

Micellbildung oder Bildung eines Cyclodextrin-Tensid-Komplexes**

Ana B. Dorrego, Luis García-Río,* Pablo Hervés,
José R. Leis, Juan C. Mejuto und Jorge Pérez-Juste

Gibt man zu einer Tensidlösung ein Cyclodextrin (CD), lässt sich eine beträchtliche Änderung der physikalischen Eigenschaften beobachten – die Oberflächenspannung der Tensid-haltigen Lösung nimmt gewöhnlich zu.^[1] Übersteigt die CD-Konzentration die des Tensids erheblich, nähert sich die Oberflächenspannung der von reinem Wasser, was darauf hindeutet, dass weder Cyclodextrin-Tensid-Komplexe noch Cyclodextine selbst oberflächenaktiv sind. Auch andere Eigenschaften wie der Trübungspunkt, die molare Leitfähigkeit, die Natriumionen-Aktivität, das Verhalten bei Ultraschall, das spektrale Verhalten und die Hydrophobie werden durch CDs modifiziert. Bis jetzt ging man gewöhnlich davon aus, dass Cyclodextine die Tensidmonomere so komplexieren, dass die Micellbildung erst dann beginnt, wenn alles Cyclodextrin durch Tensidmonomere belegt ist. Die Stärke der Wechselwirkungen zwischen CD und Alkylkette nimmt bei den üblichen wasserlöslichen ionischen Tensiden mit der Länge der Alkylkette zu.^[2] Der große Hohlraumdurchmesser von β -Cyclodextrin erlaubt es der Alkylkette, sich im Hohlraum zusammenzuknäueln.^[3]

Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten für die Wechselwirkung zwischen Tensiden und CDs nutzte man bisher beispielsweise die Leitfähigkeit, Leitfähigkeitsmessungen mit Stopped-Flow-Technik, die Schallgeschwindigkeit, die Fluoreszenz, Tensid-selektive Elektroden und die Oberflächenspannung. Man findet allerdings eine erstaunlich breite Streuung der gemessenen Assoziationskonstanten und große Unterschiede in der Art der Assoziation. So werden für den 1:1-Komplex aus Natriumdodecylsulfat (SDS) und β -CD K_1 -Werte von 300, 356, 1380–7230, 3630, 6600, 8360, 21 000 und 25 600 M⁻¹ angegeben.^[4] Für die Wechselwirkung zwischen SDS und α -CD bestimmten manche nur die Bildungskonstante des 1:1-Komplexes (K_1), andere hingegen die Bildungskonstanten K_1 und K_2 des 1:1- bzw. 1:2-Komplexes oder deren Produkt $K_1 K_2$. Ähnlich verhält es sich im Fall kationischer Tenside.

Wir entwickelten in den letzten Jahren ein Kinetikmodell auf der Grundlage des Formalismus der micellaren Pseudophase, um den Einfluss von β -CD auf Micellsysteme zu untersuchen. Dieses Modell ließ sich mit Erfolg auf durch β -

CD katalysierte^[5, 6] und auf durch β -CD nicht katalysierte Reaktionen anwenden.^[7] In beiden Fällen konnten wir eine beträchtliche Menge an unkomplexiertem β -CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem nachweisen und feststellen, dass es keine Wechselwirkung zwischen β -CD und den fertigen Micellen gab. Wir beschreiben nun die Ergebnisse einer Untersuchung der basischen Hydrolyse von *m*-Nitrophenylacetat (*m*-NPA) in Mischungen aus β -CD und Micellen aus Dodecyltrimethylammoniumbromid (LTABr), Trimethyltetradecylammoniumbromid (TTABr) und Trimethyloctadecylammoniumchlorid (OTACl). Wider Erwarten^[8] nimmt die Konzentration an unkomplexiertem β -CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem mit der Länge der Alkylkette des Tensids zu. Die wichtigsten Folgerungen aus diesem Befund sind von entscheidender Bedeutung für den Einsatz von CDs zum Transport hydrophober Substanzen^[1] und für die Bestimmung der Stöchiometrie von CD-Tensid-Komplexen.

Die Synthese von *m*-NPA und dessen basische Hydrolyse in Mischungen aus Micellen und β -CD wurden kürzlich beschrieben.^[5] In Abbildung 1 ist die Geschwindigkeitskonstante pseudoerster Ordnung der basischen Hydrolyse von *m*-NPA (k_{obs}) in Abhängigkeit von der Konzentration des

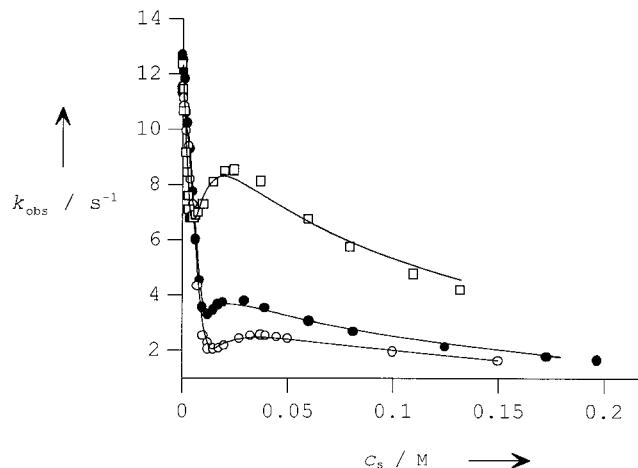


Abbildung 1. Einfluss der Tensidkonzentration c_S auf k_{obs} bei der basischen Hydrolyse von *m*-NPA in Gegenwart von β -CD ($c_{\text{CD}} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$). ○ LTABr- β -CD, ● TTABr- β -CD, □ OTACl- β -CD. $c_{\text{OH}^-} = 0.175 \text{ M}$, $T = 25^\circ \text{C}$. Die Kurven stammen aus der Anpassung von Gleichung (1) an die experimentellen Daten (siehe Tabelle 1).

Tensids wiedergegeben. Die experimentellen Bedingungen wurden dabei so gewählt, dass man den Einfluss der Tensidkonzentration auf k_{obs} bei konstanter β -CD-Gesamtkonzentration verfolgen konnte. Die Tensidkonzentration im Minimum der c_S - k_{obs} -Kurve wird als Beginn der Micellbildung angenommen und entspricht der kritischen Micellbildungskonzentration (cmc_{app}).^[9] Die inhibierende Wirkung des zugegebenen Tensids unterhalb der Konzentration, bei der die Micellbildung beginnt, wird der Komplexierung des Tensidmonomers durch β -CD und dem Freisetzen von *m*-NPA in die wässrige Phase zugeschrieben. Dadurch verringert sich die Konzentration an β -CD-*m*-NPA-Komplexen, so dass k_{obs} kleiner wird. Das Verhalten von k_{obs} nach der Micellbildung ist typisch für micellar katalysierte Reaktionen.^[10]

[*] Dr. L. García-Río, A. B. Dorrego, Prof. J. R. Leis
Departamento de Química Física, Facultad de Química
Universidad de Santiago
15706 Santiago (Spanien)
Fax: (+34) 981-595-012
E-mail: qflgr3cn@usc.es

Dr. P. Hervés, Dr. J. C. Mejuto, Dr. J. Pérez-Juste
Departamento de Química Física y Química Orgánica
Facultad de Ciencias, Universidad de Vigo
Vigo (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Enseñanza Superior in Spanien (Projekt PB96-0954) und der Xunta de Galicia (Projekt PGIDT99 PXI30104B) gefördert. J. P.-J. dankt dem Ministerio de Educación y Cultura für ein F.P.U.-Stipendium.

Eine genauere Analyse ergab, dass sich der cmc_{app} -Wert^[9] bei wachsender Alkylkette zu niedrigeren Werten verschiebt (Abbildung 1): für LTABr $\text{cmc}_{\text{app}} = 1.25 \times 10^{-2}$, für TTABr 1.00×10^{-2} und für OTACl $4.50 \times 10^{-3} \text{ M}$, bei jeweils konstanter β -CD-Konzentration (siehe Tabelle 1). Die Tatsache, dass cmc_{app} abnimmt und insbesondere dass seine Werte kleiner sind als $c_{\beta\text{-CD,tot}}$, wird normalerweise der Bildung von 1:2-Komplexen zwischen Tensid und CD zugeschrieben.

Tabelle 1. Ergebnisse der Anpassung von Gleichung (1) an die experimentellen Daten der alkalischen Hydrolyse von *m*-NPA in Mischungen aus Micellen und β -CD.^[a]

Tensid	$c_{\beta\text{-CD,tot}}$ [M]	cmc_{app} [M]	$c_{\beta\text{-CD,f}}$ [M]	cmc_{real} [M]	K_s^m [M ⁻¹]	k_m [s ⁻¹]
LTABr	–	–	–	1.00×10^{-2}	25 ± 3	12.9 ± 0.4
	1.00×10^{-2}	1.50×10^{-2}	2.34×10^{-4}	5.23×10^{-3}	29 ± 3	13.6 ± 0.2
TTABr	–	–	–	1.20×10^{-3}	63 ± 4	10.0 ± 0.2
	1.03×10^{-2}	1.00×10^{-2}	1.06×10^{-3}	7.60×10^{-4}	44 ± 4	18.6 ± 0.3
OTACl	–	–	–	5.00×10^{-4}	130 ± 10	16.1 ± 0.5
	1.00×10^{-2}	5.50×10^{-3}	3.35×10^{-3}	–	73 ± 9	25.3 ± 0.5

[a] Für Details siehe den Text. Bei jedem Datensatz steht die erste Zeile für das einfache Micellsystem und die zweite für die Mischung aus Micellen und β -CD.

Bisher ging man üblicherweise davon aus, dass Micellbildung in CD-Tensid-Mischungen erst dann eintritt, wenn das Cyclodextrin vollständig komplexiert ist. Darum ist die Konzentration des Tensids an diesem Punkt $\text{cmc}_{\text{app}} = c_{\text{CD,tot}} + c_{\text{Tensidmonomer}}$. Für Tenside mit langen Alkylketten gilt, dass die Konzentration an Tensidmonomer im Gleichgewicht mit dem micellaren System sehr klein ist. Wenn man daher Versuche mit einem hohen $c_{\text{CD,tot}}$ -Wert ausführt, kann man die Beziehung $\text{cmc}_{\text{app}} = c_{\text{CD,tot}}$ beobachten. Zugleich würde die Annahme, dass die Komplexierungskapazität von CD abgesättigt ist, ehe die Micellbildung beginnt, bedeuten $c_{\text{CD,tot}} \approx c_{\text{CD-Tensid}}$. Folglich lieferte der Quotient $c_{\text{CD,tot}}/\text{cmc}_{\text{app}}$ die Stöchiometrie des CD-Tensid-Komplexes. Im Folgenden werden wir zeigen, dass man diese herkömmliche Vorstellung verwerfen sollte und dass sich das Minimum der Kurve k_{obs} gegen c_s mit länger werdender Alkylkette des Tensids zu größeren k_{obs} -Werten verschiebt.

Zur Interpretation des experimentell beobachteten Verhaltens nutzten wir unser Kinetikmodell auf der Grundlage des Formalismus der micellaren Pseudophase (Schema 1) mit drei Parallelreaktionen: 1. Reaktion des freien Substrats mit OH^- im wässrigen Medium; 2. katalysierte Reaktion des

durch CD komplexierten Substrats; 3. Reaktion des Substrats mit OH^- in der Stern-Schicht der Micellen.

Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (1) für k_{obs} basiert auf Schema 1; dabei ist k_w die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Substrats in Wasser, k_{CD} die für die Reaktion

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w c_{\text{OH}^-} + (k_m K_s^m - k_w) m_{\text{OH}} c_{\text{Dn}} + k_{\text{CD}} K_s^{\text{CD}} c_{\beta\text{-CD,f}}}{1 + K_s^m c_{\text{Dn}} + K_s^{\text{CD}} c_{\beta\text{-CD,f}}} \quad (1)$$

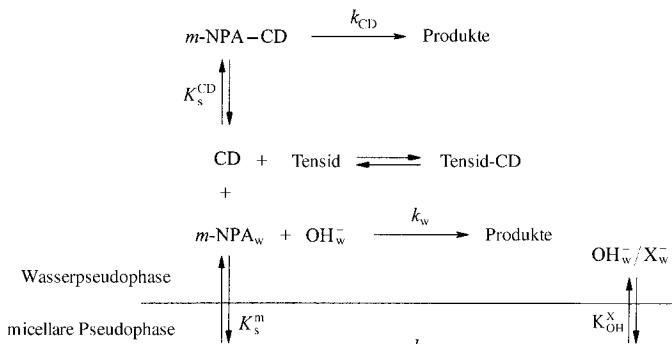
im Substrat-CD-Komplex und k_m die für die Reaktion in der Stern-Schicht. K_s^m und K_s^{CD} sind die Substrat-Micell- bzw. Substrat-Cyclodextrin-Bindungskonstanten, m_{OH} ist die Konzentrationen an OH^- in der Grenzschicht und c_{Dn} die Konzentration des in Micellen vorliegenden Tensids. Die Berechnung von c_{Dn} und m_{OH} wurde kürzlich ausführlich für Systeme aus β -CD und Micellen beschrieben.^[5, 6]

Um Gleichung (1) nutzen zu können, muss man die Konzentration an unkomplexiertem β -CD ($c_{\beta\text{-CD,f}}$) für jede Tensidkonzentration kennen. Die Bestimmung dieser Konzentration ist wegen der großen Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildung zwischen verschiedenen Tensiden und β -CD schwierig. In früheren Untersuchungen erhielten wir $c_{\beta\text{-CD,f}}$ aus einer Simulation unter der Annahme, dass der β -CD-Tensid-Komplex ein 1:1-Komplex ist. Die bislang veröffentlichten cmc_{app} -Werte deuteten auf die Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen hin, was für die Simulation die Berücksichtigung zweier Komplexbildungskonstanten erfordert hätte, deren Werte nicht unabhängig voneinander sein sollten. Daher berechneten wir $c_{\beta\text{-CD,f}}$ mit k_{obs} -Werten für Tensidkonzentrationen, die kleiner als cmc_{app} waren. Die experimentellen k_{obs} -Werte aus einer Untersuchung des Einflusses der β -CD-Konzentration auf k_{obs} bei der basischen Hydrolyse von *m*-NPA in Abwesenheit von Tensiden führen zu einem kinetischen Sättigungsverhalten [Gl. (2)]. Diese Gleichung lässt sich umformen zu Gleichung (3), damit man $c_{\beta\text{-CD,f}}$ -Werte aus Experimenten in Gegenwart eines Tensids bestimmen kann, wobei die aus früheren Studien bekannten Werte $k_w = (9.0 \pm 0.1) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{CD}} = (31 \pm 2) \text{ s}^{-1}$ und $K_s^{\text{CD}} = (54 \pm 5) \text{ M}^{-1}$ eingesetzt werden.^[5]

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w c_{\text{OH}^-} + k_{\text{CD}} K_s^{\text{CD}} c_{\beta\text{-CD,f}}}{1 + K_s^{\text{CD}} c_{\beta\text{-CD,f}}} \quad (2)$$

$$c_{\beta\text{-CD,f}} = \frac{k_w c_{\text{OH}^-} - k_{\text{obs}}}{k_{\text{obs}} K_s^{\text{CD}} - k_{\text{CD}} K_s^{\text{CD}}} \quad (3)$$

Im Vergleich zu früher angewendeten Methoden hat diese Methode zur Berechnung von $c_{\beta\text{-CD,f}}$ den Vorteil, dass die Stöchiometrie des CD-Tensid-Komplexes nicht im Voraus festgelegt ist. Das hier entwickelte Kinetikmodell berücksichtigt, dass $c_{\beta\text{-CD,f}}$ konstant bleibt, sobald sich die Micellen gebildet haben, und dass es keinerlei Wechselwirkung zwischen β -CD und dem fertigen Micellsystem gibt.^[5, 6] Die Kurven in Abbildung 1 entsprechen der Anpassung von Gleichung (1) an die experimentellen k_{obs} -Werte. Tabelle 1 zeigt die Werte für k_m und K_s^m in einfachen Micellsystemen und in Mischungen aus Micellen und β -CD; daneben sind



Schema 1. Der für das Kinetikmodell verwendete Formalismus der micellaren Pseudophase.

auch die $c_{\beta\text{-CD},f}$ -Werte am Beginn der Micellbildung gezeigt.

Der Wert von $c_{\beta\text{-CD},f}$ am Beginn der Micellbildung nimmt mit wachsender Alkylkettenlänge des Tensids zu. Diese Zunahme ist der Grund, warum die k_{obs} -Werte im Minimum der Kurven k_{obs} gegen c_s mit wachsender Kettenlänge zunehmen. Naheliegender wäre, dass die Konzentration an unkomplexiertem β -CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem abnimmt, wenn die Alkylkettenlänge des Tensids zunimmt, da damit dessen Hydrophobie wächst. Es ist allerdings nötig, dass man das System aus Micellen und CD als System betrachtet, in dem die Selbstassoziation des Tensids mit seiner Micellbildung und der Komplexierung durch CD konkurriert. Dies steht im Gegensatz zur herkömmlichen Vorstellung, nach der die CD-Komplexierungskapazität gesättigt sein muss, ehe die Micellbildung beginnen kann. Eine Zunahme der Hydrophobie des Tensids führt zu einer größeren Neigung zur Komplexbildung mit CD, bedeutet aber zugleich eine zunehmende Tendenz zur Micellbildung. Die kritische Micellbildungskonzentration eines Tensids kann man als Maß für seine Tendenz zur Selbstassoziation betrachten. Gewöhnlich ist die Neigung zur Selbstassoziation umso höher und entsprechend die kritische Micellbildungskonzentration umso kleiner, je grenzflächenaktiver das amphiphile Monomer ist.^[11] Damit ist die kritische Micellbildungskonzentration umso kleiner, je länger die Alkylkette des monomeren Tensids ist.

Ein Studium der Literatur, die sich mit Unterschieden in den Bildungskonstanten von CD-Tensid-Komplexen befasst, deutet darauf hin, dass diese Unterschiede mit wachsender Länge der Alkylkette des Tensids zunehmen. Jenseits einer bestimmten Länge, die von der Art des Tensids abhängt, ergeben sich Abweichungen von dieser linearen Beziehung, was darauf hindeutet, dass die Werte für die Assoziationskonstanten zwischen Tensid und CD einen Grenzwert erreichen.^[12] Das Gleichgewicht zwischen Micellbildung und CD-Komplexierung führt zu einer Zunahme von $c_{\beta\text{-CD},f}$ mit zunehmender Alkylkettenlänge in der Reihenfolge LTABr < TTABr < OTACl.

Die Folgerungen aus dieser $c_{\beta\text{-CD},f}$ -Konzentration für die Untersuchung von Mischungen aus Micellen und β -CD sind besonders wichtig im Hinblick auf die Stöchiometrie der Komplexe zwischen Tensid und β -CD, da das Vorliegen einer beträchtlichen Menge an unkomplexiertem CD die klassische Methode deutlich in Frage stellt. Die Ergebnisse in Tabelle 1 sprechen in der Tat für eine 1:1-Stöchiometrie der CD-Tensid-Komplexe. Aus den Daten lässt sich die Konzentration an komplexiertem β -CD in Gegenwart von OTACl zu $c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}} = 6.65 \times 10^{-3} \text{ M}$ berechnen ($c_{\beta\text{-CD,tot}} = c_{\beta\text{-CD},f} + c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}}$). Da cmc_{app} kleiner ist als dieses $c_{\text{Tensid-}\beta\text{-CD}}$, können wir annehmen, dass OTACl- β -CD-Komplexe mit 1:1- und 1:2-Stöchiometrie vorliegen. Eine der Hauptfolgerungen, die sich aus dieser Untersuchung ergeben, ist darum die Notwendigkeit, die in der Literatur genannten Stöchiometriewerte der CD-Tensid-Komplexe zu revidieren, die aus cmc_{app} -Werten abgeleitet sind.

Eingegangen am 2. Dezember 1999 [Z14350]
veränderte Fassung am 14. April 2000

- [1] E. Fenyvesi, L. Szente, N. R. Russell, M. McNamara, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 3, *Cyclodextrins* (Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [2] K. J. Sasaki, S. D. Christian, E. E. Tucker, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *49*, 281–289.
- [3] N. J. Turro, P. C. Kuo, *Langmuir* **1985**, *1*, 170–172.
- [4] T. Tominaga, D. Hachisu, M. Kamado, *Langmuir* **1994**, *10*, 4676–4680, zit. Lit.
- [5] L. García-Río, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4581–4587.
- [6] A. R. Alvarez, L. García-Río, P. Hervés, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *Langmuir* **1999**, *15*, 8368–8375.
- [7] L. García-Río, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7383–7389.
- [8] Mit der Länge der Alkylkette des Tensids nimmt die Hydrophobie und folglich die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des CD-Tensid-Komplexes zu. Diese Zunahme der Komplexbildungskonstante spricht eigentlich für eine Verringerung der Konzentration an freiem CD im Gleichgewicht mit dem Micellsystem, wenn sich dieses erst einmal gebildet hat.
- [9] In CD-Tensid-Mischungen lässt sich die kritische Micellbildungskonzentration wie folgt definieren: $\text{cmc}_{\text{app}} = c_{\text{CD-Tensid}} + c_{\text{Tensidmonomer}} = c_{\text{CD-Tensid}} + \text{cmc}_{\text{real}}$; dabei ist cmc_{real} die Konzentration an freiem Tensidmonomer im Gleichgewicht mit dem Micellsystem und $c_{\text{CD-Tensid}}$ die Konzentration an durch das CD komplexiertem Tensidmonomer.
- [10] C. A. Bunton, G. Savelli, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 213–310.
- [11] J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, **1975**.
- [12] a) J. W. Park, H. J. Song, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6454–6458; b) T. Okubo, Y. Maeda, H. Kitano, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3721–3723.

Entstickung von Abgasen aus Magermixmotoren durch reversible Adsorption von N_2O_3 in Alkalimetall-Faujasit-Zeolithen**

Asima Sultana, Raf Loenders, Orietta Monticelli, Christine Kirschhock, Pierre A. Jacobs und Johan A. Martens*

Adsorbentien für Stickstoffoxide (NO_x) nehmen eine Schlüsselstellung bei der Reinigung der Abgase magermix-motorbetriebener Fahrzeuge ein. Für die Adsorption von Stickstoffoxiden werden zurzeit basische Oxide eingesetzt, die diese als Nitrate binden. Doch sind diese Adsorbentien in hohem Maße anfällig für eine Vergiftung durch Schwefeloxide. Wir haben entdeckt, dass Alkalimetall-ausgetauschte

[*] Prof. Dr. ir. J. A. Martens, Dr. A. Sultana, Dr. R. Loenders, Dr. O. Monticelli, Dr. C. Kirschhock, Prof. Dr. ir. P. A. Jacobs
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse
Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, 3001 Heverlee (Belgien)
Fax: (+32) 16-321998
E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union (Brite-Euram-III-Projekte BE-95-2127 „SNR Technique“ und BE-97-4493 „SORPTEC“) und von der belgischen Regierung (IUAP-PAI-Programm) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.