important current trends in chemical research.

Have your own Highlights every two weeks. Subscribe to *Angewandte* with the Order Form on the last page of this issue.

The most cited Highlights in 1998 are:

- A.E. Rowan, R.J.M. Nolte: Helical Molecular Programming
- N. Krause: Copper-Catalyzed Enantioselective Michael Additions: Recent Progress with New Phosphorus Ligands
- O. Geis, H.-G. Schmalz: New Developments in the Pauson - Khand Reaction
- J.E. Cosgriff, G.B. Deacon: Another Surprise from Pyrazolate Ligands
- C. Schneider: New Polyol Syntheses
- A.P. Davis: Tilting at Windmills? The Second Law Survives
- J.O. Metzger: Solvent-Free Organic Syntheses
- H. Frey: From Random Coil to Extended Nanocylinder: Dendrimer Fragments Shape Polymer Chains
- J.D. Smith: Phosphanides of the Heavier Alkali Metals
- D. Wolf: High Yields of Methanol from Methane by C-H Bond Activation at Low Temperatures
- P. Luger: Large Molecules from the Virtual Bakery - Filling a Gap in Structure Research
- V. Fehring, R. Selke: Highly Enantioselective Complex-Catalyzed Reduction of Ketones - Now with Purely Aliphatic Derivations Too



WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany  
Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348  
e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

 **WILEY-VCH**