

- [8] C. H. Galka, L. H. Gade, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1039, zit. Lit; K. W. Klinkhammer, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 167, zit. Lit.
- [9] N. Wiberg, K. Amelunxen, H.-W. Lerner, H. Nöth, J. Knizek, I. Krossing, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 333.
- [10] N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217.
- [11] Für die Existenz des Thallans $R^*\text{TiCl}_2$ bei tiefen Temperaturen (${}^2\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (THF, -50°C): $\delta = 62.2$ (d, ${}^1\text{J}(\text{Si}, {}^{203,205}\text{Ti}) = 513.6$, 516.7 Hz; $\text{Si}(\text{Bu}_3)$) spricht nicht nur dessen glatt verlaufende thermolytische Zersetzung in $R^*\text{Cl}$ und TiCl , sondern zudem seine Reaktion mit LiPh , die Diphenylsupsilylthallan $R^*\text{TiPh}_2$ liefert. ${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.120$ (br.; $\text{Si}(\text{Bu}_3)$), 7.18, 7.43 (jeweils m; o-, p-, m-H von 2 Ph); ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 28.45$, 32.77 (3 CMe_3 , 3 CMe_3), 127.41, 127.50, 129.00, 141.70 (m-, p-, o-, i-C von 2 Ph); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar.
- [12] Das aus Pentan bei -23°C in Form gelber Platten erhältliche, luft-, wasser- und lichtempfindliche Thallan $R_2^*\text{TiCl}$ weist laut Röntgenstrukturanalyse (gemeinsam mit H. Nöth, M. Warchhold) ein planares Si_2TiCl -Gerüst auf und enthält somit – anders als etwa $\text{Me}_2\text{TiCl}^{[1]}$ – keine linearen [RTIR] $^+$ -Ionen (möglicherweise schließen die sehr unterschiedlichen Größen der Ionen $R_2^*\text{Ti}^+$ und Cl^- die Bildung eines energiearmen Ionenkristalls aus). ${}^1\text{H}$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 1.319$ (br.; 2 $\text{Si}(\text{Bu}_3)$; ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (C_6D_6 , TMS, intern): $\delta = 28.35$, 32.75 (jeweils sehr br.; 6 CMe_3 , 6 CMe_3 ; beim erstgenannten Signal handelt es sich um ein d mit ${}^3\text{J}(\text{C}, \text{Ti}) = 55$ Hz); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar; MS: m/z (%): 603 (67) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 581 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 405 (90) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{Bu}_3)$], 205 (100) [Ti^+] (jeweils korrektes Isotopenmuster).
- [13] Disupsilylthallonium-tetrachloroaluminat $[\text{R}_2^*\text{Ti}]^+[\text{AlCl}_4]^-$, das bisher noch nicht in Kristallen erhalten werden konnte, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet hätten: ${}^1\text{H}$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS, intern): $\delta = 1.40$ (br.; 2 $\text{Si}(\text{Bu}_3)$; ${}^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , TMS, intern): $\delta = 27.39$, 33.25 (jeweils sehr br.; 6 CMe_3 , 6 CMe_3); ${}^{29}\text{Si}$ -NMR: nicht beobachtbar; ${}^{27}\text{Al}$ -NMR (CD_2Cl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ in D_2O , extern): $\delta = 101.14$ (AlCl_4^- ; Halbwertsbreite 140 Hz).
- [14] Kristallstrukturanalysen: **1**: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 2511.8(5)$, $b = 1309.2(3)$, $c = 4291.8(9)$ pm, $\beta = 101.37(3)^\circ$, $V = 13.84(1)$ nm 3 , $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 7.109$ mm $^{-1}$, $F(000) = 6040$. Datensammlung: $2\theta = 3.86 - 48.14^\circ$, $-18 \leq h \leq 28$, $-13 \leq k \leq 13$, $-49 \leq l \leq 49$, 24 666 Reflexe, davon 9010 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0781$) und 611 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in die berechneten Lagen eingegeben, $R_1 = 0.0663$, $wR_2 = 0.1794$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 1.083$; max. Restelektronendichte 2.556 e Å $^{-3}$. **2**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1548.9(3)$, $b = 1738.7(4)$, $c = 20974(4)$ pm, $\alpha = 78.37(3)$, $\beta = 68.79(3)$, $\gamma = 77.12(3)^\circ$, $V = 5.0877(18)$ nm 3 , $Z = 2$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.473$ Mg m $^{-3}$, $\mu = 9.621$ mm $^{-1}$, $F(000) = 2396$. Datensammlung: $2\theta = 4.22 - 51.84^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-21 \leq k \leq 21$, $-25 \leq l \leq 25$, 55 309 Reflexe, davon 18 432 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0939$) und 829 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die H-Atome in die berechneten Lagen eingegeben, $R_1 = 0.1313$, $wR_2 = 0.4136$ ($F > 4\sigma(F)$), $\text{GOF}(F^2) = 1.851$; max. Restelektronendichte 17.506 e Å $^{-3}$. Die Kristalle von **2** sind extrem dünne, sehr kleine Plättchen, weshalb der Datensatz stark von Absorptionseffekten beeinflusst ist. Eine Absorptionskorrektur konnte nicht durchgeführt werden. Es liegen mehrere Maxima ähnlicher Größe vor, die sich alle an der Peripherie des Moleküls (60–150 pm von den H-Atomen entfernt) befinden. Werden bei der Verfeinerung der Struktur nur Daten bis $2\theta = 44^\circ$ berücksichtigt, ändern sich die Strukturparameter nur geringfügig: $R_1 = 0.128$; max. Restelektronendichte 13.40 Å $^{-3}$. Die Intensitäten wurden mit einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit CCD-Flächen-detektor gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Die Kristalle wurden in Perfluorpolyetheröl montiert; $T = 183(2)$ bzw. 193(2) K. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 für alle beobachteten Reflexe verfeinert (Strukturlösung mit SHELXS 94, Verfeinerung mit SHELXL 93). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-150538 (**1**) und -150539 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Molekulare Modulation der Aggregation von Tensiden in Wasser: Einfluss des Einbaus mehrerer Kopfgruppen auf die Micelleneigenschaften**

Jayanta Haldar, Vinod K. Aswal, Prem S. Goyal und Santanu Bhattacharya*

Tenside bilden in Wasser Aggregate,^[1] die in verdünnten Lösungen häufig nahezu sphärisch sind und Micellen genannt werden, während in höher konzentrierten Lösungen lyotrope Mesphasen auftreten. Die polaren Kopfgruppen befinden sich dabei zur wässrigen Phase orientiert, wohingegen die Kohlenwasserstoffketten ins Innere gerichtet sind, um energetisch ungünstige Wechselwirkungen mit dem Wasser zu vermeiden. Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen bestimmen deren relative Positionen und Abstände im Aggregat. Die Korrelation der Molekülstruktur von Tensiden mit dem Aggregattyp, der durch die Selbstorganisation entsteht, ist wichtig, da Lösungen mit oberflächenaktiven Stoffen bei vielen Anwendungen in Haushalt, Industrie und Wissenschaft nützlich sind.^[2]

Das Design von oberflächenaktiven Stoffen mit vielen verschiedenen Strukturen auf molekularer Ebene ist zum Feineinstellen des Aggregationsverhaltens und der Eigenschaften der daraus resultierenden komplexen Fluide ausgezeichnet geeignet. So ziehen etwa dimere und oligomere Tenside, die aus zwei bzw. mehreren konventionellen, an der Kopfgruppe über einen geeigneten Spacer verknüpften Tensideinheiten bestehen, das Interesse wegen einiger ungewöhnlicher Eigenschaften auf sich.^[3]

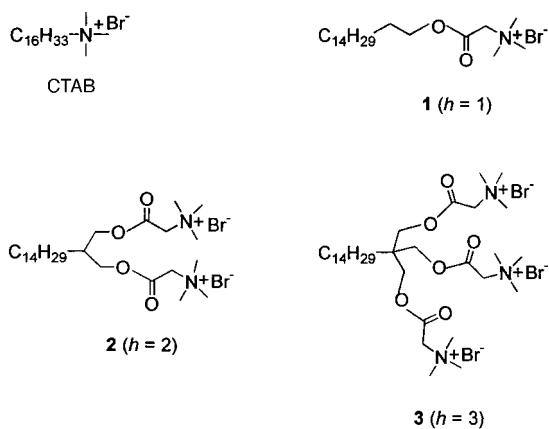
In ionischen Micellen in wässrigen Lösungen liegen Tenside wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in dissoziierter Form vor, und die entsprechenden Micellen sind Aggregate der resultierenden CTA $^+$ -Ionen. Allerdings ist die Dissoziation auf einer Micellenoberfläche alles andere als vollständig; die Br $^-$ -Gegenionen halten sich häufig in der Nähe der micellaren CTA $^+$ -Oberfläche auf. Die Form der Micelle, ihre Größe und ihre Ladung pro Tensidmolekül sowie die intermicellaren Wechselwirkungen hängen von der Verteilung und Art der Gegenionen ab.^[4]

Man war sich jedoch nicht sicher, ob ein Tensid Micellen bildet, wenn mehrere geladene Kopfgruppen an einem Ende einer einzelnen Kohlenwasserstoffkette vorhanden sind. Denn mit der Ladungszunahme geht eine Abnahme der für

[*] Prof. Dr. S. Bhattacharya, J. Haldar
Department of Organic Chemistry
Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)
Fax: (+91) 80-360-0529
E-mail: sb@orgchem.iisc.ernet.in

Dr. V. K. Aswal
Solid State Physics Division, Mumbai Centre
Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085 (Indien)
Dr. P. S. Goyal
IUC-DAEF, Mumbai Centre
Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Inter University Consortium unterstützt. S. B. ist Swarnajayanti Fellow des Department of Science and Technology.



die Bildung einer Micellenoberfläche erforderlichen Aggregationszahl einher, was mit dem zu füllenden Micellenvolumen nicht unbedingt in Einklang zu bringen ist. Verhält sich deshalb in solch einer Situation das Tensid wie ein Salz, d.h., liegt es vollständig dissoziiert vor – so wie NaCl als Na⁺- und Cl⁻-Ionen – und gibt es keine Aggregation der Kationen? Um diese grundlegende Frage anzugehen, haben wir eine neue Klasse von Tensiden – kationische Tenside mit mehreren Kopfgruppen – synthetisiert und zeigen hier erstmals, dass sie tatsächlich Micellen bilden.

Die neuartigen Tenside **2** und **3** sind faszinierend, da bei gleichem hydrophobem Teil die kationische Kopfgruppenladung *h* relativ zu der der Referenzverbindung mit nur einer kationischen Kopfgruppe (**1**, *h* = 1) zwei- bzw. dreimal so groß ist. Die kritische Micellbildungskonzentration (critical micelle concentration, cmc) von **1**, **2** und **3** wurde bei 25 °C bestimmt, indem das Intensitätsverhältnis *I*₃/*I*₁ der Pyrenfluoreszenz über der Tensidkonzentration aufgetragen wurde.^[5] Bei jedem Tensid wiesen diese Intensitätsverhältnisse reproduzierbar Brüche auf, die auf die beginnende Micellenbildung hindeuteten. Die daraus abgeleiteten cmc-Werte waren ca. 1.0 mm (**1**), 3.5 mm (**2**) sowie 3.7 mm (**3**), und für CTAB war der auf dieselbe Weise bestimmte Wert von 0.8 mm in Einklang mit dem bereits bekannten.^[5]

Um die Mikrostruktur dieser Tenside in Wasser zu untersuchen, verwendeten wir die Kleinwinkelneutronenbeugung (small angle neutron scattering, SANS), eine wechselwirkungsfreie Methode, die Informationen über kolloidale Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 10 und 1000 Å liefert. Mit der SANS-Technik wurden bereits Strukturdetails komplexer Fluide unterschiedlichsten Ursprungs erhalten. Dazu zählen micellare Lösungen,^[6a] Mikroemulsionen,^[6b] Polymere,^[6c] Proteine,^[6d] Materialien^[6e] und biologische Proben.^[6f] Da die Streulänge von Neutronen irregulär in Abhängigkeit vom Element variiert, lässt sich der Kontrast zwischen Teilchen und Matrix einfach verändern, um das Signal zu verstärken. Daher ist SANS ideal geeignet, um Informationen über die Form von Micellen, ihre Größe, die Aggregationszahlen und Ladungen, das Ausmaß an Hydratisierung sowie die intermicellaren Wechselwirkungen zu erhalten.^[7, 8] Bei SANS-Experimenten werden differenzielle Streuquerschnitte ($d\sigma/d\Omega$) als Funktion des Wellenvektortransfers *Q* bestimmt.

In Abbildung 1 sind SANS-Verteilungen von micellaren Lösungen der Tenside CTAB und **1–3** bei gleicher Kon-

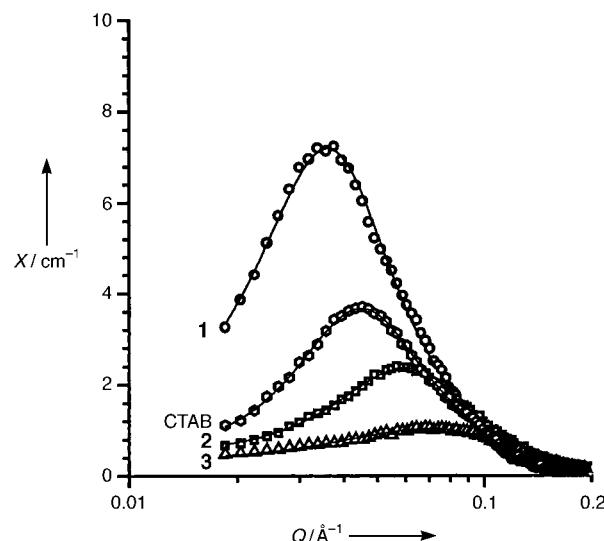


Abbildung 1. SANS-Verteilungen micellarer Lösungen von CTAB und den neuartigen Tensiden **1–3** bei einer Konzentration von 50 mm und einer Temperatur von 40 °C. *Q* = Wellenvektortransfer, *X* = Micellenquerschnitt.

zentration und Temperatur gezeigt. Alle Verteilungen weisen wohldefinierte Signale auf, wie sie für Suspensionen geladener Teilchen charakteristisch sind.^[6a] Die SANS-Verteilung einer Suspension geladener Teilchen oder einer micellaren Lösung wird durch das Produkt zweier Terme bestimmt: des Intra- (*P(Q)*) und des Interteilchen-Strukturfaktors (*S(Q)*). Dabei hängt *P(Q)* von der Form und der Größe des Teilchens und *S(Q)* vom Teilchen-Teilchen-Abstand sowie vom Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungspotential ab. Das Signal in der SANS-Verteilung wird durch ein entsprechendes Signal des Strukturfaktors *S(Q)* bedingt. Normalerweise tritt dieses Signal bei *Q_m/d* auf, wobei *d* der mittlere Abstand zwischen den Micellen und *Q_m* der Wert von *Q* am Signalmaximum ist. Da wir feststellten, dass bei den von uns untersuchten Tensidlösungen *Q_m* von der Zahl der Kopfgruppen (*h*) abhängt, lässt sich schließen, dass der intermicellare Abstand und damit die Micellendichte *n* in diesen Lösungen trotz gleicher Konzentrationen der oberflächenaktiven Stoffe nicht gleich ist. Dies spricht dafür, dass auch die Aggregationszahl *N* der Micellen (die Zahl an Molekülen, die eine Micelle bilden) mit der Zahl der Kopfgruppen variiert. Der Wert von *N* wurde durch Analysieren der Daten nach der Methode von Hayter und Penfold bestimmt.^[7] Weiterhin lieferte diese Analyse Informationen über die Abmessungen der Micellen und ihre Ladung pro Tensidmolekül ($\alpha = Z/N$, wobei *Z* die Ladung der Micelle ist).

Unsere Ergebnisse belegen, dass alle untersuchten Tenside unabhängig von der Zahl *h* der Kopfgruppen Micellen bilden. Die Aggregationszahl *N* nimmt mit zunehmendem *h* ab. Dies ist verständlich, da bei größeren Kopfgruppen und stärkeren elektrostatischen Abstössungen wie in den Fällen mit *h* = 2 und *h* = 3 größere Micellenoberflächen nötig sind und weniger Tensidmoleküle pro Micelle untergebracht werden können.

Die Aggregationszahlen von CTAB-Micellen sind bei gleicher Konzentration und Temperatur beträchtlich kleiner als die des Tensids **1** (*h* = 1) (*N* = 135 gegenüber 244, Tabelle 1), obwohl die CTAB-Micellen ebenfalls eine einzige

Tabelle 1. Micellenparameter der Tenside CTAB und **1–3**.^[a]

| Tensid | $N^{[b]}$ | α | kleine Halbachse $b=c$ [Å] | große Halbachse a [Å] | a/b |
|----------|-----------|----------|-------------------------------|----------------------------|-------|
| 1 | 244 | 0.08 | 24.5 | 66.9 | 2.73 |
| 2 | 48 | 0.23 | 17.3 | 36.2 | 2.10 |
| 3 | 20 | 0.27 | 14.5 | 27.3 | 1.88 |
| CTAB | 135 | 0.14 | 22.0 | 37.3 | 1.70 |

[a] Alle SANS-Spektren wurden bei 40 °C von 50 mM Micellenlösungen erhalten. [b] Die Aggregationszahl N wurde nach $N = \pi a b^2 / 3v$ berechnet (a = große Halbachse, b = kleine Halbachse; v (das Volumen des Tensidmonomers) wurde mit der Tanford-Gleichung (C. Tanford, *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020–3024) erhalten).

Me₃N⁺-Kopfgruppe pro Kohlenwasserstoffkette enthalten. Es kann sein, dass das Tensid **1** wegen des Vorhandenseins einer Esterfunktion [-OC(O)-] zwischen den Me₃N⁺-Kopfgruppen und der Kohlenwasserstoffkette in der Micelle fester gebunden ist, denn diese Gruppe erleichtert die Monomer-Monomer-Assoziation über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Da sich die Esterbrücken weiterhin in der Nähe der „Sternschicht“^[10] der Micellen befinden, sind starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den oberflächenaktiven Molekülen über vermittelnde Wassermoleküle möglich, die sich im Grenzflächenbereich aufhalten.^[10]

Die Abnahme der Aggregationszahl N mit der Zahl der Kopfgruppen (Tabelle 1) war zu erwarten, da mit jeder zusätzlichen kationischen Kopfgruppe die ladungsbedingten Abstößungen zwischen den Kopfgruppen stärker werden. Um diesen ungünstigen elektrostatischen Wechselwirkungen besser gerecht zu werden, nehmen die Kohlenwasserstoffketten der Micellen von oberflächenaktiven Stoffen mit mehreren Kopfgruppen stark gebogene Konformationen ein (Abbildung 2), was zu einer zunehmend „desorganisierten“ Anord-



Abbildung 2. Schematische Darstellung von Mehrkopftensidmicellen, bei denen eine Knäubildung der Kohlenwasserstoffketten nötig ist, um die Abstößungen zwischen den an verschiedenen Tensidmolekülen innerhalb der Micelle befindlichen Kopfgruppen zu mildern.

nung der Tensidmoleküle im resultierenden Micellenaggregat führt. In diesen „porösen“ Aggregaten ist die Umgebung des hydrophoben Micellenkerns wasserreicher. In Micellen aus Tensiden mit nur einer Ladung an der Kopfgruppe sind die Kohlenwasserstoffketten wesentlich besser gestreckt und die terminalen Methylgruppen tief im Kern verborgen. Es ist bemerkenswert, dass bei einer Tensidkonzentration von 50 mM die Micellen in allen Proben gestreckt ellipsoidal vorliegen ($a \neq b = c$), auch in der CTAB-Probe. Die große Halbachse a , die kleine Halbachse b und ihr Quotient sind in Tabelle 1 aufgeführt; alle drei Größen nehmen ab, wenn h zunimmt.

Die Ladung pro Tensidmolekül (α) ist ein Maß für die Abdissoziation der Gegenionen. Aus den SANS-Daten (Tabelle 1) ergibt sich ein α von 0.08 für das Tensid **1** ($h=1$). Dies

bedeutet, dass nur 8 % der Gegenionen (Br⁻) von der Tensidmicelle abdissoziiert und entsprechend 92 % gebunden sind.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Daten zeigen auch, dass α mit der Zahl der Kopfgruppen am Tensid steigt. Dies überrascht nicht, denn wenn die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation linear mit der Zahl der kationischen Kopfgruppen pro Tensidmolekül steigt, sollte gelten: $\alpha_2 = 2\alpha_1$ und $\alpha_3 = 3\alpha_1$, wobei α_1 , α_2 und α_3 die Ladungen pro Tensidmolekül für das Ein-, Zwei- bzw. Dreikopftensid sind. Allerdings entnehmen wir Tabelle 1, dass $\alpha_2 > 2\alpha_1$ ist, was eine deutlich ausgeprägte Dissoziation der Gegenionen bei Micellen aus einem Zweikopftensid nahelegt, als man einfach als Folge des Verdoppelns der Zahl der Kopfgruppen gegenüber einem Einkopftensid ableiten würde. Zweikopftenside benötigen am Kopfgruppenende mehr Platz, als zum Packen zweier Einkopftenside nötig ist. Dies liegt daran, dass die positiven Ladungen, die sich an jedem Kopf von **2** befinden, wegen der elektrostatischen Abstoßung versuchen, so weit wie möglich voneinander entfernt zu bleiben. Weiterhin nimmt mit zunehmender Ladung die Hydratisierung der Kopfgruppe zu, was die Dissoziation erleichtert.

Obwohl die Me₃N⁺-Einheiten am Dreikopftensid **3** versuchen, so weit wie möglich voneinander entfernt zu sein, steigt die intermolekulare Abstoßung zwischen einzelnen Tensidmolekülen in der Micelle steil an. Als Folge ist die Aggregationszahl N der Micellen noch niedriger als bei **2**. Um die Abstoßung zwischen den Kopfgruppen zu mildern und das Micellenvolumen aufzufüllen, nehmen die Kohlenwasserstoffketten in diesen Micellen gewinkelte Konformationen ein. Während zunehmende Ladung die Hydratisierung erleichtert, reguliert die Knäubildung der Kohlenwasserstoffketten das Ausmaß der Zunahme der Ladung pro Tensidmolekül (α_3).

Additive wie KBr^[11] (0.1M) und Natriumsalicylat (Na-Sal)^[12a–f] (0.01M) bedingen bei CTAB (0.1M) ein erhebliches Micellenwachstum, was zu deutlich viskosen Micellenlösungen führt. Dies wurde dem Übergang von kugelförmiger zu stäbchenartiger Morphologie zugeschrieben.^[12e] Während das Tensid **1** in Gegenwart von Na-Sal (0.01M) und KBr (0.1M) ein ähnliches Verhalten aufwies, konnten solche Veränderungen an Micellen aus **2** und **3** sogar bei sehr hohen Konzentrationen der genannten Additive nicht erreicht werden. Dies veranlasste uns, die rheologischen Eigenschaften jeder Tensidlösung^[12a–d] in Gegenwart von Na-Sal bei einem bestimmten Na-Sal/Tensid-Verhältnis (25/50 mM) zu untersuchen (siehe *Experimentelles*).

Bald nach dem Mischen von CTAB/W oder **1**/W mit Na-Sal/W (W = Wasser) bildeten sich dicke, viskose Massen. Oszillatorische Scherexperimente wurden mit einem Viskoelastometer bei Kräften zwischen 0.001 und 100 Pa durchgeführt, um die Spannung zu bestimmen, bei der sich die Materialien im Bereich der linearen Kraftaufnahme befinden. Scherkräfte von 1.5 und 1.0 Pa wurden für Lösungen von CTAB bzw. **1** verwendet (Abbildung 3). In beiden Auftragungen kreuzen sich die G' - und G'' -Kurven, was darauf hinweist, dass die Materialien bei höheren Frequenzen eher

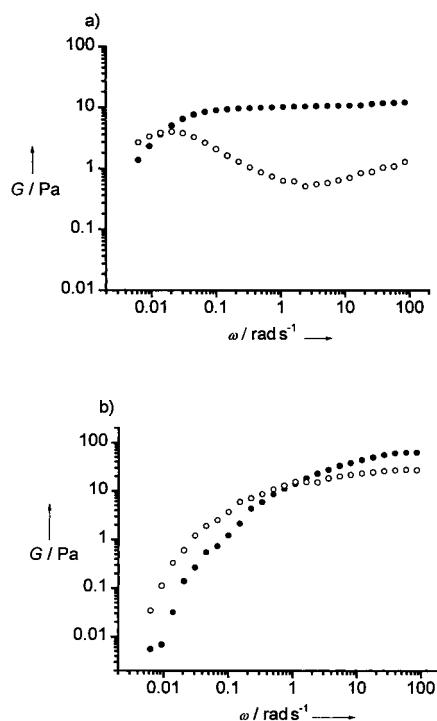


Abbildung 3. Abhängigkeit der Speichermoduli G' (●) und der Verlustmoduli G'' (○) als Funktion der Schergeschwindigkeit bei einer Lösung, die 50 mm Tensid und 25 mm Na-Sal enthält. a) CTAB, b) **1** ($h = 1$).

elastisch als viskos sind. In Abbildung 3a erreicht G' ein Plateau und G'' geht zunächst durch ein Maximum, danach durch ein Minimum und nimmt schließlich mit zunehmender Frequenz zu. Im Gegensatz dazu steigen die G' - und G'' -Kurven in Abbildung 3b kontinuierlich mit der Frequenz an.

Im Fall von Lösungen, die Na-Sal und entweder **2** oder **3** enthielten und als frei bewegliche Lösungen vorlagen, versuchten wir, die Experimente bei Scherkräften zwischen 0.003 und 10 Pa durchzuführen, waren jedoch nicht erfolgreich, da sich die Viskositäten der Lösungen nicht signifikant von denen der reinen Tensidlösungen unterschieden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass diese Proben inelastisch sind, obschon ihre Viskositäten etwas größer als die von Wasser sein könnten, und darauf, dass sich die Micellenstrukturen von **2** und **3** in Gegenwart von Na-Sal nicht signifikant ändern. Damit ist eindeutig belegt, dass die Zahl der Kopfgruppen am Tensidmolekül das durch das organische Salz induzierte Micellenwachstum signifikant modulieren kann.

Wir haben bei den Micellenbildungseigenschaften von Tensiden mit zwei oder drei kationischen Kopfgruppen einige ungewöhnliche Effekte festgestellt. So zeigten wir erstmals, dass die Kohlenwasserstoffketten in Micellen aus derartigen Tensiden stark gefaltet sind. Wie viele geladene Kopfgruppen eine einzelne Kohlenwasserstoffkette maximal tragen kann, um noch Micellen bilden zu können, muss noch untersucht werden. Auch muss die Anordnung der Gegenionen um diese Micellen noch bestimmt werden.

Experimentelles

Synthese: Die Verbindungen **1** ($h = 1$), **2** ($h = 2$) und **3** ($h = 3$) wurden durch Veresteren von 1-Hexadecanol, 2-Hydroxymethylhexadecanol bzw. 2,2-

Dihydroxymethylhexadecanol mit 2-Bromacetylchlorid (1.1, 2.2 bzw. 3.3 Äquiv.) in Gegenwart von Et_3N und katalytischen Mengen an 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$ (1/1) synthetisiert. Nach dem Reinigen wurden die bromacetylierten Produkte mit NMe_3 in wasserfreiem Aceton in einem verschraubbaren Rohrautoklaven quaternisiert. Die reinen Tenside **1** (98%) und **2** (87%) wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus CHCl_3/n -Hexan bzw. $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$ erhalten. **3** (65%) wurde durch wiederholtes Fällen aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}/n$ -Hexan gereinigt. **2** und **3** sind extrem hygroskopisch.

Ausgewählte spektroskopische und analytische Daten der neuen Tenside: **1**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1751 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH_3), 1.25 (s, 26 H, $13 \times \text{CH}_2$), 1.63–1.70 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.67 (s, 9 H, $3 \times \text{N}^+\text{CH}_3$), 4.18 (t, 2 H, CH_2O), 4.99 (s, 2 H, CH_2N^+); ESI-MS (HP1100LC-MSD): $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{NO}_2$) $^+$: ber.: 342.3, gef.: 342.2; Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{Br}$: ber.: C 59.7, H 10.5, N 3.31; gef.: C 59.54, H 10.63, N 2.95. **2**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH_3), 1.26 (s, 26 H, $13 \times \text{CH}_2$), 2.12–2.18 (m, 1 H, CHCH_2O), 3.62 (s, 18 H, $6 \times \text{N}^+\text{CH}_3$), 4.03 (dd, 2 H, A_2 , $2 \times \text{CHCH}_2\text{H}_2\text{O}$), 4.44 (dd, 2 H, B_2 , $2 \times \text{CHCH}_2\text{H}_2\text{O}$), 5.50 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{N}^+$); ESI-MS (HP1100LC-MSD): $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$) $^{2+}$ Br^- (78.91): ber.: 551.3, gef.: 551.3, $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4$) $^{2+}$ Br^- (80.91): ber.: 553.3, gef.: 553.4, $[\text{M}^+]_2$: ber.: 236.2, gef.: 236.1; Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ber.: C 49.85, H 8.99, N 4.3; gef.: C 49.53, H 8.97, N 3.9. **3**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1751 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH_3), 1.26 (s, 26 H, $13 \times \text{CH}_2$), 3.36 (s, 27 H, $9 \times \text{N}^+\text{CH}_3$), 4.25 (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2\text{O}$), 5.57 (s, 6 H, $3 \times \text{CH}_2\text{N}^+$); ESI-MS (HP1100LC-MSD): $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{O}_6$) $^{3+}$ Br^- (78.91): ber.: 760.3, gef.: 760.3, $[\text{M}^+]$ ($\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{O}_6$) $^{3+}$ Br^- (80.91): ber.: 762.3, gef.: 762.4, $[\text{M}^+]_2$ Br^- (80.91): ber.: 764.3, gef.: 764.3, $[\text{M}^+]_3$ Br^- (78.91): ber.: 340.7, gef.: 340.7, $[\text{M}^+]_2$ Br^- (80.91): ber.: 341.7, gef.: 341.6, $M^+/3$: ber.: 200.8, gef.: 200.9; Elementaranalyse (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{68}\text{N}_3\text{O}_6\text{Br}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: ber.: C 46.05, H 8.2, N 4.88; gef.: C 45.67, H 8.05, N 4.43.

cmc-Messungen: In einem Hitachi-F-4500-Fluoreszenzspektrometer wurde die durch eine Pyrolyse bedingte Fluoreszenzemission ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$) von Micellenlösungen unter stationären Bedingungen bei 25°C gemessen. Die cmc-Werte wurden aus der Auftragung der Tensidkonzentration über dem Verhältnis I_3/I_1 der Intensitäten des dritten (I_3) und des ersten (I_1) vibronischen Signals der Emissionsspektren abgeleitet.

SANS-Messungen: Neutronenbeugungsexperimente wurden am Dhruva-Reaktor, Trombay, Indien, bei 40°C und einem Probe-Detektor-Abstand von 1.85 m an einem SANS-Spektrometer durchgeführt, das mit einem linearen, positionssensitiven Detektor (LPSD) ausgerüstet war. Um einen guten Kontrast zwischen den Micellen und dem Solvens zu erhalten, wurden die Tensidlösungen (50 mm) unter Verwendung von D_2O hergestellt. Ein BeO-Filter wurde als Monochromator verwendet. Die mittlere Wellenlänge λ des Neutronenprimärstrahls war 5.2 \AA . Der Wellenvektortransfer $Q (= 4\pi \sin \theta / \lambda$, wobei 2θ der Streuwinkel ist) ist in einem SANS-Spektrometer klein und liegt typischerweise zwischen 0.001 und 1.0 \AA^{-1} . Der Q -Bereich des verwendeten Instruments liegt zwischen 0.018 und 0.32 \AA^{-1} . Um niedrige Q -Werte zu erhalten, wurden Neutronen großer Wellenlänge (ca. 5 \AA) und kleine Streuwinkel (ca. 0.5 – 10°) genutzt. Die Daten wurden hinsichtlich der Detektorhintergrundempfindlichkeit, der Streustrahlung durch die leere Zelle und der Transmissionsfaktoren der Proben korrigiert. Die D_2O -Intensität wurde von der Probe subtrahiert. Die korrigierten Intensitäten wurden auf absolute Querschnittseinheiten normiert. Die Anpassung an die experimentell erhaltenen Punkte nutzte nichtlineare Kleinste-Quadrat-Methoden. Die SANS-Verteilungen wurden nach der Hayter-Penfold-Methode analysiert.^[7] Das ursprüngliche Modell, das nur für sphärische Moleküle gültig war, wurde für andere Aggregationsformen modifiziert.

Rheologische Messungen: Die Probenlösungen für die rheologischen Messungen waren Mischungen aus wässrigen Lösungen der Tenside und Na-Sal und wurden hergestellt, indem Wasser zu eingewogenen Mengen der Tenside und Na-Sal gegeben und diese Mischungen auf $>50^\circ\text{C}$ erhitzt wurden, um ein vollständiges Auflösen zu gewährleisten. Die Endkonzentrationen an Tensid und Na-Sal waren 50 bzw. 25 mm. Alle Lösungen wurden 1 d bei Raumtemperatur stehengelassen, um Gleichgewichtsbedingungen zu gewährleisten. Die Messungen wurden mit einem Rheolister-TA-Instrument durchgeführt (Model AR1000, Lücke zwischen Konus und Platte 53 μm). Der Radius des Konus betrug 20 mm und der Winkel zwischen dem Konus und der Platte 2° . Die Experimente wurden bei 35°C

für das Einkopftensid **1** und bei 25 °C für CTAB, **2** und **3** durchgeführt. Es wurde sowohl bei konstanter Scherkraft (Fließverhalten) als auch bei oszillierischer Scherung (Spannungskontrolle) gemessen und ein Frequenzbereich von 0.001 bis 100 s⁻¹ erfasst. Der in das Rheometer integrierte Computer konvertierte die Drehmomentwerte in den oszillatorischen Scherexperimenten in *G'*- (Speichermodul) und *G''*-Werte (Verlustmodul) und in den Fließmessungen in Viskosität.

Eingegangen am 16. August 2000,
ergänzte Fassung am 2. Januar 2001 [Z15649]

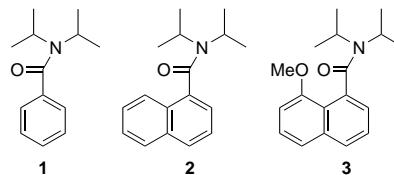
- [1] F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **2000**, *122*, 1980–1996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1906–1920.
- [2] J. M. Schnur, *Science* **1993**, *262*, 1669–1676.
- [3] a) R. Zana, Y. Talmor, *Nature* **1993**, *362*, 228–230; b) S. Bhattacharya, S. De, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2335–2347.
- [4] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. Mackintosh, *Nature* **1999**, *399*, 566–569.
- [5] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2039–2044.
- [6] a) S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11664–11671; b) M. Dreja, W. P. Hintzen, H. Mays, B. Tieke, *Langmuir* **1999**, *15*, 391–399; c) J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, **1994**; d) V. Receveur, D. Durand, M. Desmadril, P. Calmettes, *FEBS Lett.* **1998**, *426*, 57–61; e) G. Kostorz in *Neutron Scattering*, Vol. 15 (Hrsg.: G. Kostorz), Academic Press, New York, **1979**, S. 227–289; f) J. Trewhella, S. C. Gallagher, J. K. Kruegu, J. Zhao, *Sci. Prog. Oxford* **1998**, *81*, 101–122.
- [7] J. B. Hayter, J. Penfold, *Colloid Polym. Sci.* **1983**, *261*, 1022–1030.
- [8] S. H. Chen, T. L. Lin in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 23B (Hrsg.: D. L. Price, S. K. Skold), Academic Press, New York, **1987**, S. 489–542.
- [9] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**.
- [10] S. Bhattacharya, S. Haldar, *Langmuir* **1995**, *11*, 4748–4757.
- [11] V. K. Aswal, P. S. Goyal, *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 2947–2953.
- [12] a) T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka, *Langmuir* **1987**, *3*, 1081–1086; b) M. Löbl, H. Thurn, H. Hoffmann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1102–1106; c) H. Rehage, H. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4712–4719; d) H. Rehage, H. Hoffmann, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 933–973; e) T. M. Clausen, P. K. Vinson, J. R. Minter, H. T. Davis, Y. Talmor, W. G. Miller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 474–484; f) V. K. Aswal, P. S. Goyal, P. Thiagarajan, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2469–2473.

Kristallographische Befunde zur Struktur ortholithiiierter aromatischer tertiärer Amide**

Jonathan Clayden,* Robert P. Davies, Mark A. Hendy, Ronald Snaith† und Andrew E. H. Wheatley*

Die direkte Metallierung ist sicherlich der selektivste Zugang zu regiospezifisch substituierten Arenen. Die durch funktionelle Gruppen vom Amid-Typ (sekundäre und tertiäre Amide, Carbamate und Oxazoline) gesteuerte Orthometallierung hat die Synthese komplexer benzenoider aromatischer Verbindungen in den letzten 15 Jahren revolutioniert.^[1] Bei einigen neueren Totalsynthesen spielte die Ortholithiierung eine wichtige Rolle.^[2] Die vier genannten Substituentenklassen dirigieren die Lithiierung nicht nur sehr gut – ihre elektronenreichen O-Zentren fördern den „komplexinduzierten Nachbargruppeneffekt“^[3] und ziehen Elektronendichte aus dem Ring ab –, sie sind auch vielseitig verwendbar.^[2c]

Es ist daher überraschend, wie wenig man von den Produkten dieser Ortholithiierungen weiß. Einem kinetischen Isotopeneffekt^[4] zufolge ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Deprotonierung eines anfänglich gebildeten Substrat-Organolithium-Komplexes. Man nimmt an, dass die O-Li-Koordination beim Übergang vom reaktiven Komplex zu den Produkten bestehen bleibt. Bei tertiären Amiden jedoch, der am besten dirigierenden Gruppe,^[5] führt dies zu erheblicher sterischer Hinderung. Aus diesem Grund ist selbst im einfachen Benzamid **1** die tertiäre Amidgruppe aus der Ringebene herausgedreht, was eine direkte O-Koordination der 2-Lithio-Gruppe verhindert.^[6, 7] Der Drehwinkel beeinflusst zwar die Geschwindigkeit der Lithiierung,^[6] aber selbst Amide mit geringer Neigung, sich aus der senkrechten Anordnung zu drehen – wie **2** und **3** –, können effizient in *ortho*-Position lithiiert werden.^[7, 8]



Im Folgenden berichten wir über die ersten Kristallstrukturen von Produkten aus Orthometallierungen, die durch tertiäre Amidgruppen dirigiert werden. Anhand dieser Strukturen lassen sich die Eigenschaften der O-Li-Koordination in

[*] Dr. A. E. H. Wheatley, Dr. R. P. Davies, Dr. M. A. Hendy, Dr. R. Snaith†
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge, CB21EW (Großbritannien)
Fax: (+44) 1223-336362
E-mail: aehw2@cam.ac.uk

Dr. J. Clayden
Department of Chemistry, University of Manchester
Oxford Road, Manchester, M139PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-2754939
E-mail: j.p.clayden@man.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen EPSRC (M.A.H.), vom St. Catharine's College (R.P.D.) und vom Gonville & Caius College (A.E.H.W.) unterstützt.