

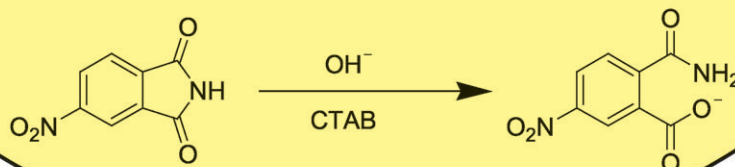
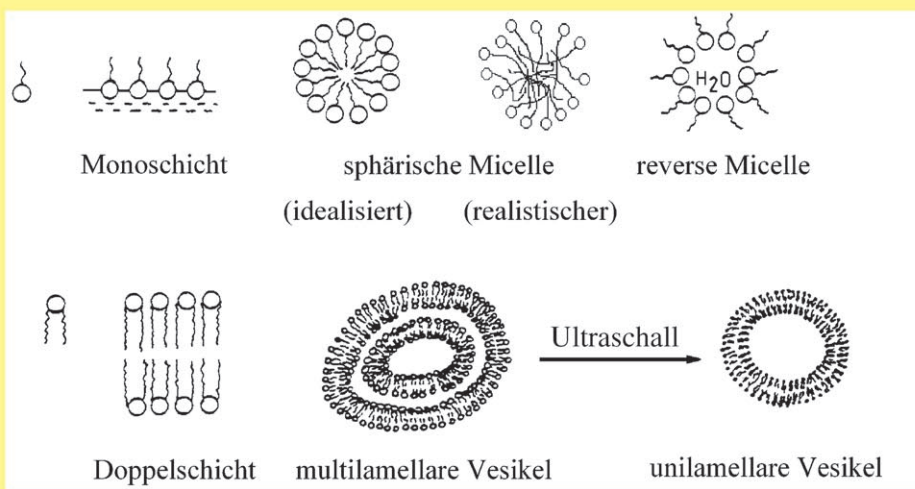
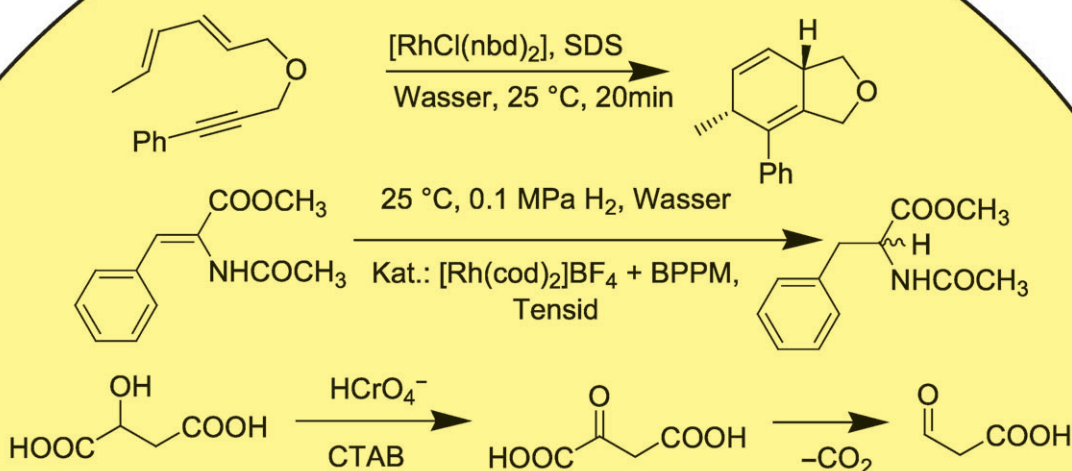
Reaktionen in micellaren Systemen

Torsten Dwars, Eckhard Paetzold und Günther Oehme*

Stichwörter:

Amphiphile · Micellen · Organische
Reaktionen · Polymere · Tenside

Beispiele für micellare Reaktionen



Die Vorstellung einer „grünen Chemie“ hat selbst den präparativ arbeitenden Organiker ermutigt, Wasser als Lösungsmittel in Betracht zu ziehen. Durch Zusätze von Amphiphilen bestimmter Struktur kann man erstaunliche Aktivitäten und Selektivitäten erzielen. Die von den Tensiden gebildeten Assoziate variieren in ihrer Morphologie je nach Temperatur und Konzentration. In der Regel arbeitet man im Bereich einfacher sphärischer Aggregate, der nanometergroßen Micellen. Da in Micellen ein starker Polaritätsgradient von der hydrophilen Oberfläche zum hydrophoben Kern vorliegt, können sowohl unpolare als auch polare Reaktanten solubilisiert werden. Dadurch kommt es oft im Vergleich zur umgebenden Wasserphase zu einer Konzentrierung der Reaktionspartner und damit zu einer Beschleunigung der Reaktion. Darüber hinaus treten selektive Effekte auf. Micellare Systeme können kinetisch als mikroheterogene Zweiphasensysteme behandelt werden.

Aus dem Inhalt

1. Überblick und Abgrenzung	7339
2. Micellen und verwandte Aggregate	7339
3. Solubilisierung	7342
4. Zur Kinetik micellarer Effekte	7343
5. Reaktionen in Micellen	7345
6. Enantioselektive Reaktionen	7355
7. Ausgewählte Reaktionen in reversen Micellen	7356
8. Einige spezielle Anwendungen von Tensiden	7358
9. Zusammenfassung und Folgerungen	7359

1. Überblick und Abgrenzung

Der vorliegende Aufsatz handelt von chemischen Reaktionen, die in Gegenwart amphiphiler (synonym: amphipathischer) Verbindungen ablaufen und unter bestimmten Voraussetzungen maßgeblich durch diese beeinflusst werden.^[1] Amphiphile sind Moleküle, die sich aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben (lipophilen) Teil zusammensetzen und deshalb mit sowohl polaren als auch unpolaren Verbindungen wechselwirken können. Von einer bestimmten Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils an setzen Amphiphile die ungewöhnlich hohe Oberflächenspannung des Wassers herab und werden dann als Tenside (surfactants) bezeichnet.^[2] Damit sind sehr praktische Verwendungsmöglichkeiten verbunden, z.B. in Form von Waschmitteln, zur Stabilisierung von Emulsionen und Schäumen und zum Einsatz als Hilfsmittel für Dispersionen. In diesem Zusammenhang spricht man von Detergenzien. Verursacht werden diese Effekte durch Tensidassoziate, deren Form von Temperatur, Konzentration und Molekülstruktur abhängt.^[3] Da der Zusammenhalt durch nichtkovalente Bindungskräfte bewirkt wird, spricht man von Übermolekülen oder supramolekularen Strukturen.^[4]

Micellen sind besonders einfache sphärische Supramoleküle, die sich aus Amphiphilen in Wasser oder wasserähnlichen Medien bilden. Da es sich um Aggregate von Kolloidgröße handelt, ist ein micellares System scheinbar homogen – für Reaktanten, die von der micellaren Phase aufgenommen werden können, handelt es sich allerdings um ein mikroheterogenes Zweiphasensystem.^[5] Gegenüber Reaktionen im wässrigen Medium können Reaktionen durch Micellen beschleunigt oder auch inhibiert werden. Dieses Phänomen wurde relativ früh erkannt und umfassend untersucht, was sich in einem frühen Übersichtsartikel und einer Monographie von 1975 widerspiegelt.^[6]

In der Regel wird der micellare Effekt, soweit es sich um eine Reaktionsbeschleunigung handelt, als „micellare Katalyse“ bezeichnet; diese Zuordnung kann einer kinetischen Analyse allerdings nur bedingt standhalten.^[7] Interessanterweise wird in den meisten älteren Übersichten die micellare Katalyse gemeinsam mit der Katalyse durch entsprechend funktionalisierte Polymere, also durch Makromoleküle, behandelt. Da sowohl in den Supramolekülen als auch in den Makromolekülen strukturell vorgegebene hydrophile und hydrophobe Bereiche vorliegen, suchte man Beziehungen zur Enzymkatalyse.^[8]

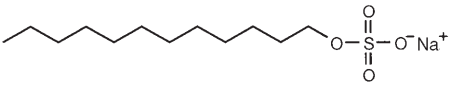
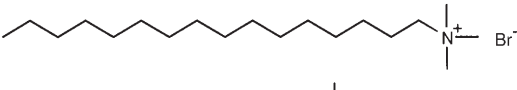
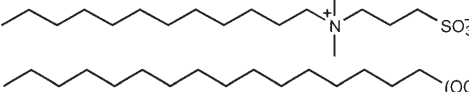
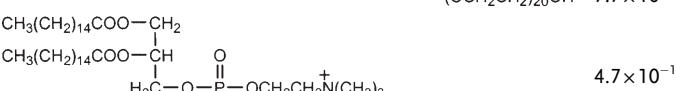
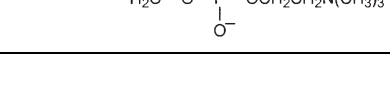
Es ist kaum möglich, den gesamten Bereich der Katalyse in micellaren Systemen in einem Übersichtsartikel zu erfassen. Im vorliegenden Aufsatz werden vorwiegend Arbeiten aus den letzten 20 Jahren diskutiert, in denen Übergangsmetalle eine Rolle bei der Katalyse spielen.^[9] Darüber hinaus soll aber auch auf wichtige Trends und neuere Entwicklungen hingewiesen werden. Ältere Arbeiten von grundlegender Bedeutung werden in die Diskussionen mit einbezogen.

2. Micellen und verwandte Aggregate

In Tabelle 1 sind einige typische micellbildende Amphiphile mit ihren kritischen Micellbildungskonzentrationen (CMCs) zusammengestellt. Die CMC ist die niedrigste Konzentration, bei der sich sphärische Micellen bilden. Eine Micellbildung äußert sich bei der Messung einiger Systeme

[*] Dr. T. Dwars, Dr. E. Paetzold, Prof. Dr. G. Oehme
Leibniz-Institut für Organische Katalyse (IFOK)
Universität Rostock e.V.
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-1281-5000
E-mail: guenther.oehme@gmx.de

Tabelle 1: Typische micellbildende Tenside und ihre CMC-Werte.

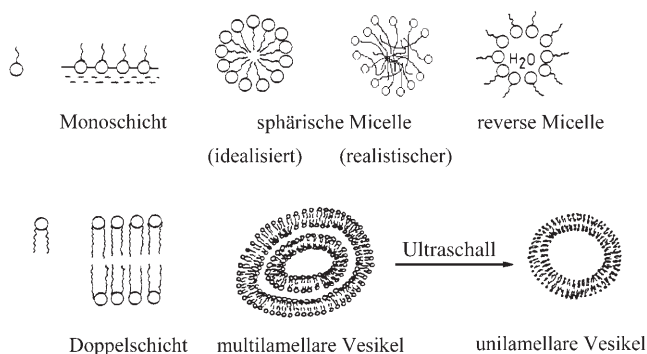
Tensid	CMC [mol L ⁻¹]
	8.1×10^{-3}
	9.2×10^{-4}
	1.2×10^{-3}
	7.7×10^{-5}
	4.7×10^{-10}

enschaften, z.B. der Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit, der Lichtstreuung, der Selbstdiffusion und der Molalität solubilisierter Verbindungen, in einer oft scharfen Diskontinuität des Kurvenverlaufs.^[10] Voraussetzung ist allerdings eine hinreichende Löslichkeit des Amphiphils in Wasser als Medium der Micellbildung. Die Temperatur, bei der die Konzentration des Amphiphils die CMC erreicht, wird als Krafft-Punkt oder Krafft-Temperatur bezeichnet und ist in der Regel mit einem plötzlichen Anstieg der Löslichkeit verbunden.^[11]

Alle Amphiphile der Tabelle 1 haben eine lange Alkylkette, eine wichtige Voraussetzung zur Bildung von Micellen. Die hydrophile Kopfgruppe kann kationisch (Tetraalkylammonium, Alkylpyridinium), anionisch (Alkylsulfat, Alkylsulfonat), zwitterionisch (Trialkylammoniumpropansulfonat) oder nichtionisch (Polyoxyethylenalkylether, Alkylglycosid) sein. Das Verhältnis zwischen hydrophiler Kopfgruppe und hydrophober Kette wird durch die HLB (hydrophilic-lipophilic balance) wiedergegeben, die in der Regel aus Inkrementen berechnet wird.^[12] Die hydrophobe Kette muss für eine erfolgreiche Micellbildung eine bestimmte Länge (> C₁₀) haben. Mit der Länge der Kette sinkt in der Regel die CMC.

Amphiphile mit kurzen Alkylketten (z.B. Tetrabutylammoniumhalogenide, Natriumbutylsulfat) bilden keine Micellen, beeinflussen aber die Wasserstoffbrückenstruktur des

Wassers und werden als Hydrotrope bezeichnet. Auch Hydrotrope können Assoziat bilden, die aber eine viel geringere Größe als Micellen haben.^[13] Typisch für Micellen ist beispielsweise die Aggregation von etwa 50 Monomeren. Ein spezieller Typ von Amphiphilen enthält eine perfluorierte Alkylkette, die in besonderem Maße hydrophob ist und schon bei kleineren Kettenlängen (> C₈) zur Micellbildung führt.^[14] Sphärische Micellen existieren nur in relativ verdünnten Dispersionen. Bei steigender Konzentration tritt relativ rasch die Bildung von stabförmigen („rodlike“) Aggregaten und schließlich hexagonalen Phasen ein.^[15] In Abbildung 1 sind einige Morphologien schematisch dargestellt.

**Abbildung 1.** Schematische Darstellung von Micellen und Vesikeln.

Es ist charakteristisch, dass Amphiphile mit *einer* langen Alkylkette in Wasser zunächst auf der Oberfläche, d.h. der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft, eine monomolekulare Schicht bilden, durch die die Oberflächenspannung des Wassers herabgesetzt wird. Erst beim Erreichen der CMC entstehen Micellen als sphärische Aggregate. Wie zu erwarten, bilden die hydrophilen Kopfgruppen die Phasengrenze zum Wasser und die hydrophoben Alkylketten den wasserarmen Micellkern. Eine häufig gebrauchte Darstellung, in der die Ketten coaxial zum Zentrum ausgerichtet sind, ist nicht realistisch, da sie mit der Geometrie der Amphiphile nicht vereinbar ist. Wahrscheinlicher ist da die Vorstellung von Menger et al.^[16] mit einer irregulären Anordnung der Ketten, die aber im Prinzip ebenfalls den Polaritätsgradienten vom hydrophilen Bereich zum Kern sichtbar werden lässt (Abbildung 1).



Torsten Dwars beendete 1995 sein Studium zum Mathematik- und Chemie-Lehrer für die Sekundarstufe II mit dem 1. Staatsexamen. Seine Promotion fertigte er von 1995 bis 1999 in der Arbeitsgruppe von G. Oehme am Institut für Organische Katalyseforschung in Rostock an. Nach einem viermonatigen Aufenthalt im Arbeitskreis Technische Chemie von Professor Kragl (Universität Rostock) arbeitet er seit 1999 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Organische Katalyseforschung an der Untersuchung der Plasmopolymerisation von amphiphilen Aggregaten in wässrigen Medien.



Eckhard Paetzold studierte Chemie an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald und promovierte 1983 bei Horst Pracejko im damaligen Bereich Komplexbildung an der Akademie der Wissenschaften der DDR in Rostock. Seitdem ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am jetzigen Leibniz-Institut für Organische Katalyse an der Universität Rostock e.V. Seine wissenschaftlichen Arbeiten befassen sich mit C-C-Kupplungen in wässrigen (micellaren) Phasen und mit der Modifizierung nachwachsender Rohstoffe.

Bei ionischen Tensiden muss auch das Gegenion berücksichtigt werden, das sich je nach Ladungsdichte und Hydrophilie in unmittelbarer Nähe der Micelloberfläche, in der so genannten Stern-Schicht, befindet. In der Regel liegen die Ionen auf der Oberfläche zu 70–90 % in Form von Ionenpaaren vor.^[17] Dissoziierte Gegenionen können bis in die nächsttiefere Schicht, die Guy-Chapman-Schicht, vordringen. Die Wechselwirkungen zwischen Micellen und Gegenionen sind sehr gründlich untersucht worden. Eine Sonderstellung nehmen die stark elektronegativen und hydratisierten Fluorid- und Hydroxidionen ein, die in der wässrigen Phase zurückgehalten werden. Durch Fremdsalze in der wässrigen Phase können über Austauschgleichgewichte Struktur und Charakter von Micellen beeinflusst werden.

Was die außerordentliche Vielfalt des Phasenverhaltens von Amphiphilen betrifft, so sei auf andere Übersichtsartikel verwiesen.^[18] In einer Monographie von Fuhrhop und Köning ist der originelle Vorschlag enthalten, für assoziationsfähige Amphiphile die Bezeichnungen „Synkinone“ und für den Aggregationsvorgang „Synkinese“ zu verwenden.^[19]

In Abbildung 1 ist auch die Aggregation von Tensiden mit zwei langen Alkylketten pro Kopfgruppe aufgenommen worden. Diese Amphiphile bilden in Wasser Doppelschichten, die sich bei einer bestimmten Konzentration zu mehrschichtigen oder einschichtigen Vesikeln zusammenlagern können. Dies sind bläschenartige Gebilde, in denen ein wasserhaltiger Innenraum von Doppelschichtmembranen umschlossen ist. Solche Doppelschichtmembranen sind Modelle für natürliche Membranen, denen Lipide als Bausteine zugrunde liegen und die zum Teil recht kompliziert aufgebaut sind.^[20] Aus Lipiden gebildete Vesikel heißen „Liposomen“.^[21] Die Literatur zu Bildung, Struktur und Anwendung von Vesikeln ist sehr umfangreich.^[22] So sind die Kenntnisse über strukturelle Voraussetzungen der Vesikelbildung besonders durch die Einführung so genannter Bolaamphiphile, das sind Alkylketten mit jeweils einer Kopfgruppe an jedem Ende, beträchtlich erweitert worden.^[23] Reaktionen in Vesikeln haben zwar eine große Bedeutung für die Simulation natürlicher Membranprozesse, wir werden sie im Rahmen dieses Aufsatzes allerdings nur gelegentlich zum Vergleich heranziehen. Micellen und Vesikel unterscheiden sich nicht nur durch ihren Aufbau, sondern auch durch ihre Größe: Während der Durchmesser einer Micelle bei 3–7 nm liegt,

beträgt der von Vesikeln zwischen ca. 1000 nm (mehrschichtige Vesikel) und ca. 25 nm (Monoschichtvesikel).^[24]

Bildung und Morphologie von Aggregaten der Amphiphile in Wasser sind von der Balance zweier entgegengesetzt wirkender Kräfte abhängig: der hydrophoben Wechselwirkung zwischen den Alkylketten und der polaren Abstoßung zwischen den Kopfgruppen.^[25] Die Anziehung der Alkylketten beruht wohl vorwiegend auf einem Entropieeffekt. Entlang von Alkylketten zeigt Wasser einen erhöhten Ordnungsgrad, da zu benachbarten Wassermolekülen mehr Wasserstoffbrücken auftreten als in der freien Wasserphase. Durch die Zusammenlagerung von Alkylketten wird dieser Entropieverlust aufgehoben („hydrophober Effekt“).^[26] Über dispersive Kräfte zwischen nichtbindenden Alkylgruppen ist nur wenig bekannt.^[27] Den Versuch einer Analyse findet man z. B. bei Blokzijl und Engberts,^[28] Evans^[29] oder auch bei Ruelle und Kesselring.^[30] Die freie Bildungsenthalpie ist über einen größeren Temperaturbereich annähernd konstant, d. h., es wird eine Enthalpie-Entropie-Kompensation beobachtet. Assoziat von Amphiphilen und damit auch Micellen können im Übrigen auch in Lösungsmitteln gebildet werden, die dem Wasser bezüglich Polarität und H-Bindungsstruktur verwandt sind.^[31]

Die Stabilität von Micellen und Vesikeln ist ganz wesentlich von der Beweglichkeit der Alkylketten abhängig, wie Versuche mit Spirotensiden und Spirophospholipiden gezeigt haben.^[32] Die an der Grenze zum Wasser angeordneten, hydratisierten Kopfgruppen stoßen sich aufgrund ihrer gleichartigen polaren Struktur gegenseitig ab und bestimmen damit die Krümmung der sphärischen Micellen (Abbildung 2).^[33]

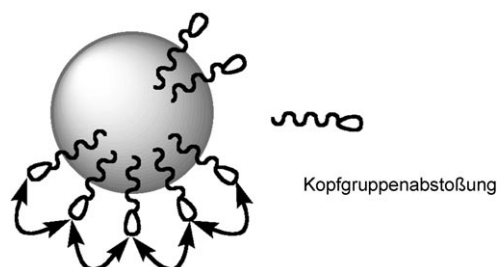


Abbildung 2. Prinzip der entgegengesetzten Kräfte bei der Micellbildung: Abstoßung zwischen den Kopfgruppen und Anziehung zwischen den hydrophoben Ketten.



Günther Oehme studierte Chemie in Köthen und Halle a. d. Saale und promovierte 1966 bei Alfred Schellenberger an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. Seit 1967 arbeitet er am Institut für Organische Katalyseforschung in Rostock und wurde 1986 zum Professor an der Akademie der Wissenschaften der DDR ernannt. Von 1987 bis 1998 war er Leiter des Instituts in Rostock. Arbeitsgebiete waren unter anderem: asymmetrische Reaktionen in Mehrphasensystemen und unter micellaren Bedingungen, Enantiomerenanalyse, photobeschleunigte Reaktionen und C-C-Kupplungen. Seit 2003 ist er emeritiert.

Die konische Anordnung der Bausteine wird durch Verknäuelung der Alkylketten erreicht. „Konische Moleküle“ gibt es nicht.^[19] In Doppelschichten, die aus Amphiphilen mit zwei Alkylketten pro Kopfgruppe gebildet werden, ist der Abstand der polaren Gruppen größer und damit die Krümmung geringer, zumal diese durch polare Gruppen auf der Gegenseite der Doppelschicht kompensiert wird.

Assoziat von Amphiphilen sind kinetisch labil. So werden Micellen innerhalb von Millisekunden auf- und abgebaut, rascher, als thermisch induzierte Reaktionen in der Regel ablaufen.^[34] Dies erschwert das Verständnis der Polymerisation von Micellen, die aus ungesättigten Tensiden bestehen.^[35] Die aus amphiphilen Doppelschichten aufgebauten Vesikel sind kinetisch wesentlich stabiler.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine große Zahl neuartiger Amphiphile (Tenside) hergestellt, um den gestiegenen technischen Anforderungen nachzukommen.^[36] Typische Aspekte waren dabei die biologische Abbaubarkeit und physiologische Verträglichkeit,^[37] die Spaltbarkeit,^[38] die Polymerisierbarkeit^[39] und die photolytische Bildung von Amphiphilen.^[40] Variiert wurde dabei vorwiegend die Struktur der Kopfgruppe. Die ausreichende Reinheit der Tenside ist oft nicht gesichert, was Zweifel an der Gültigkeit der charakteristischen Daten aufwirft; dementsprechend wurden Vorschläge zu einer extremen Reinigung gemacht.^[41]

Umfangreiche synthetische Modifikationen gibt es für Vesikelbildner, die vesikulär als Wirkstoff-Transporter eingesetzt werden und biologisch von bestimmten Zielgruppen (targets) erkennbar sein müssen.^[42] Von wachsender Bedeutung sind auch Block-Copolymere vom Typ $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, die aus Polypropylenoxid als hydrophober Komponente und Polyethylenoxid als hydrophiler Komponente bestehen und biologisch relativ unbedenklich sind.^[43] Diese nichtionogenen Amphiphile können für micellare Reaktionen eingesetzt werden. Ein Schwerpunkt dieses Aufsatzes sind Tenside, deren Kopfgruppe so modifiziert ist, dass sie in der gewählten Reaktion katalytisch wirken kann. Wir werden solche „funktionalisierten“ Amphiphile noch im Einzelnen besprechen (siehe Abschnitt 5).

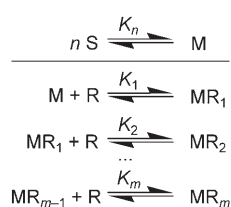
Da Micellen und Vesikel durch dem Wasser zugemischte organische Lösungsmittel leicht zerstört werden (Lysis), liegt der Gedanke einer Stabilisierung durch Polymerisation nahe, d.h. eines Übergangs vom supramolekularen Aggregat zu einem Makromolekül. In zahlreichen Beispielen hatte das Makromolekül nach der Polymerisation eine ähnliche Gestalt wie das Aggregat zuvor.^[44] Dies gilt besonders für die kinetisch stabileren Vesikel,^[45] aber auch für Micellen gibt es ermutigende Ergebnisse.^[46] Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz amphiphiler Polymere.^[47] Der systematische Aufbau „unimolekularer“ Micellen (Dendrimere) ist zwar präparativ aufwändig, hat aber bereits zu interessanten Ergebnissen geführt (siehe Abschnitte 6 und 8).

3. Solubilisierung

Unter Solubilisierung soll hier die Erhöhung der Löslichkeit hydrophober Verbindungen in Wasser durch den Einfluss amphiphiler Moleküle verstanden werden. Uns interessiert besonders die Solubilisierung in wässrigen Micellen, die eine Voraussetzung für den Ablauf micellar beeinflusster

Reaktionen ist.^[48] Da eine Micelle über ganz unterschiedliche Polaritätsbereiche verfügt, kann sie sowohl polare als auch unpolare Reaktanten aufnehmen.

Man kann diesen Vorgang durch ein Pseudophasen-Modell beschreiben, in dem Wasser und die Micelle als zwei Phasen betrachtet werden. Dabei wird die Micelle als Assoziat M von freien Tensidmolekülen S beschrieben (Schema 1). Von



Schema 1. Schrittweise Aufnahme von Reaktanten in Micellen.

diesem Assoziat kann schrittweise das Additiv (der Reaktant R) aufgenommen werden, bis schließlich in MR_m die „maximale Additiv-Konzentration“ (MAC) erreicht ist. Da die Micelle als Assoziat nicht wirklich monodispers ist, muss man sich die MAC als Maximum einer Poisson-Verteilung vorstellen.^[49] Die MAC kann auf Werte über der CMC ansteigen. Für hydrophobe Reaktanten steigt einerseits die Konzentration von R pro Mol micellbildendes Tensid mit der Länge des Alkylrestes im Tensid, andererseits sinkt die MAC mit steigender Hydrophobie des Reaktanten. Bei nichtionischen Micellen vom Polyoxyethylen-Typ verringert sich mit steigender Temperatur die CMC infolge Dehydratation, da das Tensid hydrophober wird, und damit steigt die Solubilisierungskapazität. Einen ganz ähnlichen Effekt können bei ionischen Micellen zugesetzte Salze bewirken. Auch hierbei kommt es zu einem Abfall der CMC und einem Anstieg der Micellgröße, da die Repulsion zwischen den Kopfgruppen abnimmt, was auch zu einer Ausdehnung der „Palisadenschicht“, des Grenzbereichs zwischen Kopfgruppen und hydrophoben Ketten, führt.

Die Solubilisierungskapazität für hydrophobe Verbindungen kann bei einer Micelle durch Zugabe von Cosolventien, z.B. langkettigen Alkoholen, gesteigert werden. Wird allerdings die MAC einer Komponente überschritten und kommt es zur Bildung neuer Phasen, so kann dies zu einer Mikroemulsion führen. Auf die Bedeutung von Mikroemulsionen wird in Abschnitt 7 noch kurz hingewiesen. Der Aufenthaltsort des Solubilisats in der Micelle lässt sich mithilfe spektroskopischer Methoden bestimmen, wenn Lösungsmittelleffekte für die Verbindung bekannt sind. Dies trifft besonders für Farbstoffe und fluoreszierende Verbindungen zu.^[50] Allgemein lässt sich feststellen, dass nichtpolare Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe im hydrophoben Kern und semipolare und polare Verbindungen wie Alkohole, Carbonsäuren und Amine in der Palisadenschicht lokalisiert sind; aromatische Verbindungen werden oft sowohl im Kopfgruppenbereich als auch im Kern gefunden, was sich durch ein Gleichgewicht beschreiben lässt.

Für Reaktionen mit Gasen als Reaktanten sind Solubilisierungsdaten für Gase von Bedeutung; dabei fällt besonders die hohe Löslichkeit von Sauerstoff in fluorierten Micellen auf.^[51] Vesikel bilden ein komplizierteres Solubilisierungssystem als Micellen, da in ihrem Kern eine weitere Wasserphase vorliegt, die vollständig von einer Doppelschichtmembran umgeben ist und die hydrophile Substanzen aufnehmen kann.^[52] Da Vesikel (Liposomen) häufig als Transporter für hydrophile Wirkstoffe in physiologischen Systemen eingesetzt werden, ist die Permeabilität der Membran von großer Bedeutung. Die Membrandurchlässigkeit wird für Einschlüsse hydrophilen Charakters häufig durch den Einbau lipophiler Zusätze erhöht, da die Membran dadurch fluider wird.^[53] Der Einschluss in die innere Wasserphase wird in der Regel während der Vesikelbildung vollzogen, wohingegen Solubilisierung in die Membran aus der äußeren Wasserphase für hydrophobe oder hydrophile Verbindungen im Gleichgewicht jederzeit möglich ist. Dadurch sind Effekte zu beobachten, die denen in Micellen vergleichbar sind. Eine besondere Rolle kommt den Membranen von Vesikeln zu, wenn getrennte Reaktionsräume benötigt werden, wie das z.B. für

die Simulation der Photosynthese notwendig ist.^[54] Auch kann man annehmen, dass in Vesikelmembranen die Alkylreste der Amphiphile regulär angeordnet sind als in Micellen, was für stereoselektierende Reaktionen von Vorteil sein sollte.

4. Zur Kinetik micellarer Effekte

In einer frühen Übersicht zur Micellarkatalyse diskutiert Morawetz^[6b] drei typische Möglichkeiten:

1. Ein Reagens ist amphiphil und bildet die Micelle, die sich während der Reaktion verändert.
2. Die Wechselwirkungen zwischen Reaktanten und dem micellaren Tensid beeinflussen die Geschwindigkeit der Reaktion.
3. Die Micelle trägt katalytisch aktive Gruppen und wirkt als Katalysator.

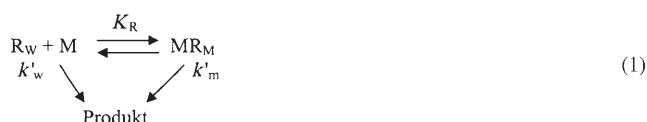
Tatsächlich lassen sich fast alle micellaren Effekte in dieses Schema einordnen. Die Ursache der Beschleunigung oder Inhibierung von Reaktionen in Micellen soll im Folgenden diskutiert werden. Die Besonderheit einer Micelle als Mikro- oder Nanoreaktor ist das Nebeneinander von stark unpolaren und stark polaren Bereichen auf engstem Raum. Die Wirkung von Micellen auf Reaktionen kann nach Brown et al.^[55] auf eine Kombination der folgenden Effekte zurückgeführt werden:

1. Die Dielektrizitätskonstante in der Micelle ist niedriger als die in Wasser, was einen Mediumeffekt zur Folge hat.
2. Der Übergangszustand der Reaktion kann durch Wechselwirkung mit der polaren Kopfgruppe stabilisiert werden.
3. Die Reaktanten werden durch Wechselwirkung mit der Micelloberfläche oder durch Aufnahme in die Micelle gegenüber der umgebenden Wasserphase konzentriert, wodurch die Geschwindigkeit bimolekularer Reaktionen erhöht wird. Die Acidität oder Basizität ionischer Amphiphile kann auf der Micelloberfläche wesentlich höher sein als in der wässrigen Phase.

Von den genannten Effekten kann der Konzentrationseffekt sicher in vielen Fällen als dominierend angesehen werden.

Eine Untersuchung der Kinetik micellarer Effekte setzt einige Näherungen voraus. Rein formal findet man die Michaelis-Menten-Kinetik der Enzymchemie wieder, und manche Autoren versuchen eine Enzymmimetik darin zu erkennen, obwohl bei Micellen Geschwindigkeitserhöhung und Selektivitätsbeeinflussung in der Regel viel geringer ausfallen.

Am häufigsten wird kinetischen Betrachtungen das so genannte Pseudophasen-Modell^[56] zugrunde gelegt, in dem wässriges Medium und Micelle als getrennte Phasen betrachtet werden, mit denen das Substrat im thermodynamischen Gleichgewicht steht [Gl. (1)]. In dieser Gleichung sind R_w und R_m Reaktanten in der wässrigen und in der micellaren Phase, M das in der Micelle gebundene Tensid, K_R die Gleichgewichtskonstante des Reaktanten zwischen der



wässrigen und der micellaren Phase und k'_w und k'_m die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung, die ausgehend von der wässrigen bzw. der micellaren Phase zum Produkt führen. Für die Gleichgewichtskonstante K_R gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung (2). Für das in der Micelle ge-

$$K_R = \frac{[MR_m]}{[R_w][M]} \quad (2)$$

bundene Tensid soll gelten: $[M] = [T_{\text{gesamt}}] - \text{CMC}$. Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante lässt sich mit Gleichung (3) darstellen, die einer Ableitung aus der Michaelis-Menten-Gleichung ähnelt.

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k'_w + k'_m K_R [M]}{1 + K_R [M]} \quad (3)$$

Um die Existenz nur einer Form von Tensidaggregat zu sichern, werden kinetische Messungen in der Regel bei niedrigen Konzentrationen (ca. 10^{-4} M) durchgeführt, damit der Reaktant die Struktur der Micelle nicht verändert. Das Pseudophasen-Modell berücksichtigt nur das Vorkommen der Reaktanten in zwei Phasen und macht keinerlei Aussagen über den Ort der Reaktion in der Micelle. Relativ gut lassen sich mit Gleichung (3) so genannte spontan ablaufende Reaktionen beschreiben, das sind Reaktionen 1. oder pseudo-1. Ordnung, die der Bedingung (2) folgen und den Transport von nur einem Reaktanten in die micellare Phase erfordern. Dazu gehören beispielsweise einige Decarboxylierungsreaktionen,^[57] Reaktionen, in denen Wasser als Reaktant und Katalysator wirkt,^[58] und intramolekulare Ringschlussreaktionen.^[59]

Die Verteilung des Substrats zwischen wässriger und micellarer Pseudophase, die selbst maßgeblich von der Ladung abhängt, bestimmt den micellaren Effekt.^[60] So werden anionische Substrate in der Regel in kationischen Micellen beschleunigt umgesetzt, durch anionische Micellen aber nicht beeinflusst. Hydrolyse wird durch Micellen häufig inhibiert, da das Substrat von der Micelle aufgenommen wird, während die Hydrolyse vorwiegend in der wässrigen Pseudophase abläuft. Micellare Reaktionsbeschleunigungen lassen sich oft gut als Solvenseffekte deuten.^[61]

Betrachtet man den Fall einer bimolekularen nucleophilen Reaktion eines nichtgeladenen hydrophoben Substrats mit einem anionischen Nucleophil in einer kationischen Micelle, so muss die Konkurrenz des Nucleophils mit dem Gegenion berücksichtigt werden. Das ist durch die Vorschaltung eines Ionenaustausch-Gleichgewichts möglich [Gl. (4); Nu^- :

$$K_X^{\text{Nu}} = \frac{[\text{Nu}_w^-][X_m^-]}{[\text{Nu}_m^-][X_w^-]} \quad (4)$$

Nucleophil, X^- : Gegenion]. Durch Gleichung (4) kann die Ionenkonzentration in der wässrigen und in der micellaren

Pseudophase berechnet werden. Das zugrunde liegende Modell wird Pseudophasen-Ionenaustausch(PIE)-Modell genannt.^[62] Eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit des Modells ist eine konstante Belegung der Micelloberfläche mit Gegenionen, was durch den Molenbruch β ausgedrückt werden kann: $\beta = 1 - \alpha$, worin der Molenbruch α die freien Ladungen auf der Micelloberfläche repräsentiert. Der Wert von β ist von der Art des Gegenions abhängig, d. h., nicht nur von der Ladung, sondern auch von einer Affinitätskomponente. Ein typischer β -Wert für Br^- in CTAB ist z. B. 0.8. Vergleichbare Werte findet man für Cl^- , I^- , NO_3^- oder Tosylat, während die sehr hydrophilen Ionen OH^- oder F^- nur β -Werte nahe 0.5 zeigen und kaum mit den oben genannten Ionen konkurrieren können. Ein ähnliches Problem liegt bei H_3O^+ und anionischen Micellen vor. Hier stößt man auf eine Grenze des PIE-Modells. Dennoch lassen sich z. B. nucleophile Reaktionen mit OH^- bei geringen Konzentrationen relativ gut beschreiben.

Auf ein formales Problem bei der Behandlung bimolekularer Reaktionen in micellaren Systemen sei noch hingewiesen. Der Zusammenhang zwischen einer Konstanten 1. Ordnung (k'_w bzw. k'_m) und einer Konstanten 2. Ordnung (k_w bzw. k_m) ist durch Gleichung (5) gegeben. Die Dimension von

$$k'_w = k_w [\text{Nu}_w^-] \quad \text{bzw.} \quad k'_m = k_m \frac{[\text{Nu}_m^-]}{[\text{M}]} \quad (5)$$

k_m ist s^{-1} , die von $k_w \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\equiv \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Um eine vergleichbare Konstante 2. Ordnung für die micellare Pseudophase zu erhalten, wird das molare Volumen des Reaktionsbereichs in der Micelle, V_M , eingeführt [Gl. (6)]. V_M wird

$$k_2^m = k_m V_M \quad (6)$$

zwischen 0.14 und 0.37 L mol^{-1} angegeben.^[63] Kombiniert man Gleichung (3) mit den Gleichungen (5), so erhält man für bimolekulare Reaktionen Gleichung (7). Es muss sicher-

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w [\text{Nu}_w^-] + k_m K_R [\text{Nu}_m^-]}{1 + K_R [\text{M}]} \quad (7)$$

gestellt sein, dass die Bedingung $[\text{R}] \ll [\text{Nu}_m^-] \ll [\text{M}]$ gilt. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass eine micellare Reaktion nicht micellübergreifend stattfinden kann. Nur so ist die üblicherweise zu beobachtende Abhängigkeit von k_{obs} und $[\text{M}]$ zu verstehen: Mit zunehmender Konzentration von M steigt bei micellar beschleunigten Reaktionen k_{obs} zunächst rasch an, geht durch ein Maximum und fällt langsam wieder ab, was als Verdünnungseffekt gedeutet wird. In praktischen Analysen werden für k_{obs} -Werte häufig TON-Werte für die Produktivität oder TOF-Werte für die Aktivität eines Katalysators zugrunde gelegt (siehe Glossar am Ende dieses Abschnitts).

Als Alternative zum PIE-Modell wurde für hydrophile Ionen als Reaktanten das Massenwirkungs(„mass action“-)Modell entwickelt.^[64] Hier wird die Verteilung des reaktiven Ions auf der micellaren Oberfläche durch eine Langmuir-Isotherme dargestellt. Am Beispiel von OH^- als Nucleophil würde sich Gleichung (8) ergeben. In diese Gleichung kann

$$K'_{\text{Nu}} = \frac{[\text{Nu}_m^-]}{[\text{Nu}_m^-]([\text{M}] - [\text{Nu}_m^-])} \quad (8)$$

auch das Gegenion der Micelle mit einbezogen werden. Mit dem Massenwirkungsmodell kann eine Vielzahl kinetischer Daten von Reaktionen zwischen micellgelösten hydrophoben und auf der Micelloberfläche gebundenen hydrophilen Reaktanten bis zu mittleren Konzentrationen befriedigend dargestellt werden, eine physikalische Deutung ist allerdings schwierig.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung besteht darin, ionischen Wechselwirkungen Coulomb-Kräfte zugrunde zu legen, d. h., das Makro-Ion Micelle und die Gegenionen werden als Punktladungen betrachtet.^[65] Spezifische Ionenwechselwirkungen werden dabei zunächst vernachlässigt. Eine Berücksichtigung ist allerdings möglich, indem man die Wechselwirkungen durch eine Volmer-Isotherme darstellt, da sie den Platzbedarf von Ionen auf der Micelloberfläche mit einbezieht [Gl. (9)]. Der Faktor f beschreibt den Molenbruch

$$f = \frac{\delta \exp(-f/(1-f))[\text{X}_w^-]}{1 + \delta \exp(-f/(1-f))[\text{X}_w^-]} \quad (9)$$

für die Bedeckung der Micelloberfläche durch das Gegenion X^- , und der Parameter δ enthält die spezifischen Wechselwirkungen zwischen X^- und der kationischen Micelloberfläche.

Die Coulomb-Wechselwirkungen werden durch eine modifizierte Poisson-Boltzmann-Gleichung^[66] beschrieben, weshalb man hier von einem PBE-Modell spricht. Man geht davon aus, dass micellare Reaktionen in einer Schale mit dem Durchmesser Δ an der Oberfläche der Micelle ablaufen. Für die Reaktion eines hydrophoben Reaktanten R mit einem Nucleophil Nu^- ergibt sich die kinetische Gleichung (10). Die

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w [\text{Nu}_m^-] + k_2^m K_R [\text{M}] [\text{Nu}_\Delta^-]}{1 + K_R [\text{M}]} \quad (10)$$

Angabe von Δ ist problematisch, da zugesetzte Gegenionen mit dem Nucleophil konkurrieren und dadurch die Reaktion hemmen. Im Gegensatz zum PIE-Modell lassen sich mit dem PBE-Modell aber auch Reaktionen beschreiben, in denen beide Reaktionspartner geladen sind. Ein Problem tritt auf, wenn Micelle und ionisches Reagens die gleiche Ladung haben: Eigentlich müsste man eine vollständige Hemmung annehmen, aber in der Regel hat die Geschwindigkeit von nucleophilen Reaktionen auch in anionischen Micellen einen endlichen Wert. Bei Zugabe von Gegenionen wird oft eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet, da freie Ladungen auf der Micelloberfläche besetzt werden. Eine Behandlung durch das PBE-Modell ist möglich.

Sowohl PIE- als auch PBE-Modell beschreiben die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Tensidkonzentration, gelten allerdings nur bei hohen Verdünnungen. Das PBE-Modell berücksichtigt auf der Grundlage von Coulomb- und spezifischen Wechselwirkungen auch die Konkurrenz von Ionen extrem unterschiedlicher Hydrophilie, was mit dem PIE-Modell nicht möglich ist. Im PIE-Modell ist das reaktive Volumen V_M unabhängig von Form und Größe

der Micelle, während beim PBE-Modell dieses Volumen von einer Schalenweite Δ und dem Micellradius abhängt. Außerdem werden für das PBE-Modell sphärische Micellen einheitlicher Größe vorausgesetzt.

Von großem Interesse sind funktionale Micellen, die in der Kopfgruppe ein Reagens (z. B. das Nucleophil) oder einen Katalysator in gebundener Form enthalten. Dadurch ist von vornherein eine hohe Reaktantkonzentration auf der Micelloberfläche gesichert, und eine Ähnlichkeit zu enzymatischen Reaktionen wird deutlich. In diesen Bereich fällt die Gruppe der Metallomicellen.

Bei bimolekularen Reaktionen wird häufig beobachtet, dass die Geschwindigkeitskonstanten in Wasser und in der Micelle relativ ähnlich sind, was dafür sprechen würde, dass Beschleunigungseffekte vorwiegend auf Konzentrationsunterschiede zurückzuführen sind.^[67] Des Weiteren kann man daraus folgern, dass die Reaktionen im Bereich der Kopfgruppen ablaufen, wo die Polarität der Micelle der des Wassers sehr ähnlich ist. Tatsächlich kann man bei einer Reihe spontan ablaufender Reaktionen durch schrittweise Modifizierung der Kopfgruppe von $-N^+Me_3$ zu $-N^+(nBu)_3$ eine geringfügige Zunahme der Geschwindigkeitskonstanten erkennen. Auch bei der Messung des Hammett-Verlaufs für die Hydrolyse von substituierten Benzolsulfonaten in kationischen Micellen lässt sich aus den ρ -Werten folgern, dass die Polarität in der Kopfgruppe durchaus von jener des umgebenden Wassers verschieden sein kann.^[68]

Das Pseudophasen-Modell lässt sich auch auf Vesikel, Mikroemulsionen und reverse Micellen anwenden. Engberts et al.^[69] fanden für die Decarboxylierung von 6-Nitrobenzisoxazol-3-carboxylat in micellaren und vesikulären Medien eine Enthalpie-Entropie-Kompensation, wobei die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten in Vesikeln geringer Fluidität in der Membranschicht (unterhalb der Phasenüberganges) beobachtet wurden.

Glossar

CMC	kritische Micellbildungskonzentration
R_W	Reaktant in der Wasserphase
R_M	Reaktant in der micellaren Phase
T	Tensid
M	micellgebundenes Tensid
k_{obs}	beobachtete Geschwindigkeitskonstante
k'_w	Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung in der Wasserphase
k'_m	Geschwindigkeitskonstante pseudo-1. Ordnung in der micellaren Phase
K_R	Gleichgewichtskonstante für Reaktant R zwischen Wasserphase und micellarer Phase
Nu^-_W	anionisches Nucleophil in der Wasserphase
Nu^-_M	anionisches Nucleophil in der micellaren Phase (Stern-Schicht)
X^-_W	Gegenion in der Wasserphase
X^-_M	Gegenion in der micellaren Phase (Stern-Schicht)
K^{Nu}_X	Gleichgewichtskonstante für Nucleophil

 k_w, k_m
 k_2^m
 V_M
 K'_{Nu}
 f
 δ
 Δ

TON

TOF

und Gegenion zwischen wässriger und micellarer Phase

Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung in wässriger und micellarer Phase

korrigierte Geschwindigkeitskonstante

2. Ordnung für die micellare Phase

($k_2^m = k_m V_M$)

molares Volumen des Reaktionsbereichs in der Micelle

Langmuir-Isotherme für ein Nucleophil Nu^-

Volmer-Isotherme (Molenbruch für die Bedeckung der Micelloberfläche durch ein Anion X^-)

Volmer-Parameter für spezifische Wechselwirkungen zwischen X^- und kationischer Micelloberfläche

Durchmesser einer Kugelschale, in der die micellare Reaktion stattfindet

Turnover-Zahl: Mol Umsatz pro Mol Katalysator (Maß für Katalysator-Produktivität)

Turnover-Frequenz: Mol Umsatz pro Mol Katalysator pro Zeiteinheit (Maß für Katalysator-Aktivität)

5. Reaktionen in Micellen

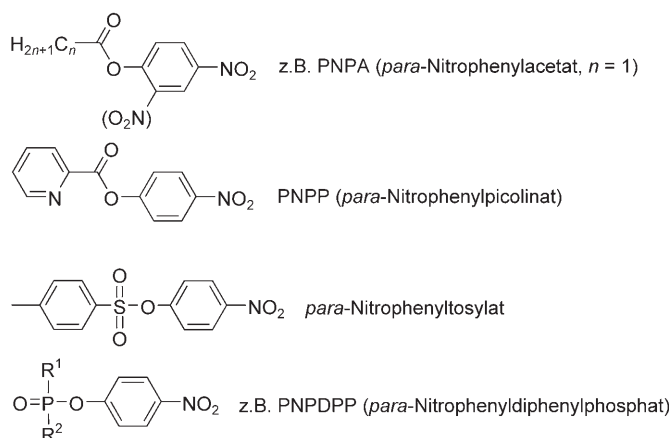
In den folgenden Abschnitten werden einige neuere Beispiele aus dem Bereich organischer Reaktionen unter micellaren Bedingungen vorgestellt, darunter bevorzugt katalysierte Reaktionen. Nicht berücksichtigt werden Reaktionen aus der anorganischen Chemie, die in micellaren Systemen ablaufen,^[70] photochemische Reaktionen in organisierten Systemen,^[71] systematisch aufgebaute „künstliche Enzyme“^[72] und das außerordentlich umfangreiche Gebiet der durch Tenside beeinflussten Polymerisationen.^[73]

5.1. Solvolysen und Metalloenzymmodelle

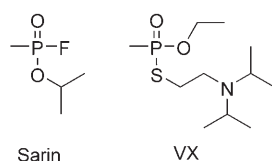
Eine ausführliche Zusammenstellung und Diskussion solvolytischer Reaktionen ist in Lit. [63] zu finden. Solvolysen von Estern und verwandte nucleophile Reaktionen in Micellen sind vielfach untersucht worden. Häufig werden dabei Nitroarylester der Alkansäuren und der Phosphor-, Phosphon- oder Sulfonsäure eingesetzt, weil so kinetische Daten leichter erhalten werden können. Schema 2 zeigt ausgewählte Grundstrukturen dieser Verbindungsklassen.

Die Entwicklung biomimetischer Systeme, darunter auch Micellen, dient dem umfassenderen Verständnis biologischer Reaktionen. Enzymatische und enzymanaloge Systeme haben praktische Bedeutung für die hydrolytische Detoxifikation organischer Verbindungen.^[74–78] Beispiele für toxische Organophosphorverbindungen (chemische Kampfstoffe), die durch micellare Systeme dekontaminiert (hydrolysiert) werden können, sind in Schema 3 gezeigt.

Bei solvolytischen Reaktionen im micellaren Medium konkurriert die Reaktion in der ionischen Doppelschicht des



Schema 2. Nitrophenylester als Substrate für solvolytische Reaktionen in micellarem Medium.



Schema 3. Toxische Organophosphonate.

Aggregates, der Stern-Schicht, mit der Reaktion des freien Substrates in der wässrigen Phase, was die Betrachtung solcher Reaktionen kompliziert macht. Einige grundsätzliche Phänomene werden allerdings immer wieder beobachtet: Häufig werden bei Reaktionen in micellaren Aggregaten Reaktivitätsmaxima für Substrate mit bestimmten Kettenlängen gefunden; daraus wird gefolgert, dass es für die am stärksten beschleunigte Reaktion einen optimalen Ort in der Micelle geben sollte. Die Nähe der Reaktionspartner (Hydroxidionen und Carbonylgruppe des Esters im Fall der alkalischen Esterhydrolyse) in der Stern-Schicht bedingt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als im wässrigen Medium und legt damit den Begriff „Micellarkatalyse“ nahe.^[56a, 63, 68, 79–82]

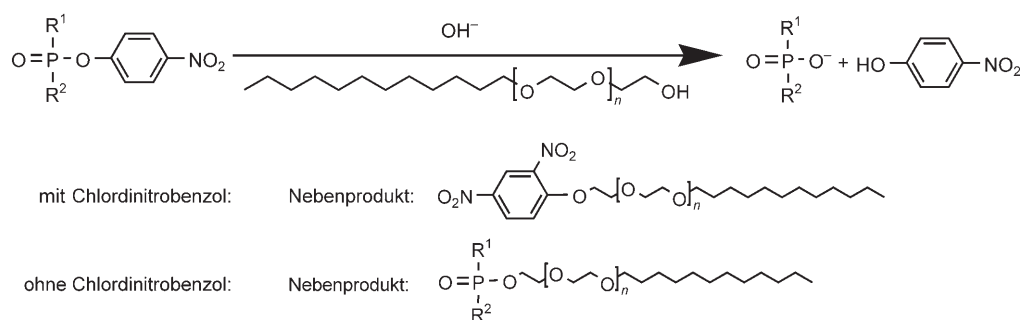
Für solvolytische Reaktionen in micellaren Systemen können Puffer von großer Bedeutung sein, denn Micellen, genauer deren Bestandteile, die Tenside, können den pH-

Wert am Reaktionsort beeinflussen. Puffer können ihrerseits aber auch Einfluss auf die CMC, Aggregationszahlen (Zahl der Moleküle in einem Aggregat) oder die Form der Micellen haben. Studien belegen, dass gepufferte wässrig micellare Systeme äußerst komplex sind. So kann es bei ionischen Amphiphilen zum Austausch der Gegenionen durch Ionen des Puffers kommen. Salzeffekte, d. h. eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Zugabe von inerten Salzen zu micellaren Dispersionen, werden für Solvolysen (Hydrolysen) häufig beobachtet und sind um so größer, je niedriger die Ladungsdichte in der Palisadenschicht ist und je hydrophober die Ionen sind.^[83, 84]

Metallionen spielen im aktiven Zentrum von Enzymen häufig die Rolle des Aktivators (z. B. durch Senkung des pK_s -Wertes) für Nucleophile wie Wasser oder OH^- -Gruppen im Bereich physiologischer pH-Werte. Eine micellare Umgebung kann durch elektrostatische Effekte die Komplexbildung und damit die Funktion des Nucleophils bei Reaktionen beeinflussen.^[85] Biologisch interessante Metallionen zeigen in unterschiedlichen micellaren Medien unterschiedliches katalytisches Verhalten. Funktionalisierte Micellen mit einem gebundenen Nucleophil beschleunigen Reaktionen an Acyl- und Phosphorylgruppen.^[74, 86–96]

Kationische Micellen beschleunigen in der Regel Reaktionen neutraler Substrate mit anionischen Reaktanten, z. B. Hydroxidionen,^[46, 97–101] Oximationen,^[84, 86, 102–104] Fluoridionen^[83] oder Thiolationen.^[105] So fanden Miller et al.^[100] für die basische Hydrolyse von homologen Alkansäurenitrophenylestern in mit quartären Ammoniumgruppen funktionalisierten Latices, dass wesentliche Ursachen für die bis zu 16.5fach erhöhten Reaktionsgeschwindigkeiten eine um den Faktor 90000 erhöhte Konzentration des Substrats und eine 10fach erhöhte Hydroxidionenkonzentration sind. Einen vergleichbaren Effekt (3.3fache Beschleunigung) mit steigendem Polymerisationsgrad in polymerisierten Micellen aus kationischen Micellbildnern beobachteten Boutevin et al.^[46]

Alkoxidionen $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]^-$, entstanden durch Einwirkung von Hydroxidionen auf nichtionische Micellbildner mit terminalen Hydroxygruppen, beschleunigen in nichtionischen Micellen die Hydrolyse von Phosphorsäurenitrophenylestern und werden dabei selbst phosphoryliert. In Gegenwart von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol wird diese Phosphorylierung zurückgedrängt, und es bilden sich Dinitrophenylether (Schema 4). Gründe sind laut



Schema 4. Reaktion von Nitrophenylestern der Phosphorsäure im basisch nichtionisch micellaren Medium mit und ohne 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol.

Bunton et al.^[101] die unterschiedliche relative Reaktivität von Hydroxidionen und Alkoxidionen gegen Phosphorsäureester am Ort der Reaktion in der Palisadenschicht. Phosphorsäurenitrophenylester sind zudem tief in den hydrophoben Bereich der Micelle eingebettet. Chlordinitrobenzol ist dagegen hydrophiler und hält sich nahe der Kopfgruppen in den micellaren Aggregaten auf.

Vor kurzem wurden Arbeiten publiziert, bei denen auf der Grundlage von micellar beschleunigten Esterhydrolysen der Einfluss von β -Cyclodextrinen auf Micellsysteme geprüft wurde. β -Cyclodextrin bildet mit CTAB einen Komplex, aber die micellare Hydrolyse von Estern wird erst bei hohen Cyclodextrin-Konzentrationen beeinflusst.^[106] Dorrego et al.^[107] fanden bei Untersuchungen der Stöchiometrie unterschiedlicher β -Cyclodextrin-Tensid-Komplexe, dass die Micellbildung in Wasser nicht erst nach der vollständigen Komplexbildung der Cyclodextrine beginnt, sondern dass die reguläre Micellbildung mit der Komplexbildung konkurriert.

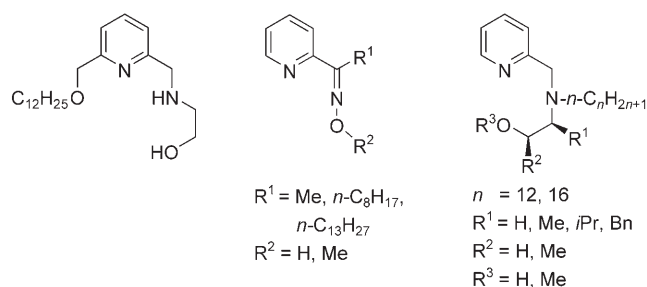
Einige Arbeitsgruppen untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Metallionen auf Esterhydrolysen. Yu et al.^[89] fanden z. B., dass Micellen aus kationischen Amphiphilen die Metallionen-katalysierte Hydrolyse in Wasser inhibieren, während die Reaktion durch anionische Aggregate (z. B. aus SDS) katalysiert wird. Die Reihenfolge der Reaktivität in der hydrolytischen Reaktion mit $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{La}^{3+}$ (Tabelle 2) wird wesentlich durch die Polarisierbarkeit des solvatisierten Metallions im micellaren Medium beeinflusst.

Tabelle 2: Geschwindigkeitskonstanten von pseudo-1. Ordnung bei der Hydrolyse von PNPP (Schema 2) bei pH 7 und 25 °C.^[89]

Amphiphil	Metallionen					
	ohne	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	La^{3+}
ohne	0.02	16.20	0.92	1.10	0.81	0.47
CTAB	0.02	14.50	0.86	0.95	0.80	0.21
SDS	0.02	20.00	0.98	1.67	1.84	0.88
Brij 35	0.03	16.70	0.92	1.13	0.82	0.47

Huang et al.^[92] beobachteten für die durch Cu^{2+} -katalysierte Hydrolyse in Metallomicellen Reaktivitätsunterschiede für die Substrate PNPP und PNPA (siehe Schema 2), die sich durch deren unterschiedliche Struktur erklären lassen. Bei der Hydrolyse von PNPA handelt es sich um eine intermolekulare Reaktion, bei der Hydrolyse von PNPP dagegen um eine intramolekulare Reaktion, die vermutlich auf die Fähigkeit des Substrats zur Koordination an das Metallion (Cu^{2+}) zurückzuführen ist.

Eine effektivere Katalyse scheint bei der Nutzung von Metallkomplexen mit hemilabilen amphiphilen Liganden möglich (Schema 5),^[91] die durch einen nucleophilen Angriff auf die Carboxygruppe des Esters eine Hydrolyse begünstigen (das System in Lit. [91a] (Zn^{2+} , Ligand, CTAB) ergibt eine 7000fache Beschleunigung). Aus diesem Grund werden in hydrolytischen Metalloenzym-Modellreaktionen häufig Metallionenkomplexe mit mehreren OH-Gruppen eingesetzt. Diese Gruppen wirken wie durch Metallionen aktivierte Nucleophile. Die positiv geladene Stern-Schicht von



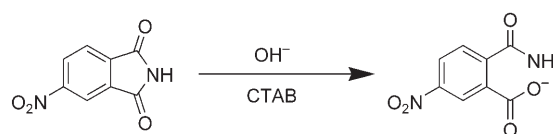
Schema 5. Beispiele für hemilabile amphiphile Liganden zum Aufbau von Metallo-micellen.

CTAB-Micellen erhöht die Elektrophilie des Metallions bezüglich des micellar gebundenen Substrats. Zudem wurde eine unterschiedliche Komplexierung des Metallions in CTAB (Cu/L 2:1) und in Brij 35 (Cu/L 1:2) beobachtet (Brij 35 = Polyoxyethylen[23]monolaurylether).^[93,94]

Eine enantioselektive Hydrolyse von Aminosäureestern beschreiben You et al.^[108] Bei Verwendung eines metallomicellaren Systems aus lipophilem L-Histidinol und Zinkionen wurde als höchste Enantioselektivität für racemischen N-Dodecanoylleucin-4-nitrophenylester $k_S/k_R = 3$ bestimmt.

Berichte zu solvolytischen Reaktionen in micellaren Systemen sind nicht auf die Hydrolyse von Nitrophenylestern beschränkt. Khan et al. untersuchten z. B. den Einfluss von Salzen und Zusätzen organischer Lösungsmittel auf Umsetzungen von Phthalsäure-^[109] (Schema 6) und Salicylsäurederivaten^[110] in Micellen.

Eine Erhöhung der CMC und schrittweise Lysis durch den Zusatz von organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril bewirkt eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa den Faktor 10. Ein bezüglich der Gegenionen der kationischen Micellbildner (CTAB) gleichioniger Zusatz (NaBr) führt

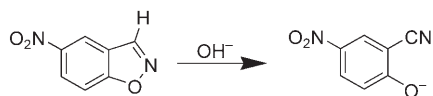


Schema 6. Alkalische Hydrolyse von Phthalsäurederivaten.

ebenfalls zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, was auf den Austausch von Hydroxidionen durch Halogenidionen und damit die Herabsetzung der Konzentration eines der Reaktionspartner in der Stern-Schicht zurückzuführen ist.

Bei der Reaktion von Chlordinitrobenzol mit Hydroxidionen wurde ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration gefunden.^[111] Bei steigenden Tetradecyltrimethylammoniumbromid(TTAB)-Konzentrationen nahm die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der Solubilisierung des hydrophoben Substrats zu.

Vesikelbildner und deren Aggregate werden ebenso wie Micellen häufig als Modelle für natürliche Membranen verwendet. Die in Schema 7 aufgeführte Kemp-Eliminierung

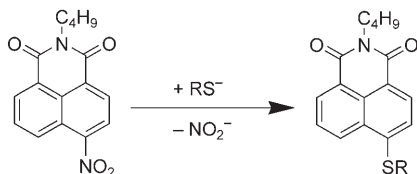


Schema 7. Kemp-Eliminierung von 5-Nitro-1,2-benzisoxazol.

verläuft in einer vesikulären Doppelschicht aus Dioctadecyldimethylammoniumchlorid und Natriumdidecylphosphat bis zu 65-mal schneller als in Wasser.^[112] Durch die lokal erhöhte Hydroxidionenkonzentration in der Pseudophase ist eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei einer bestimmten Vesikelzusammensetzung zu beobachten.

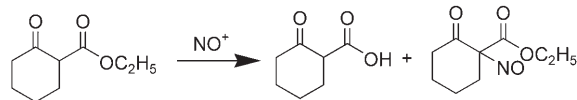
Die Hydrolyse von Benzoylchloriden und Benzolsulfonylchloriden in wässrigen Micellen wurde von Bunton untersucht.^[113] Gegenüber der Reaktion in der wässrigen Phase ist die micellare Reaktion gehemmt, in anionischen Micellen mehr als in kationischen.

Die Beschleunigung der nucleophilen Substitution der Nitrogruppe durch Thiole (Schema 8) um den Faktor 400 000 bei Zugabe von CTAB wird erhöhten Konzentrationen der Ausgangsverbindungen in den Micellen sowie lokalen Effekten auf das Säure-Base-Verhalten der nucleophilen Thiolationen im Gleichgewicht zugeschrieben.^[114]



Schema 8. Thiolytische Substitution einer Nitrogruppe. R = Ph.

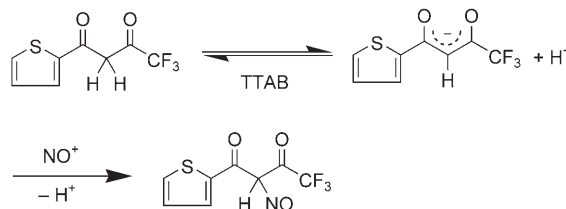
Iglesias^[115] untersuchte das Verhalten von Diketonen und β -Ketosäuren in Micellen unter dem Einfluss von Säuren und Basen. Dabei fand sie, dass Hydrolyse und Nitrosylierung in Abhängigkeit vom Typ der Tenside konkurrierten (Schema 9). Cyclohexanon-2-carbonsäureester wurden in



Schema 9. Hydrolyse und Nitrosylierung in wässrigen Micellen.

sauren micellaren Medien aus kationischen Tensiden (Tetradecyltrimethylammonium-Salze, TTAX) und anionischen Tensiden (SDS) umgesetzt; während Micellen aus kationischen Tensiden die Nitrosylierung inhibierten, war diese Reaktion in SDS-Dispersionen gegenüber der Esterhydrolyse bevorzugt.^[115,116]

Durch die Stabilisierung der Enolform der in Schema 10 gezeigten Diketo-Verbindung in micellarer Umgebung wird ihr Säurecharakter stark erhöht, und dadurch können Reaktionen mit Elektrophilen wie Nitrosylionen in der positiv geladenen Grenzschicht der Micelle bis zu 30-mal schneller ablaufen als in Wasser.^[117]

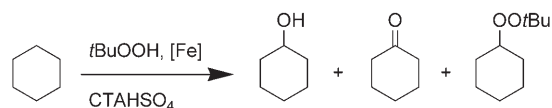


Schema 10. Nitrosylierung in micellarem Medium.

5.2. Oxidationen

Oxidationen spielen als micellare Reaktionen eine eher untergeordnete Rolle. Dabei ist der (enzymatische) oxidative Abbau von toxischen organischen Substanzen bei Boden- und Trinkwasseruntersuchungen von großem Interesse,^[118–120] und bei diesen Untersuchungen werden häufig micellare Dispersionen verwendet, da organische Substanzen in der Regel nur schlecht in Wasser löslich sind.

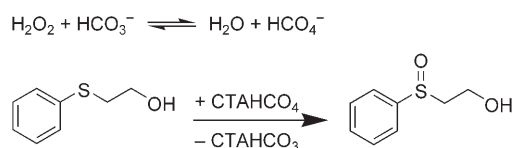
Bei der Oxidation von Cyclohexan mit *tert*-Butylhydroperoxid in Gegenwart eisenhaltiger biomimetischer Methanmonooxygenase-Enzymkomplexe (z. B. [Fe]: [Fe₂O(η^1 -H₂O)-(η^1 -OAc)L₂]³⁺, L = Tris[(2-pyridyl)methyl]amin)^[121] steigt die TON zu den Oxidationsprodukten (Schema 11) mit zunehmender Tensidmenge um den Faktor 10 und ist mit der TON in nichtwässrigen Systemen (Acetonitril als Lösungsmittel) vergleichbar. Bei einer Auftragung der TON gegen die Tensidkonzentration zeigt der Kurvenverlauf einen Wendepunkt nach dem Erreichen der CMC des verwendeten Tensids.



Schema 11. Oxidation von Cyclohexan in micellarem Medium.

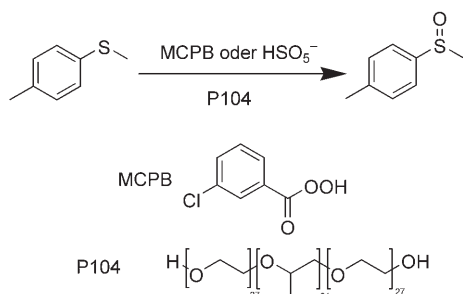
Bei der Sulfoxidation von Thiolen mit amphiphilen Hydrogenperoxycarbonaten (CTAHCO₄), die durch Oxidation von Cetyltrimethylammoniumhydrogencarbonaten mit Wasserstoffperoxid entstehen (Schema 12), konnten bis zu 180fache Steigerungen der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden.^[122] Auf diese Weise hergestellte und durch Bicarbonat aktivierte Peroxide werden als „grüne Oxidationsmittel“ in der organischen Synthese zum Abbau chemischer Kampfstoffe und für Bleichprozesse vorgeschlagen.^[123–125]

Unterschiedliches Reaktionsverhalten in Wasser und in micellarem Medium konnte im Fall der Sulfoxidation mit wasserlöslichem Peroxomonosulfat sowie mit in Wasser



Schema 12. Sulfoxidation mit amphiphilen Hydrogenperoxycarbonaten.

schlecht löslicher *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPB) beobachtet werden.^[126] Die gesteigerte Reaktivität bei der Oxidation von hydrophoben Sulfiden mit hydrophober *meta*-Chlorperbenzoesäure wird mit der erhöhten Konzentration der Reaktanten im inneren Bereich der aus Triblock-Copolymeren (P104) gebildeten Micellen begründet (Schema 13). Die Oxidation mit Peroxymonosulfat verläuft dagegen in Wasser leichter als in micellaren Systemen, weil in diesen die Reaktionspartner durch ihre unterschiedliche Löslichkeit wenig Kontakt haben.

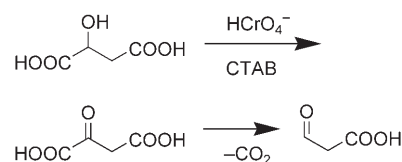


Schema 13. Sulfoxidation mit unterschiedlichen Peroxidquellen.

Auch Enzyme werden bei der chemischen Synthese von Sulfoxiden verwendet. Durch Immobilisierung (Verkapselung, Physisorption oder Chemisorption oder kovalente Anbindung an SiO_2) von Mikroperoxidase 11 steigerten Kadnikova et al.^[127] die Ausbeute bei der Oxidation von Sulfiden mit Wasserstoffperoxid in micellarem Medium um das Dreifache bis Fünffache bei Enantioselektivitäten von bis zu 40 % *ee*.

Bei der Epoxidierung von Styrol in micellarem Medium mit Mangan-Porphyrinato-Komplexen, die ein zu Cytochrom P450 biomimetisches System darstellen, wurden in Gegenwart von Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel unterschiedliche katalytische Aktivitäten für verschiedene Micellbildner gemessen.^[128] Dass mit Cetylpyridiniumchlorid 90 %, mit CTAB aber nur 25 % Umsatz erreicht wurden, wird mit π -Wechselwirkungen zwischen der Pyridiniumstruktur und dem aromatischen System des Substrats in der Palisadenschicht der Micelle erklärt. Erhöhte Aggregationszahlen und eine bessere Solubilisierung stützen diese Erklärung.

Die Geschwindigkeit der Oxidation von Äpfelsäure zu Oxalessigsäure bzw. zu Kohlendioxid und β -Oxopropionsäure mit Chrom- bzw. Mangan-Katalysatoren (Schema 14) konnte durch einen Wechsel vom wässrigen ins micellare System verdoppelt werden.^[129,130] Beim Austausch der Gegenionen (Bromid) in kationischen Micellbildnern wie CTAB durch die oxidierende Spezies HCrO_4^- wurde die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich gesteigert, da auf diese Weise die Konzen-



Schema 14. Oxidation von Äpfelsäure in micellarem Medium.

tration des anionischen Reaktanten in der Stern-Schicht der Micelle lokal erhöht wurde. Für anionische Micellen hingegen wurde keine Beschleunigung gefunden.

In der Biochemie sind enzymatische Elektronentransferreaktionen von herausragender Bedeutung. Vergleichbare Redoxreaktionen, durchgeführt in micellaren Systemen, können als Modellsysteme für biologische Prozesse fungieren. Das et al.^[131,132] fanden für die Cr^{VI} -katalysierte Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden eine beschleunigende Wirkung durch anionische Micellen und umgekehrt eine inhibierende Wirkung durch kationische Micellen aus Cetylpyridiniumchlorid, was sie auf das Vorhandensein eines positiv geladenen Übergangszustands zurückführten.

Die Abstraktion eines Elektrons von Phenylhydrazin durch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ wird durch anionische Micellbildner (z. B. SDS) inhibiert.^[133] Die Stärke der Inhibierung hängt dabei von der Konzentration des Substrats in der Nähe der Micelloberfläche ab. So bewirkt die Zugabe von Harnstoff eine Verdrängung des Substrats aus der Stern-Schicht und führt zu einer weiteren Verlangsamung der Oxidationsreaktion.

Die Redoxreaktion von Alkylferrocenen mit Glucoseoxidase wurde von Ryabov et al.^[134] in unterschiedlicher micellarer Umgebung untersucht. Die Geschwindigkeit des Elektronenübergangs ist vom Alkylrest des Ferrocens und von der Ladung der Micelle abhängig. So wurde in kationischen Micellen (CTAB) mit *n*-Butylferrocen eine Reaktionsbeschleunigung (14fach) und in anionischen Micellen (SDS) mit *n*-Pentylferrocen eine Inhibierung (3000fach) verglichen mit Micellen aus (nichtionischem) Triton X-100 beobachtet (Triton X-100 = Octylphenolpolyethylenglycol-ether).

Zeng et al.^[135,136] beschrieben vor kurzem die durch Übergangsmetalle (Cu, Fe, Co und Mn) katalysierte Oxidation von Hydrochinon mit Wasserstoffperoxid im micellaren System. Die Beschleunigung der Reaktion durch das micellare Medium begründeten sie mit Konzentrationseffekten sowie elektrostatischen Einflüssen der Micellbildner auf Substrate und Übergangszustände.

Die Kinetik der Oxidation von Hydroxylamin durch Vanadium(v)-Verbindungen wird von Swain und Panigrahi^[137] beschrieben. Micellen aus SDS bewirken eine moderate Reaktionsbeschleunigung.

Polypeptide werden häufig als Modelle für natürliche Proteine oder Enzyme verwendet. Die katalytische Oxidation von *N*-Alkyl-1,4-dihydronicotinamiden im micellaren Medium in Gegenwart eines aus 53 Aminosäuren aufgebauten Peptids wurde von Tomizaki et al.^[138] untersucht. Durch den Einsatz micellbildender Moleküle kann die Substratkonzentration am katalytisch aktiven Zentrum erhöht werden. Je länger die Alkylketten der Tenside sind, um so mehr hydrophobes Substrat kann aufgenommen werden,

wodurch sich die Oxidationsgeschwindigkeit bis auf das Sechsfache steigern lässt.

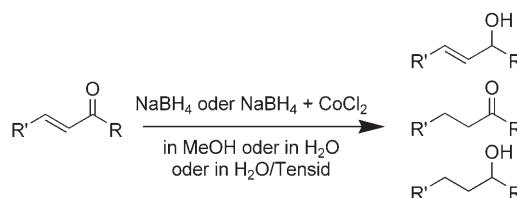
5.3. Reduktionen

Was Reduktionen im micellaren Medium betrifft, sind vor allem Reaktionen von Carbonylverbindungen mit Natriumborhydrid sowie Hydrierungen von olefinischen Doppelbindungen mit elementarem Wasserstoff bekannt. Die meisten der Substrate sind prochiral, sodass die Möglichkeit einer enantioselektiven Reaktionslenkung besteht. Chiralität kann durch optisch aktive Tenside in der Micelle oder durch optisch aktive Hydrierkatalysatoren induziert werden. Die klassischen Ergebnisse in optisch aktiven Micellen bewegen sich zwischen zwei Extremen. Goldberg et al.^[139] fanden 1978 bei der Reduktion von Phenyl-*n*-propylketon in Micellen aus α -Phenylethyl-dodecyldimethylammoniumbromid eine induzierte Enantioselektivität von nur 1.66 % *ee*. Dagegen wurde 1988 von chinesischen Autoren berichtet, dass bei einer analogen Reduktion von Acetophenon in wässrigen Micellen aus Dodecyl- β -D-glucopyranosid eine spektakuläre Enantioselektivität von 98 % *ee* erreicht werden konnte.^[140] Es ist vorstellbar, dass in diesem Fall das Reduktionsmittel Natriumborhydrid in einem vorgelagerten Schritt mit dem Tensid reagierte, sodass ein chirales Reagens vorlag, denn im Allgemeinen ist die Induktion durch homochirale Micellen schwach.

Die niedrige stereochemische Induktion liegt möglicherweise an der dynamischen Instabilität von Micellen, denn in neueren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass in micellanalogen optisch aktiven Dendrimeren als Modell für stabilisierte Micellen wesentlich höhere Enantioselektivitäten (mehr als 50 % *ee*) bei der Reduktion prochiraler Ketone erzielt werden können als in entsprechenden supra-molekularen wässrigen Micellen oder Vesikeln (weniger als 10 % *ee*).^[141] Cerichelli et al.^[142] reduzierten Acetophenonderivate in kationischen Micellen [aus CTAB und Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) gebildet] und führten eine kinetische Analyse durch. Danach ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion in der wässrigen Pseudophase wesentlich größer als die in der micellaren Phase.

Die Regioselektivität der Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen mit Natriumborhydrid wurde von Aramini et al.^[143] untersucht (Schema 15). Die Autoren verwendeten alternativ auch $\text{NaBH}_4 + \text{CoCl}_2$ als Reduktionssystem und nutzten als Medien MeOH, Wasser oder Wasser in Kombination mit einem micellbildenden Tensid. Je nach gewähltem System konnte jedes der drei möglichen Produkte selektiv hergestellt werden. Von einer großen Zahl untersuchter Tenside stellten sich schließlich SDS und CTAB als die effizientesten heraus. Als besonders günstig erwies sich zudem die Kombination $\text{NaBH}_4 + \text{CoCl}_2$.

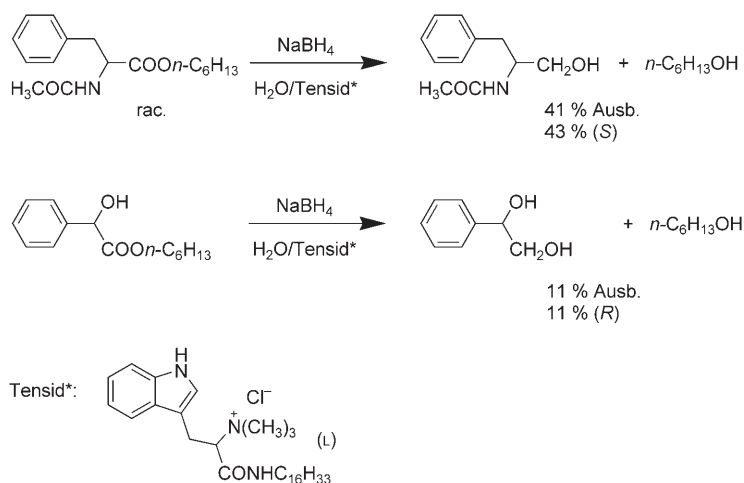
Hohe Regioselektivitäten wurden auch bei der Reduktion α,β -ungesättigter Ketone in Gegenwart glycosidischer Amphiphile beobachtet. Mit Natriumborhydrid entstehen fast



Schema 15. Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen mit Natriumborhydrid in micellarem Medium.

ausschließlich die ungesättigten Alkohole. Werden ringförmige Ketone als Ausgangsverbindungen eingesetzt, verläuft die Reduktion bezüglich der *cis/trans*-Isomere erstaunlich stereoselektiv. Die Enantioselektivität wurde nicht untersucht.^[144]

Auch Ester wurden unter kationisch micellaren Bedingungen mit NaBH_4 reduziert.^[145] Die Ausbeuten waren von der Struktur der Reste R und R' in RCOOR' sowie der Struktur des Tensids abhängig. Besonders gute Ergebnisse lieferte das Tensid Cetyltrimethylhydroxyethylammoniumbromid. Beim Einsatz eines optisch aktiven Tensids, abgeleitet von L-Tryptophan, wurden für racemische chirale Ester kinetische Racematspaltungen beobachtet (Schema 16).



Schema 16. Kinetische Racematspaltung durch chirale Tenside.

Eine interessante Rolle können wässrige Micellen in der homogenen asymmetrischen Hydrierung von Aminosäurevorstufen spielen. Hatte man in früheren Versuchen lediglich eine Stabilisierung des Katalysatorsystems durch die Gegenwart von Amphiphilen feststellen können,^[146] wurde schließlich bei der Hydrierung von (*Z*)- α -Acetamidozimtsäuremethylester mit einem optisch aktiven Rhodium-Phosphan-Komplex bei Zusatz von Amphiphilen eine signifikante Zunahme von Aktivität und Enantioselektivität verglichen mit einer Hydrierung in reinem Wasser gefunden.^[147] Der Effekt konnte für ganz unterschiedliche Tensidtypen beobachtet werden, wie aus einer Zusammenstellung in Tabelle 3 hervorgeht. Das Produkt wurde durch Extraktion mit Chloroform isoliert, wobei Tensid und Katalysator in der wässrigen Phase verblieben. Gegenüber dem Substrat wurde das Tensid

Tabelle 3: Hydrierungen von Aminosäurevorstufen in Gegenwart von Tensiden.

Tensid	$t_{1/2}$ [min]	ee [%]
ohne Tensid in Methanol	2	90
ohne Tensid in Wasser	90	78
anionisch		
Natriumdodecylsulfat (SDS)	6	94
kationisch		
Cetyltrimethylammoniumhydrogensulfat (CTAHSO ₄)	5	95
zwitterionisch		
N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-ammonium-1-propan sulfonat	5	93
nichtionisch		
Polyoxyethylen(10)hexadecylether (Brij 56)	7	95

BPPM = (2S,4S)-N-tert-Butyloxycarbonyl-4-diphenylphosphanyl-2-diphenylphosphanylmethylpyrrolidin

im Unterschuss (20 Mol-%) eingesetzt, für eine micellare Wirkung spricht aber, dass ein signifikanter Effekt auf Aktivität und Enantioselektivität erst oberhalb der CMC zu beobachten ist.

Eine Rückgewinnung des katalytischen Systems und die saubere Trennung von Produkt, Tensid und Katalysator waren durch den Einsatz von polymerisierten Micellen,^[148] amphiphilen Polymeren^[149] oder auch immobilisierten Amphiphilen^[150] möglich. Solche makromolekularen Amphiphile konnten in einem Membranreaktor eingesetzt werden.^[151] Neben einer Reihe von Dehydroaminosäurederivaten^[152] konnten auch Dehydrophosphonsäureester^[153] und Dehydrophosphinsäureester^[154] mit Erfolg asymmetrisch hydriert werden. Mitunter wurden unerwartet hohe Anstiege in der Enantioselektivität erhalten.^[155]

In den bisherigen Beispielen wurde die Enantioselektivität durch den Katalysator induziert. Beim Einsatz nichtchiraler Katalysatoren und optisch aktiver Amphiphile, wie Cholesterol,^[156] Kohlenhydrat^[157] und α -Aminosäurederivate,^[158] wurden nur schwache Induktionen mit ee-Werten von bis etwa 11 % beobachtet. Speziell der Einsatz von D- und L-Prolinaten und D,D-, L,L-, D,L- und L,D-Prolylprolinaten als hydrophilen Kopfgruppen lieferte wichtige Hinweise auf den Ort der Reaktion in der Micelle.^[158] Die Übertragung der Chiralität weist darauf hin, dass die Hydrierung in der Palisadenschicht, d.h. im Übergang von Kopfgruppe zum hydrophoben Kern,^[2a] stattfindet. Andere wichtige Hinweise auf einen intramicellaren Mechanismus wurden aus „pulsed-field gradient spin echo“-NMR-Messungen (PGSE-NMR) gewonnen.^[159]

Das micellbildende Tensid konnte in der Kopfgruppe mit einem optisch aktiven Rhodium-Komplex funktionalisiert werden. Die Wirkung der daraus geformten Micellen war zunächst enttäuschend, da die Oberfläche so dicht mit dem Katalysator belegt war, dass sich Katalysator und Micelle offensichtlich in ihrer Wirkung gegenseitig behinderten. Erst

bei „Mischmicellen“ mit SDS als inertem Tensid konnte eine optimale Wirkung erreicht werden^[160] (siehe auch Abschnitt 6).

Wählt man statt Wasser Deuteriumoxid als Medium, so beobachtet man während der Hydrierung im Produkt einen CH/CD-Austausch vorwiegend in α -Stellung zur Estergruppe.^[161] Der Austausch kann durch kationische Micellbildner signifikant gesteigert werden, dagegen wirkt SDS inhibierend, wahrscheinlich, weil SDS-Micellen für D₂O weniger durchlässig sind.^[162] Als Folge davon sind Hydrierungen in SDS-Micellen weniger pH-abhängig als in kationischen, zwitterionischen und nichtionischen Micellen.^[163] Mechanistisch ist ein Aktivierungsschritt für die Hydrierung anders einzuordnen als für den CH/CD-Austausch.^[164]

Die Kinetik der durch Rhodium-Komplexe katalysierten micellaren Hydrierung von (Z)- α -Acetamidozimtsäuremethylester wurde von Weitbrecht et al.^[165] untersucht. Sie setzten SDS als anionisches und Marlupal O13/80 (einen achtfach ethoxylierten C₁₃-Alkohol) als nichtionisches Tensid ein und fanden in beiden Fällen, dass die Dissoziationskonstante des Katalysator-Substrat-Komplexes unter micellaren Bedingungen wesentlich kleiner ist als in reinem Methanol und dass damit die Insertion von Wasserstoff eindeutig zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird.

Auf der Basis dieser kinetischen Messungen kann man die Aktivitätssteigerung der Hydrierung in micellarem Medium verglichen mit der Reaktion in Wasser als einen Konzentrationseffekt deuten: Substrat und Katalysator begegnen sich auf engstem Raum und bilden einen stabilen, der Reaktion vorgelagerten Substratkomplex. Über die Löslichkeit von Wasserstoff in Micellen gibt es noch keine verlässlichen Daten, aber sie ist mit Sicherheit höher als in Wasser. Schwieriger ist es, den manchmal spektakulären micellaren Effekt auf die Enantioselektivität zu deuten. Wahrscheinlich kann man die Micelle als ein Solvens mit günstiger Molekülordnung betrachten.

Wie Yonehara et al.^[166] zeigten, lassen sich mit Rhodium-Phosphinit-Komplexen eine Reihe von ungesättigten Substraten unter micellaren Bedingungen erfolgreich hydrieren, doch die Enantioselektivität ist stark von der Substratstruktur abhängig.

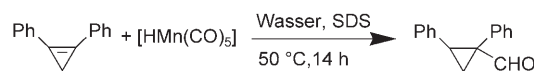
Der Effekt von Tensiden oder auch gemischten Tensidsystemen auf den Hydridtransfer von Methylenblau in der Leukoform zu 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon wurde von Zeng et al. studiert.^[167] Ionische Micellen wirkten in der Regel inhibierend, während nichtionische Tenside praktisch ohne Einfluss blieben, was auf elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Charge-Transfer-Komplex hindeutet.

5.4 C-C-Kupplungen

Die Hydroformylierung ist aus industrieller Sicht die bedeutendste homogen katalysierte Reaktion mit über neun Millionen Jahrestonnen Produktionsumfang, wovon wesentliche Anteile in wässrigen Systemen produziert werden.^[168] Während Propen erfolgreich in wässrigem Medium hydroformyliert werden kann, versagt dieses Verfahren bei höheren Olefinen, da deren Löslichkeit in Wasser zu gering ist. Hier

setzen Versuche mit Tensiden als Phasenvermittler ein, von denen einige diskutiert werden sollen.

Als eine der ersten noch stöchiometrischen Hydroformylierungen in einem wässrig micellaren System wurden Cyclopropenderivate mit Überschüssen von $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$ in Gegenwart von SDS zu ca. 90 % zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt (Schema 17).^[169]



Schema 17. Stöchiometrische Hydroformylierung mit Manganpentacarbonylhydrid.

Rüisager und Hanson^[170] berichteten über die Hydroformylierung von 1-Octen in wässrigen Systemen mit in situ präparierten Katalysatoren aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}]$ (acac = Acetylacetonat) und Tris(*meta*-sulfonatophenyl)phosphan Natriumsalz (TPPTS) in Gegenwart von CTAB. NMR-spektroskopisch konnten in Wasser starke Wechselwirkungen zwischen dem CTAB der Micelle und TPPTS nachgewiesen werden. Es wurden optimale Konzentrationen für die Amphiphile und den Liganden bestimmt.

Gimenez-Pedros et al.^[171] hydroformylierten 1-Octen und 1-Decen in wässrigen Zweiphasensystemen mit wasserlöslichen Rhodium-Komplexen, die tetrasulfoniertes 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan oder 1,4-Bis(diphenylphosphanyl)butan enthielten, in Gegenwart verschiedener Tenside. Die besten Resultate erzielten sie dabei mit Cetyltrimethylammoniumhydrogensulfat.

Li et al.^[172] hydroformylierten 1-Dodecen mit dem wasserlöslichen Komplex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{tppts})_2]$ als Katalysator in Gegenwart verschiedener Micellbildner. Die besten Ergebnisse bezüglich Ausbeute und Regioselektivität (*n*/*iso*-Verhältnis der Aldehyde) wurden für gemischte Micellen aus Cetylpyridiniumchlorid mit SDS, Dodecylbenzolsulfonat, Triton X-100 oder Brij 35 erhalten.

Mao et al.^[173] untersuchten die Kinetik der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{tppts})_2]$ als Katalysatorvorstufe im wässrigen Zweiphasensystem in Gegenwart von CTAB. Sie erzielten bei moderaten Substrat/Rhodium-katalysator-Verhältnissen beachtliche *n*/*iso*-Aldehydselektivitäten (bis ca. 20), die eine Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit zeigen. Nach Auffassung der Autoren findet die Katalyse in der Phasengrenzschicht zwischen der Oberfläche der Micelle und der Wasserphase statt (Stern-Schicht).

Li et al.^[174] beschäftigten sich mit der Hydroformylierung langkettiger 1-Olefine (C_6 – C_{12}) mit Rh-TPPTS-Komplexen in wässrig organischen Zweiphasensystemen mit CTAB als Phasenvermittler. Bei der Hydroformylierung von 1-Dodecen mit $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{tppts})(\text{bisbis})]$ (Bisbis = Natriumsalz von sulfoniertem 2,2'-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-1,1'-biphenyl) als Katalysator in wässrigen Zweiphasensystemen wurden Regioselektivitäten von 96 % bezüglich *n*-Tridecanal bei 120 °C und 20 bar CO/H_2 erreicht. Dabei wird die Existenz von großen, gemischten Micellen angenommen. SDS inhibiert die Reaktion.

Eine weitere chinesische Arbeitsgruppe^[175] befasste sich mit der Hydroformylierung von 1-Olefinen mit verschiedenen Rh-Komplexen in wässrigen Zweiphasensystemen in Gegenwart von thermoregulierbaren amphiphilen Liganden, z. B. $(\text{P}[p\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}])_3$. Diese Liganden fungieren in organisch-wässrigen Systemen als Reagentien zum Katalysatortransfer: Bei niedrigen Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) befinden sie sich in der wässrigen und bei 120 °C in der organischen Phase. Die Rückgewinnung des Katalysatorsystems ist so durch Abkühlen auf Raumtemperatur möglich. Das Prinzip wurde überzeugend anhand von 1-Decen demonstriert, wobei der Katalysator zwanzigmal ohne größeren Aktivitäts- oder Selektivitätsverlust zurückgewonnen werden konnte. Bei moderaten Decen/Rh-Verhältnissen konnten TONs von mehr als 19000 und TOFs von etwa 200 h^{-1} erzielt werden. Erste Versuche zur Hydroformylierung des nachwachsenden Rohstoffs Oleylalkohol erbrachten mittelständige Aldehyde.^[175c]

Oehme et al.^[176a] fanden, dass bei Zusatz von amphiphilen Additiven die Hydroformylierung von 1-Dodecen mit Rhodium-Komplexen der wasserlöslichen Liganden $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$ oder $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ im wässrigen Zweiphasensystem bei 120 °C und 60 bar CO/H_2 mit guten Umsätzen verläuft; das Dodecen/Rh-Verhältnis betrug dabei 10000:1. Bei cyclischer Führung des Katalysators ohne Einsatz grenzflächenaktiver Stoffe wurden TONs von ca. 50000 und bei der Verwendung von Polyoxyalkylen-Triblock-Copolymeren TONs von mehr als 65000 erreicht. Der Vorteil des Triblock-Copolymers im Vergleich zu niedermolekularen Tensiden besteht darin, dass nach dem Abkühlen die organische Phase leicht von der wässrigen Phase getrennt werden kann. Die Anwendung von auf anorganischen Trägern immobilisierten Tensiden in Hydroformylierungen wurde geprüft, ergab aber nicht die erhofften Aktivitäten.^[176b]

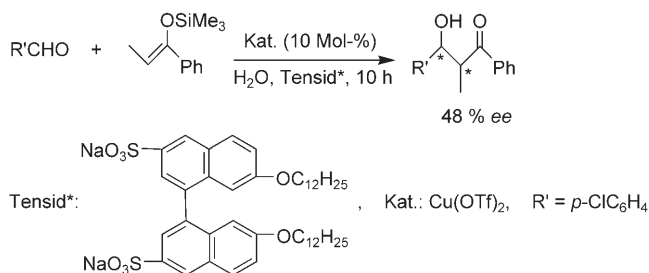
Zarka et al.^[177] synthetisierten amphiphile wasserlösliche Diblock-Copolymere basierend auf 2-Oxazolinen mit N-heterocyclischen Rhodium-Carben-Komplexen. Die erhaltenen hochmolekularen Katalysatoren wurden für die Hydroformylierung von 1-Octen in wässrigen Zweiphasensystemen angewendet und konnten dreimal zurückgewonnen werden, wobei allerdings drastische Abnahmen der *n*/*iso*-Verhältnisse beobachtet wurden. Die Möglichkeit der Hydroformylierung in Mikroemulsionen^[178] soll an dieser Stelle nur erwähnt werden.

Wegen ihrer allgemeinen Bedeutung in der Synthese organischer Verbindungen sollen hier sonstige C-C-Bindungen unter wässrig micellaren Bedingungen diskutiert werden. Bassetti et al.^[179] führten Michael-Additionen mit Butenon und 2,4-Pentandion in wässrigen Lösungen in Gegenwart kationischer Tenside durch. Interessanterweise reagieren die beiden Reaktionspartner in Micellen ohne Zusatz einer Base.

Kobayashi et al.^[180] entwickelten wasserstabile Lewis-Säuren (z. B. Lanthanidtriflate) als wirkungsvolle Katalysatoren für Aldolreaktionen und verwandte Reaktionen in wässrigen Medien. Durch Zugabe von Tensiden wie SDS und Triton X-100 konnten die Umsätze zahlreicher Reaktionen gesteigert werden (LASC = Lewis acid-surfactant combined

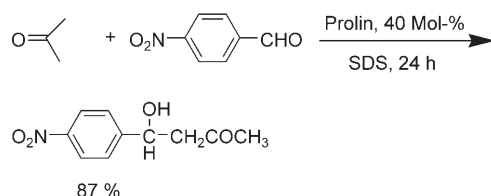
catalyst). Asymmetrische Aldolreaktionen wurden mithilfe verschiedener LASCs und chiraler Liganden realisiert (Beispiel siehe Abschnitt 6).

Eine asymmetrische Mukaiyama-Aldolreaktion in Wasser mit chiralen disulfonierten Binaphthylalkylethern (Schema 18) von Li et al.^[181] ergab moderate *ee*-Werte (weniger als 50 %), wobei als Lewis-Säuren Ga(OTf)₃, Sc(OTf)₃ und Cu(OTf)₂ eingesetzt wurden. Das chirale Amphiphil wurde äquimolar zum Substrat angewendet.



Schema 18. Asymmetrische Mukaiyama-Aldolsynthese mittels eines chiralen amphiphilen Disulfonats.

Auch die durch L-Prolin katalysierte Aldolreaktion zwischen Nitrobenzaldehyd und verschiedenen Ketonen in wässrigen anionischen Micellen wurde untersucht.^[182] In die Langzeitreaktionen (bis 120 Stunden) wurden verschiedene Micellbildner eingesetzt, wobei SDS als günstigstes Detergens nach fünf Stunden mit Aceton und 40 Mol-% Prolin 87 % Umsatz ergab (Schema 19). Für Butanon, Cyclopentanon und Cyclohexanon wurden *syn/anti*-Produkte in Verhältnissen zwischen 93:7 und 1:1 gefunden. Enantiomerenüberschüsse wurden nicht angegeben.

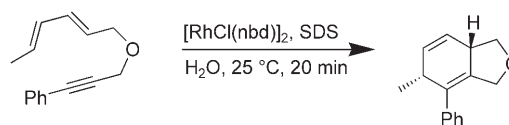


Schema 19. Durch L-Prolin katalysierte micellare Aldolsynthese.

Otto et al.^[183a] beobachteten bei Diels-Alder-Reaktionen von substituierten 2-Propenen mit Cyclopentadien in Wasser durch Kombination von Lewis-Säuren und micellaren Systemen eine millionenfache Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der micellare Effekt von SDS, CTAB und Dodecylheptaoxyethylenether in Gegenwart von Kupfer- und Zinkbis(dodecylsulfat) wurde untersucht. Von der gleichen Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass diese Reaktionen in Vesikeln bis zu 850-mal schneller ablaufen können als in Micellen.^[183b,c]

Eine Phosphan-freie intramolekulare stereoselektive [4+2]-Dienin-Cycloaddition in Wasser in Gegenwart von SDS und [RhCl(nbd)₂] (nbd = Norbornadien) beschrieben

Motoda et al.^[184] Die Ausbeuten lagen in den besten Fällen zwischen 71 und 97 % (Schema 20).



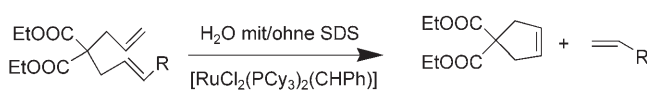
Schema 20. Rhodium-katalysierte [4+2]-Dienin-Cycloaddition in SDS-Micellen.

Uozumi et al.^[185] entwickelten amphiphile Polystyrol-Polyethylenglycol-Harze mit Ankergruppen zur Bindung von Allyl-Palladium-Komplexen. Diese polymergebundenen amphiphilen Komplexe wurden für verschiedene katalytische Reaktionen unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) über eine lange Reaktionsdauer getestet (z. B. Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, Hydroxycarbonylierungsreaktionen). Mit chiralen Imidazoindolphosphan-Ankergruppen als Liganden konnten in asymmetrischen Allylalkylierungen Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99 % *ee* erzielt werden.

Drei amphiphile wasserlösliche Diblock-Copolymere auf 2-Oxazolin-Basis mit N-heterocyclisch gebundenen Palladium-Carben-Gruppen wurden von Nuyken et al.^[186] synthetisiert. Die polymergebundenen Komplexe bildeten in Wasser Aggregate mit hydrodynamischen Radien von 10–30 nm. Die Komplexe wurden in Heck-Reaktionen eingesetzt, wo sie TOFs von bis zu 570 h⁻¹ zeigten. Analog immobilisierte Grubbs-II-Metathese-Katalysatoren wurden in Wasser als Medium für die ringbildende Polymerisation eingesetzt. Die Katalysatoren konnten bis zu fünfmal wiedergewonnen werden, wobei die Umsätze allerdings stark zurückgingen.

Oehme et al.^[149a,176b,187] untersuchten C-C-Knüpfungen in Gegenwart von Tensiden. So wurden Heck-, Sonogashira- und besonders Suzuki-Reaktionen von Arylhalogeniden mit Boronsäuren und wasserlöslichen Pd-Phosphan-Komplexen untersucht, bei denen [PdCl₂[Ph₂P(CH₂)₄SO₃K]₂] als Präkatalysator eingesetzt wurde. Dabei wurden substituierte Iod-, Brom- und Chlorarene sowie unterschiedlich substituierte Boronsäuren getestet. Monomere Tenside wie CTAB, SDS usw. können die Aktivität und Selektivität der Reaktionen signifikant erhöhen, beeinträchtigen aber Phasentrennung und Produktisolierung. Die Produktabtrennung kann allerdings erleichtert werden, indem die Amphiphile auf Kieselgelen immobilisiert werden.^[176b]

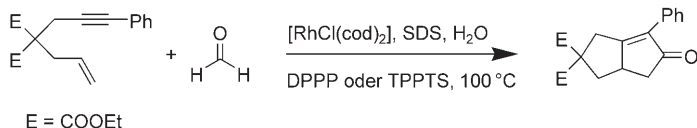
Über die Ringschlussmetathese (RCM) von Dienen in Wasser ohne Tenside und mit Tensiden sowie [RuCl₂(PPh₃)₂ (=CHPh)] als Katalysator berichteten Davis und Sinou^[188] (Schema 21). Die Substrate und der Katalysator waren nahezu unlöslich in Wasser; Tenside ermöglichten aber eine Dispergierung, wobei sich SDS besonders bewährte. Ohne Amphiphil wurden in einer Stunde 51 % und mit SDS 100 %



Schema 21. Ringschlussmetathese von Dienen. Cy = Cyclohexyl.

Umsatz erzielt. Bei R = Phenyl in der Ausgangsverbindung hatte die Zugabe von Tensid überraschenderweise keinen Einfluss.

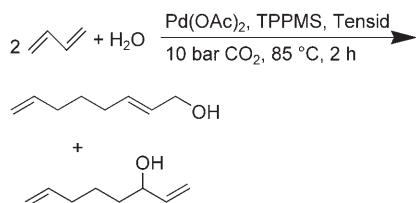
Fuji et al.^[189] beschrieben eine Pauson-Khand-Reaktion im micellaren System, bei der ein Ringschluss eines Enins mit gleichzeitigem CO-Einschub erfolgt. Verwendet man das Tensid SDS, TPPTS und Diphenylphosphanylpropan (DPPP) als Liganden in Rh-Komplexen, so erhält man nahezu vollständige Umsätze (Schema 22).



Schema 22. Pauson-Khand-Reaktion im micellaren System. cod = Cycloocta-1,5-dien.

Die asymmetrische Pd-katalysierte Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit C- und N-Nucleophilen findet in Wasser in Gegenwart von Tensiden, einer Base und 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl (Binap) als chiralem Liganden statt. Auf diese Weise wurden Enantiomerenüberschüsse von mehr als 90% ee erzielt, wenn K₂CO₃ als Base^[190] und Cetyltrimethylammoniumhydrogensulfat als Tensid eingesetzt wurden.

Die selektive Telomerisation von 1,3-Butadien zu 2,7-Octadien-1-ol wurde in micellaren Systemen in Gegenwart von hydrophoben und hydrophilen Phosphanen als Liganden für Palladium-Komplexe untersucht (Schema 23).^[191] Aktivi-

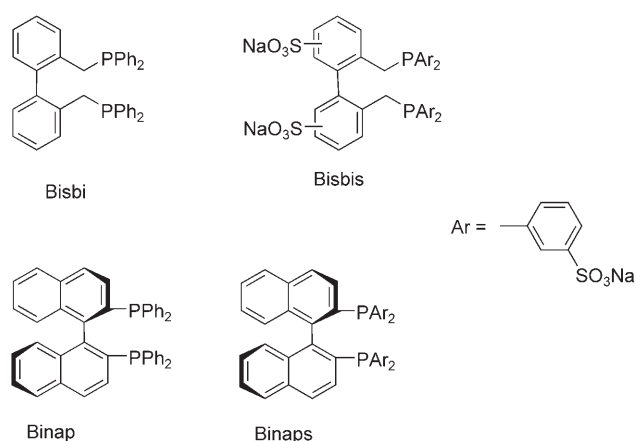


Schema 23. Selektive Telomerisationen in Micellen.

täten und Selektivitäten der einzelnen Systeme hängen stark von den sterischen Eigenschaften der Phosphane und von der Natur der jeweiligen Phosphan/Tensid-Kombination ab. In jedem Fall ist die Gegenwart von CO₂ erforderlich. Die bei dieser Reaktion verwendeten Phosphane (TPP, TPPMS, TPPTS, TTPTS) sowie einige andere der in diesem Aufsatz zitierten Liganden sind in Schema 24 zusammengefasst.

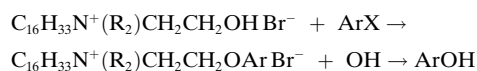
5.5. Andere Reaktionen

In einer Reihe von Arbeiten^[192] untersuchten Broxton et al. die Umsetzung von Arylhalogeniden zu Phenolderivaten in kationisch micellaren Systemen.^[70] Aus kinetischen Daten konnten Rückschlüsse auf die CMC der Tenside unter Reaktionsbedingungen gezogen werden. Interessanterweise hatten unterschiedliche Gegenionen nur einen geringen



Schema 24. Zusammenstellung der in Komplexkatalysen eingesetzten Phosphane. TPP = Triphenylphosphan; DPPE = Diphenylphosphanyl-ethan; DPPP = Diphenylphosphanylpropan; TPPMS = Triphenylphosphan-*meta*-monosulfonat Natriumsalz; TPPDS = Triphenylphosphan-di-*meta*-sulfonat Natriumsalz; TPPTS = Triphenylphosphan-tri-*meta*-sulfonat Natriumsalz; TTPTS = Tri-2-tolylphosphantri-5-sulfonat Natriumsalz; DPPS = Diphenylphosphanylpropansulfonat Natriumsalz, Ph₂P-(CH₂)₃SO₃Na; DPBS = Diphenylphosphanylbutansulfonat Natriumsalz, Ph₂P-(CH₂)₄SO₃Na.

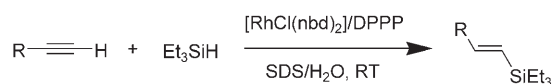
Einfluss. Als besonders vorteilhaft erwiesen sich hydroxyfunktionalisierte Tenside des allgemeinen Typs C₁₆H₃₃N⁺(R₂)CH₂CH₂OHBr⁻ mit R = Me, Et, *n*Bu.^[192b] Vermutlich bildet das Arylhalogenid intermediär mit der Micelle einen Ether, der durch OH⁻ gespalten wird. [Gl. (11)].



Eine überraschende Beobachtung wurde von Kobayashi et al.^[193] gemacht: Typische Reaktionen, die unter Wasseraustritt stattfinden, wie die Bildung von Estern, Ethern, Thioethern oder Dithioacetalen, können mithilfe von 10 Mol-% Dodecylbenzolsulfonsäure in Wasser in ausgezeichneten Ausbeuten hergestellt werden. Die Umsetzung findet offensichtlich in katalytischen Micellen der Sulfonsäure statt, aus denen das entstandene Wasser austritt und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Dieses Beispiel lässt erkennen, welche Perspektiven micellare Reaktionen für die „grüne Chemie“ eröffnen.

In einer Studie von Garcia-Rio et al.^[194] wurde der Nitrosogruppentransfer von *N*-Methyl-*N*-nitroso-*para*-toluolsulfonamid auf eine Reihe sekundärer Amine in verschiedenen Amphiphilassoziaten (Micellen, Vesikeln, Mikroemulsionen) untersucht. Eine kinetische Analyse nach dem Pseudophasenmodell zeigte eine starke Abhängigkeit von der Hydrophobie der Amine und der Hydrophobie des Reaktionsmediums. Die stärkste Aktivierung wurde im vesikulären, die schwächste im micellaren Medium gemessen.

Eine stereoselektive Hydrosilylierung von Alkinen in wässrigen SDS-Micellen wurde von Sato et al.^[195] beschrieben (Schema 25). Die Reaktion erfordert nur milde Bedingungen (Raumtemperatur). Normalerweise entsteht die *E*-Form, bei Zugabe von einem Äquivalent NaI kehrt sich die Selektivität aber um, und es entsteht vorwiegend die *Z*-Form.



Schema 25. Micellare Hydrosilylierung von Alkinen.

6. Enantioselektive Reaktionen

Wie bei den bisher vorgestellten Reaktionen bereits verschiedentlich aufgezeigt, lassen sich enantioselektive katalytische Reaktionen mitunter sehr erfolgreich in micellarem Medium durchführen. Die stereochemische Induktion stammt in diesem Fall vom Katalysator und kann durch die Einbettung in die Micelle gefördert werden. Interessant ist nun die Frage, ob Chiralität auch von optisch aktiven Tensiden in supramolekularer Anordnung auf prochirale Substrate übertragen werden kann. Tatsächlich wurden bei allen Reaktionstypen, nucleophilen Umsetzungen, Oxidationen, Reduktionen und C-C-Knüpfungen kleine bis mittlere Effekte beobachtet. Eine Zusammenfassung früherer Arbeiten findet man in Übersichtsartikeln von Bunton und Savelli sowie von Kunitake und Shinkai.^[67,196] Mechanistische Vorstellungen finden sich beispielsweise bei Moss et al.^[197] und auch bei Ueoka et al.^[198] Moss et al.^[197] machten die Beobachtung, dass bei der Nitrosierung optisch aktiver sekundärer Amine im micellaren Medium die entstehenden Alkohole bis zu 22 % Retention zeigen, während in Wasser vorwiegend Inversion gefunden wird – offensichtlich greift Wasser als Reaktant das intermediäre Carbeniumion von unterschiedlichen Seiten an. Die Wirkung des micellaren Mediums wird durch hydrophobe Gegenionen wie BF_4^- oder ClO_4^- gefördert, da diese die Rückseite des Carbeniumions besetzen können. Dies wurde später von Brosch und Kirmse^[199] aufgegriffen, die von in 1-Position deuteriertem primärem Octylamin ausgingen. Salzbildung mit HClO_4 führte zu einem micellbildenden Ammoniumsalz, das oberhalb der CMC unter 90 % Retention des Substrats reagierte, während in Wasser 95 % Inversion der Konfiguration auftrat.

Eine interessante Modellreaktion verfolgten die Arbeitsgruppen um Ueoka^[200] und Moss gemeinsam. Wie in Schema 26 dargestellt, wurden *para*-Nitrophenylester von *N*-Lauroylphenylalanin unter der katalytischen Wirkung eines Tripeptids in aggregierten Amphiphilen hydrolysiert. Die Hydrolysekonstanten für das L- und das D-Phenylalaninderi-

vat wurden getrennt bestimmt und ihr Verhältnis ($k_{\text{obs}}^{\text{L}}/k_{\text{obs}}^{\text{D}}$) gegen den Molenbruch eines micellbildenden (CTAB oder SDS oder Triton X-100) und eines vesikelbildenden Tensids (Ditetradecyldimethylammoniumbromid) aufgetragen. In engen Bereichen der zugemischten Menge an Micellbildner (für SDS 15–20 Mol-%) wurden enorme Steigerungen in der Enantioselektivität beobachtet, was von den Autoren auf morphologische Veränderungen der Aggregate zurückgeführt wird. So kommt es bei der schrittweisen Zugabe zu einer Umwandlung von der vesikulären Struktur zu einer röhrenförmigen („rodlike“). Im rein vesikulären Zustand wurde eine maximale Enantioselektivität bei einer Temperatur oberhalb des Umwandlungspunktes der Gelphase in die flüssigkristalline Phase gefunden.

Umfangreiche Arbeiten zur Hydrolyse von chiralen aktivierten Aminosäureestern wurden mit so genannten Metallomicellen als Katalysatoren durchgeführt. Die Kopfgruppe des Tensids enthält einen chiralen Liganden, der mit hydrolytisch aktiven Metallionen wie Cu^{2+} oder Zn^{2+} koordiniert ist. Rein formal kommt man damit der Funktion von Metalloenzymen nahe – allerdings liegen die Enantioselektivitäten noch nicht in einem befriedigenden Bereich.^[91b,201] Es gibt ausgezeichnete Übersichten mit mechanistischen Betrachtungen intermediärer diastereomerer Komplexe mit dem Substrat.^[61,202] In einer neueren Arbeit chinesischer Autoren wurde als Ligand ein lipophiles L-Histidinol vorgeschlagen, das mit einer Reihe Schwermetallionen komplexiert wurde (z. B. Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).^[108] Die höchsten Aktivitäten und Enantioselektivitäten wurden mit Zink-Komplexen bei der Hydrolyse eines *N*-Lauroylleucin-*para*-nitrophenylesters erreicht.

Auch für die Hydrierung eines prochiralen Dehydroaminosäurederivats wurde ein amphiphiler Ligand entwickelt (Abbildung 3).^[160b] Nach der Komplexbildung mit Rhodium(I) wurden mit α -Acetamidozimtsäuremethylester in wässrig micellarem Medium nur Enantioselektivitäten um 85–91 % *ee*

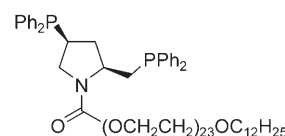
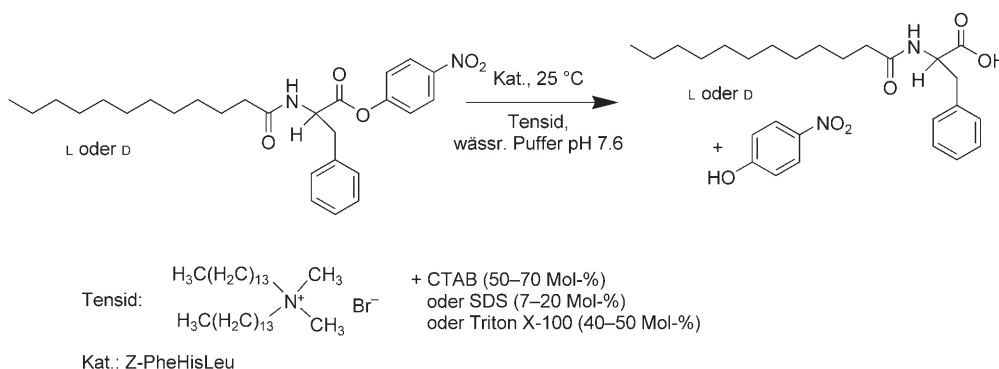


Abbildung 3. Chiraler amphiphiler Ligand für asymmetrische Hydrierungen.



Schema 26. Stereoselektive Hydrolyse von Phenylalaninestern in Aggregaten gemischter Tenside. Z = Benzylloxycarbonyl.

erreicht. Erst nach Zugabe des Tensids SDS erhöhte sich die Enantioselektivität auf mehr als 94 % *ee*.

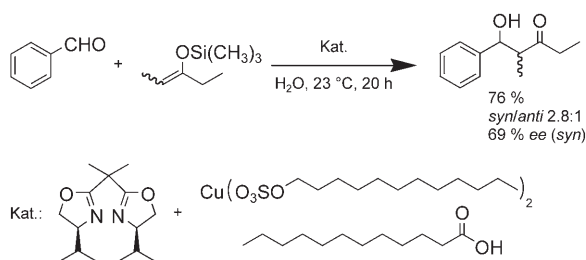
Beispiele für hohe Enantioselektivitäten mit katalytischen Systemen in Micellen aus nichtfunktionellen Tensiden wurden bereits in Abschnitt 5.3 gezeigt. Hierbei sind die Micellen als Medium zu betrachten. Der Anstieg in der Enantioselektivität kann von der Struktur der chiralen Rhodium-Komplexe abhängig sein. So fanden Selke et al.,^[159] dass Siebenringchelate wesentlich wirksamer als Fünf- und Sechsringchelate sind. Die Selektivitätssteigerung beim Übergang von Wasser ins micellare Medium kann übrigens durch das Enantiomerenverhältnis *er* besser dargestellt werden als durch den Enantiomerenüberschuss *ee*.

Wesentliche Aussagen zur chiralen Induktion von Tensiden auf enantioselektierende Reaktionen konnten Ricco-Lattes et al.^[141b] treffen. Sie synthetisierten micellbildende und vesikelbildende Tenside mit Kohlenhydraten als chiralen Kopfgruppen und übertrugen analoge Bausteine auf die Aminogruppen von Dendrimeren (PAMAM = Poly(amidoamin)) der dritten Generation. Das resultierende Dendrimer ähnelte morphologisch einer Micelle, ohne deren kinetische Instabilität zu zeigen. Während bei der Reduktion von Acetophenon mit NaBH₄ in Micellen und Vesikeln nur induzierte Enantioselektivitäten von weniger als 10 % *ee* beobachtet wurden, konnten in Gegenwart des Dendrimers (der unimolekularen Micelle) 50 % *ee* erreicht werden, in THF als Medium sogar 82 % *ee*. Es scheint also, dass die micellare (vesikuläre) Dynamik die chirale Induktion begrenzt.

Auch bei C-C-Kupplungen konnten in Micellen chirale Induktionen beobachtet werden. So untersuchten Sinou et al.^[190a,203] den Einfluss verschiedener Tenside auf die durch Palladium-Komplexe katalysierte asymmetrische Alkylierung von 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat mit Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base. Die besten Ergebnisse bezüglich Aktivität und Enantioselektivität (mehr als 90 % *ee*) wurden mit Binap als Ligand und Cetyltrimethylammoniumhydrogensulfat als Tensid erhalten.

In einer älteren Arbeit beschrieben Zhang et al.^[204] die asymmetrische Michael-Addition von Nitromethan oder Benzolthiol an Chalkone (Derivate von 1,3-Diphenylprop-2-en-1-on, Chalkon) in wässrigen Micellen von *N*-Dodecyl-*N,N*-dimethylephedriniumbromid oder *N*-Hexadecyl-*N,N*-dimethylephedriniumbromid. Die Enantioselektivitäten erreichten bis zu 17 % *ee*.

Kobayashi et al.^[180b,c] entwickelten neue Katalysatoren für die asymmetrische Aldolsynthese (Schema 27), indem sie



Schema 27. Stereoselektive Aldolsynthese mit LASC (siehe Abschnitt 5.4).

asymmetrisch substituierte Lewis-Säuren mit amphiphilen Gegenionen kombinierten. Letztlich handelt es sich auch hierbei um eine Metallomicelle, ein Prinzip, das auch von anderen Autoren übernommen wurde.^[181] Eine kurze Übersicht über asymmetrische Reaktionen in wässrigen Micellen findet man bei Lindström.^[205]

Über die Mechanismen enantioselektierender Reaktionen in Micellen gibt es nur Vermutungen. Speziell für die enantioselektive Spaltung von aktivierten Aminosäureestern fassen Ueoka et al. einige Beobachtungen zusammen,^[200] denen zufolge eine räumliche Trennung der intermediären diastereomeren Strukturen möglich sein sollte, was durch Hydrophobie des Mediums begünstigt wird. Da häufig Wasserstoffbrücken für die Selektion eine Rolle spielen, sollte Wasser als konkurrierendes Reagens möglichst ausgeschlossen werden.^[206] Untersuchungen zur Struktur chiraler Oberflächen von Micellen findet man bei Shinitzky und Haimovitz.^[207]

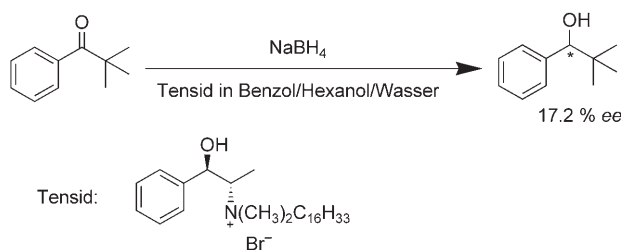
7. Ausgewählte Reaktionen in reversen Micellen

Unter normalen Bedingungen ist Wasser mit unpolaren Lösungsmitteln praktisch nicht mischbar. Bei Zugabe von Tensiden kann man die Bildung transparenter Dispersionen beobachten, die als Mikroemulsionen bezeichnet werden.^[208] Morphologisch gesehen handelt es sich um eine mikroheterogene Phasenverteilung im Nanometerbereich. Je nach dem Verhältnis der Komponenten beobachtet man sphärische Anordnungen, in denen ein Mikrotröpfchen des unpolaren Lösungsmittels durch das Tensid in Wasser stabilisiert wird oder – als anderes Extrem – Wassertröpfchen durch Tensidmoleküle im unpolaren Lösungsmittel stabilisiert werden. Einem Formalismus folgend, der in Abbildung 1 skizziert ist, spricht man im zweiten Fall von reversen Micellen, die in diesem Abschnitt behandelt werden sollen.^[209] Zwischen den beiden Extremen einer sphärischen o/w(Öl/Wasser)- und w/o(Wasser/Öl)-Struktur treten noch recht komplexe Phasenverhältnisse auf, die oft durch Zugabe von Cosolventien modifiziert werden können. Mikroemulsionen sind sehr vielseitig einsetzbare Lösungsmittelsysteme, die auch als Reaktionsmedien eine hervorragende Rolle spielen. Da es sich hierbei um ein in physikalischer und technischer Hinsicht sehr weites Gebiet handelt, sei an dieser Stelle auf Übersichtsartikel verwiesen.^[210]

Reverse Micellen ergänzen als komplementäre Systeme wässrige Micellen und lassen sich als Reaktionsmedium in drei Phasen einteilen: den wässrigen Kern, den hydrophil-hydrophoben Übergangsbereich („interphase“) und das umgebende hydrophobe Medium. Bedingt durch Wasserstoffbrücken zu den Kopfgruppen des Tensids und dessen Gegenionen unterscheidet sich das Wasser im Kern bezüglich seiner Elektrophilie und Nucleophilie von freiem Wasser, weshalb der Einfluss auf Reaktionen oft vom Verhältnis Wasser/Tensid (*w*) abhängig ist. Prinzipiell eignen sich die aus dem Bereich der wässrigen Micellen bekannten Tenside auch zur Bildung von reversen Micellen, aber als besonders vorteilhaft, wahrscheinlich aus geometrischen Gründen, hat sich das Sulfobernsteinsäurebis(2-ethylhexyl)ester Natriumsalz

(AOT) erwiesen.^[211] Wie bei wässrigen Micellen sind Reaktionen in reversen Micellen nur bei hohen Verdünnungen möglich. Das gilt nicht allgemein für Mikroemulsionen, die zum Teil beachtliche Solubilisierungskapazitäten haben. Beispiele für die mögliche Anwendung reverser Micellen sind die Dekontaminierung chemischer Kampfstoffe, vorgeschlagen von Menger et al.,^[212] sowie C-C-Kupplungen mit Palladiumkatalysatoren, wie sie von Beletskaya et al.^[213] entwickelt wurden.

Zu den typischen Reaktionen in reversen Micellen gehören Ketonreduktionen mittels NaBH_4 . So beschreiben Zhang und Sun^[214] die Reduktion einer Reihe von Phenylalkylketonen in Benzol/Hexanol/Wasser-Systemen in Gegenwart eines chiralen Alkylphedriniumbromids. Die höchste Enantioselektivität von 17.2 % *ee* wurde bei der in Schema 28 gezeigten Reaktion beobachtet. Durch Zugabe von D-Glucose oder D-Fructose zur wässrigen Phase konnten einige Enantioselektivitäten noch gesteigert werden.



Schema 28. Enantioselective Ketonreduktion in chiralen reversen Micellen.

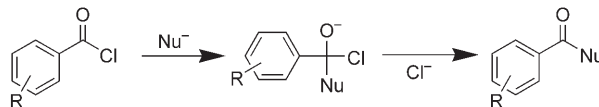
Die Reduktion unterschiedlich kernsubstituierter Acetophenone wurde von Cerichelli et al.^[215] in den Systemen Wasser/AOT/Isooctan, Wasser/AOT/Toluol, Wasser/BHDC/Isooctan und Wasser/BHDC/Toluol kinetisch untersucht (BHDC = Benzylhexadecyldimethylammoniumchlorid). Während das anionische Tensid die Reaktion gegenüber jener in freiem Wasser inhibiert, wirkt das kationische Tensid in der Micelle beschleunigend, was offensichtlich auf die Wechselwirkung mit dem anionischen Reagens BH_4^- zurückzuführen ist. Isooctan ist Toluol als Medium überlegen. Auch die nucleophile aromatische Substitution von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol mit Piperidin, die in den Systemen Wasser/AOT/Benzol und Wasser/BHDC/Benzol im Bereich reverser Micellen durchgeführt wurde, wird gegenüber der Reaktion in reinem Benzol nur durch das kationische Tensid beschleunigt.^[216]

Bei der Hydrolyse von Salicylhydroxamsäure in Wasser/AOT/Isooctan fanden Ghosh und Tiwary^[217] eine auffallende Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Verhältnis $w = [\text{Wasser}]/[\text{AOT}]$. Ein Maximum trat bei $w = 12.3$ auf, was nach Ansicht der Autoren dafür spricht, dass am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Wasser beteiligt ist, das nicht in den Kopfgruppen gebunden vorliegt.

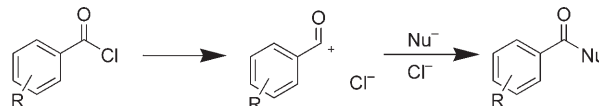
Die Solvolysen verschiedener Benzoylhalogenide in Wasser/AOT/Isooctan wurden von Garcia-Rio et al.^[218] untersucht. Mit steigendem w wurde rasch ein Grenzwert für $\log k$ erreicht, der aber noch wesentlich unter dem Wert in

reinem Wasser lag. Wahrscheinlich verläuft die Hydrolyse in der reversen Micelle vorwiegend nach einem assoziativen Mechanismus (Schema 29), der durch die erhöhte Nucleophilie des an das Tensid gebundenen Wassers begünstigt wird. Dafür spricht unter anderem eine hohe negative Aktivierungsentropie.

assoziativ:



dissoziativ:



Schema 29. Solvolyse von Benzoylhalogeniden in reversen Micellen.

Eine deutliche Beschleunigung der durch Imidazol katalysierten Hydrolyse von Acetylsalicylsäure fanden Shervani und Ikushima^[219] im System Wasser/AOT/scEthan ($sc = \text{überkritisch}$). Die größte Beschleunigung trat bei niedrigen Wassergehalten ($w = 1$) auf. Überkritische Systeme ermöglichen eine besonders leichte Produktisolierung. So konnte die Oxidation von Toluol zu Benzoesäure durch Luft mit dem Katalysator Cobaltbromid in überkritischem CO_2 mit Wasser und verschiedenen fluorierten Tensiden erfolgreich realisiert werden, zumal Sauerstoff in diesem Gemisch gut löslich ist.^[220]

Eine kinetische Analyse der Wassereigenschaften im Kern von Wasser/AOT/Isooctan-reversen Micellen wurde mittels der elektrophilen Alkenbromierung von Ruasse et al.^[221] vorgenommen. Im Kern der Micelle kann Wasser durch Wechselwirkung mit dem Tensid ein zu 65-mal stärkerer H-Donor sein als in normalem Wasser. Dadurch wird die Ablösung des entstehenden Bromids gemäß dem in Abbildung 4 dargestellten Übergangszustand erleichtert.

Die Wasserkatalyse ist in reversen Micellen wesentlich intensiver als in Wasser. Zu den attraktiven Ergebnissen für reverse Micellen zählt eine Arbeit von Elsevier et al.^[222] über eine regioselektive CH-Aktivierung mittels Natriumtetrachloroplatinat als Katalysator im System $\text{D}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{Methylcyclohexan}$ oder $\text{D}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-Heptan}$. Ein CH/CD-Austausch wurde unter milden Bedingungen (80°C) lediglich in den Methylgruppen der unpolaren Lösungsmittel nachgewiesen.

Eine enantioselective Sulfoxidation in reversen Micellen wurde von Tohma et al.^[223] beschrieben. Mit Iodoxybenzol als Oxidationsmittel und Weinsäurederivaten als Quelle für Chiralität konnten im System Wasser/CTAB/Toluol ohne Metallzusätze quantitative Ausbeuten und Enantioselektivitäten von bis zu 72 % *ee* erreicht werden.

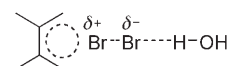


Abbildung 4. Vermutlicher Übergangszustand bei der Bromierung von Alkenen in reversen Micellen.

Große Bedeutung haben reverse Micellen für die Herstellung monodisperser organischer Latices und anderer Nanomaterialien erlangt. So beschrieben Dadyburjor et al.^[224] die Synthese von Eisensulfid-Katalysatoren für die Kohleverflüssigung und Hong et al.^[225] die Bildung von $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln mit hoher photokatalytischer Aktivität zum Abbau von *para*-Nitrophenol.

Mithilfe reverser Micellen ist es möglich, eine Reihe von Enzymen in einem vorwiegend organischen Medium zu dispergieren und so wasserunlösliche Substrate umzusetzen.^[226] Begünstigt werden neuartige Reaktionen durch die besondere Wasserstruktur innerhalb der Micellen,^[227] die zu Aciditäts- und Basizitätsgradienten auf engstem Raum führen kann.

Aus der sehr umfangreichen Literatur soll hier auf zwei Übersichten mit einführendem Charakter hingewiesen werden, nämlich die von Sanchez-Ferrer und Garcia-Carmona^[228] sowie die von Holmberg.^[229] In der ersteren werden reverse Micellen mit reversen Vesikeln verglichen, die 1991 erstmals beschrieben wurden.^[230] Die Anwendung reverser Micellen in der Biokatalyse kann durch ihre geringe Kapazität eingeschränkt sein. In einer „strategischen“ Arbeit von Borzeix et al.^[231] wird die enzymatische Veresterung mittels einer Lipase in einem „mikrowässrigen“, einem zweiphasigen und einem revers micellaren Medium verglichen, wobei die Solubilisierungsfähigkeit der Micelle zu gering erscheint.

Während wässrige Micellen sehr schnell auf- und abgebaut werden, ist die Dynamik reverser Micellen eine völlig andere: Hier kann es zu Kollisionen, Verschmelzungen und einer anschließenden Trennung kommen.^[228] Obwohl diese Vorgänge langsamer erfolgen als Dissoziation und Assoziation wässriger Micellen, wurde die intramolekulare Polymerisation ungesättigter reverser Micellen relativ spät mitgeteilt.^[232] Offensichtlich bleibt in solchen stabilisierten Micellen eine Permeabilität für kleine Moleküle erhalten, sodass ihr Einsatz für katalytische Reaktionen möglich scheint.

8. Einige spezielle Anwendungen von Tensiden

Der Begriff micellare Autokatalyse geht auf die Beobachtung zurück, dass die zweiphasige basische Hydrolyse von Octansäureethylester nichtlinear verläuft: Die Reaktion läuft zunächst sehr langsam ab und wird dann plötzlich mit hoher Geschwindigkeit zu Ende geführt.^[233] Da das entstehende Alkalimetallocanoat ein Micellbildner ist und die Geschwindigkeitssteigerung erst oberhalb der CMC auftritt, vermutete man, dass die Zweiphasenverseifung durch eine intramicellare Reaktion abgelöst wird. Dagegen spricht allerdings, dass die als Reaktanten notwendigen OH^- -Ionen kaum die anionische Micelloberfläche durchdringen können. Micheau et al.^[234] entwickelten einen Mechanismus, in dem die Octanoat-Micellen den Phasentransfer übernehmen und Estermoleküle in die wässrige Phase transportieren. Die mechanistischen Arbeiten werden in einem Übersichtsartikel diskutiert.^[235] Ein vergleichbarer Effekt wurde auch bei der Hydrolyse von Benzoesäureestern festgestellt, von denen man weiß, dass sie mit Alkalimetallbenzoaten Schichtassoziate bilden und damit eine Transportfunktion übernehmen

können.^[236] Ein weiteres sich selbst replizierendes micellares System, die autokatalytische Bildung von Dodecyldimethylamin-*N*-oxid, entwickelten Kust und Rathman.^[237]

Battal und Rathman untersuchten Zweiphasensysteme, wie die Alkylierung von Phenolat mit *n*-Brombutan, in denen die Umsetzung durch Zugabe eines kationischen Tensids (CTAB) deutlich beschleunigt wurde, wobei sie den Charakter einer micellaren Reaktion annahm. Durch die zusätzliche Zugabe eines typischen Phasentransferreagens (Tetrabutylammoniumbromid) konnte die Reaktionsgeschwindigkeit noch einmal merklich gesteigert werden, und die Reaktion nahm einen nichtlinearen Verlauf an.^[238] Die Autoren deuten die Beschleunigung als erleichterten Transport der Reaktanten in die Micelle und sprechen von einer micellaren Phasentransferkatalyse (MPTC). Für den nichtlinearen Verlauf steht eine Erklärung noch aus.

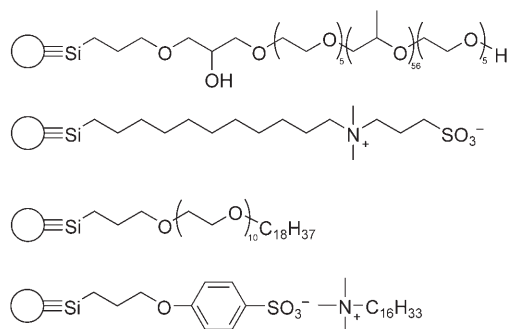
In einigen Zweiphasensystemen haben sich micellbildende Tenside als Phasentransferreagentien wesentlich besser bewährt als die sonst üblichen kurzkettigen Amphiphile, was als Transferfunktion des Tensids und eine micellare Reaktion gedeutet wurde.^[182a,239] Mit polymerisierten Micellen ist der Effekt viel geringer, da der Transport von der organischen Phase in die Micelle gehemmt ist.

Neben Micellen, Vesikeln und Mikroemulsionen können noch andere Assoziate von Amphiphilen Reaktionen beeinflussen. Als einfachste Modelle sind hier Monoschichten oder Doppelschichten von Amphiphilen zu erwähnen, die sich auf Wasseroberflächen bilden und infolge ihrer Ausrichtung (Kopfgruppe zum Wasser, hydrophobe Kette zur Luft) streng geordnet vorliegen. Ordnung und Druck können durch Zusammenschieben des Films beeinflusst werden. Solche Langmuir-Filme wurden auf Glasoberflächen übertragen und als Langmuir-Blodgett-Filme für Reaktionen eingesetzt.^[240]

Stellvertretend für eine große Zahl von Untersuchungen sollen hier nur einige ausgewählte Arbeiten angeführt werden. So fanden Miyasaka et al.^[241] dass sich amphiphile Aminosäureester in einem Langmuir-Film spontan zu Polypeptid-Monoschichten kondensieren, und von Mingotaud et al.^[242] wurde mitgeteilt, dass im Langmuir-Film eines amphiphilen Mangan-Salen-Komplexes die Epoxidierung von (*E*)-Zimtalkohol abhängig vom Druck auf den Film stattfindet. Im Arbeitskreis von Milstein^[243] wurde aus einem amphiphilen Rhodium-2,2'-dipyridyl-Komplex ein Langmuir-Blodgett-Film hergestellt, mit dem bei der Hydrierung von Ketonen und Aldehyden wesentlich höhere Umsätze als im homogenen Medium erzielt wurden.

Unter bestimmten Bedingungen kann man amphiphile Schichten auf organischen oder anorganischen Polymeren immobilisieren und erhält so fixierte Micellmembranen. Im einfachsten Fall kann man Tenside auf Al_2O_3 - oder SiO_2 -Oberflächen adsorbieren und erhält „Admicellen“, die erfolgreich als Reaktionsmedien eingesetzt wurden.^[244] Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Vorschlägen, wie man dünne, im Grenzfall monomolekulare Tensidschichten an Träger binden kann.^[55,150a,b,176b,245] Einige der Vorschläge sind in Schema 30 skizziert.

In Hydrierungen mit Wasserstoff, in Oxidationen mit Sauerstoff und sogar in Suzuki-Reaktionen können diese immobilisierten Tenside erfolgreich die Funktion von Micel-



Schema 30. Beispiele für immobilisierte Amphiphile.

len übernehmen und anschließend durch einfache Filtration zurückgewonnen werden. Im Fall der Hydrierungen verblieb der optisch aktive Rhodium-Katalysator solubilisiert in der Tensidschicht. Nach zehn Zyklen war die Enantioselektivität noch immer hoch, die Aktivität allerdings bereits deutlich verringert.^[150a,b]

Die Stabilisierung von Micellen aus ungesättigten Tensiden durch Polymerisation wurde bereits mehrfach erwähnt. Neben konventionellen Polymerisationsmethoden wurde auch eine Polymerisation durch Einwirkung von Niedertemperaturplasma vorgeschlagen.^[246] Eine wichtige Ergänzung sind „unimolekulare Micellen“, d. h. systematisch aufgebaute Dendrimere mit hydrophilen Grenzflächen.^[247] Wegen ihrer dynamischen Stabilität und ihres regelmäßigen inneren Aufbaus können micellanaloge Dendrimere Micellen und auch polymerisierten Micellen überlegen sein. Als Voraussetzung für Stereoselektivität wurde dies bereits in Abschnitt 6 erwähnt. Für das hohe Potenzial in der Katalyse soll hier auf eine Arbeit von van Koten et al.^[248] hingewiesen werden.

Die Dendrimerchemie ist außerordentlich vielseitig und spielt auch bei der Herstellung von Nanomaterialien eine wichtige Rolle; sie ist allerdings präparativ aufwändiger als die micellare Chemie.^[249] Eine vergleichbare Rolle spielen amphiphile sternförmige Polymere, die im Bereich der Nanomaterialien eingesetzt werden.^[250] Der Einsatz amphiphiler Polymere in der micellaren Chemie gewinnt eine immer größere Bedeutung in dem Maße, in dem man makromolekulare Träger für Reaktionen in Membranreaktoren fordert und Kolloide für die Herstellung von Nanomaterialien benötigt. Auf einen Einsatz in der Katalyse wurde an verschiedenen Stellen dieses Aufsatzes hingewiesen. Hier soll stellvertretend eine neuere Arbeit von Zarka et al.^[251] angeführt werden, in der ein neuer Typ von Block-Copolymer in der asymmetrischen Hydrierung von Aminosäurevorstufen eingesetzt wird. Von Interesse ist auch die Synthese eines Oxidationskatalysators durch Kombination eines funktionalisierten amphiphilen Polymers mit anorganischen Trägern.^[252] Über Synthesen und micellare Eigenschaften von Block-Copolymeren gibt es eine neuere Übersicht.^[253]

Bei der Erschließung des Bereichs der Nanopartikel sind amphiphile und dendritische Systeme von herausragender Bedeutung für die Stabilisierung der Partikel während der Synthese und auch während ihrer Anwendung. Im einfachsten Fall werden monomere Tenside als Aggregate einge-

setzt.^[254] Von wachsender Bedeutung sind Polymer-basierte Micellen, deren hydrophiler Kern entfernbar ist und deren sphärische Gestalt durch Polymerisation stabilisiert wird („shell cross-linked micelles“).^[255]

Als Beispiele für Katalysen mit Metallnanopartikeln, die durch Amphiphile, polymere Micellen oder Dendrimere stabilisiert sind, seien hier die Aren-Hydrierung,^[256] Alken-Hydrierungen^[257] sowie Dehalogenierungen^[258] und C-C-Kupplungen^[259] erwähnt.

Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass Tenside, Tensidpolymere und auch Dendrimere wichtige Template für moderne mesoporöse Materialien sind.^[260] Eine Übersicht zu Templatsynthesen poröser organischer Polymere wurde von Hentze und Antonietti^[261] gegeben.

9. Zusammenfassung und Folgerungen

Der vorliegende Aufsatz sollte zeigen, dass Tensidassoziate die „organische Chemie im Medium Wasser“ wesentlich erweitern sowie Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten in bemerkenswerter Weise beeinflussen können. Im Allgemeinen gilt dies nur für hohe Verdünnungen und kleine Konzentrationsbereiche, aber es gibt auch Beispiele, bei denen das Tensid im Überschuss gegenüber dem Substrat eingesetzt werden kann, z. B. in enantioselektiven Hydrierungen oder in Aldolkondensationen, wo das Tensid den Katalysator modifiziert. Trotz interessanter Ergebnisse sind diese „Micellarkatalysen“ nur selten über den Labormaßstab hinausgewachsen. In kinetisch-analytischen Verfahren nehmen sie allerdings einen festen Platz ein;^[262] ebenso gibt es Anwendungen in der medizinischen Diagnostik und in der Kosmetik,^[263] und auch in der Emulsionspolymerisation spielen Tenside eine überragende Rolle.^[264] Zudem dürfte die Kombination von Tensiden mit klassischen Phasentransferreagentien die Bereiche der Phasentransfer- und der Micellreaktionen erweitern.

Die begrenzte Anwendbarkeit in der organischen Synthese hat ihre Ursache in Problemen bei der Aufarbeitung der Ansätze, da die Trennung zwischen organischer und wässriger Phase nur schwer zu erreichen ist. Neue Perspektiven ergeben sich hier durch die Entwicklung von polymeren und polymergebundenen Amphiphilen. Versuche zur Immobilisierung von Tensiden haben die Dreiphasenkatalyse angeregt, wie sie von Regen^[265] beschrieben wurde. Hervorzuheben sind hier vor allem amphiphile Block-Copolymere, die in vielen Varianten synthetisiert wurden.^[266] Die Funktionalisierung solcher Makromoleküle ebnet den Weg zu immobilisierten Katalysatoren in Membranreaktoren – hier konkurriert allerdings auch der Einsatz von Dendrimern mit amphiphiler Struktur (unimolekulare Micellen).

Nicht zuletzt sind aggregierte Tenside auch in der Photochemie und bei der Solubilisierung von Enzymen in organischen Medien von Bedeutung. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass in technisch so wichtigen Reaktionen wie der Hydroformylierung höherer Olefine in wässrigen Systemen der Einsatz von Tensiden in irgendeiner Form notwendig sein wird.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Matthias Beller für Stimulierung und Unterstützung unserer Arbeit. Dank auch allen Mitarbeitern, die in unseren Arbeiten zitiert sind.

Eingegangen am 20. April 2005

- [1] S. Taşcıoğlu, *Tetrahedron* **1996**, 52, 11 113.
- [2] a) M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 2. Aufl., **1989**; b) D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, VCH Publishers, New York, **1994**.
- [3] a) U. Pfüller, *Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen*, VEB Volk und Gesundheit, Berlin, **1986**; b) F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1086.
- [4] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, **1992**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [5] *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, (Hrsg.: M. Grätzel, K. Kalyanasundaram), Marcel Dekker, New York, **1991**.
- [6] a) J. H. Fendler, E. J. Fendler, *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York, **1975**; b) H. Morawetz, *Adv. Catal.* **1969**, 20, 341.
- [7] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, C. A. Bunton, *Colloids Surf. A* **1998**, 144, 71.
- [8] a) H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113; b) B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, Chichester, **1999**.
- [9] G. Oehme in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 256–271.
- [10] N. M. van Os, J. R. Haak, L. A. M. Rupert, *Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic, and Nonionic Surfactants*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [11] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*, Blackie, Glasgow, **1992**, S. 148.
- [12] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 233.
- [13] N. J. Buurma, M. J. Blandamer, J. B. F. N. Engberts, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 413.
- [14] a) O. J. Rojas, L. Macakova, E. Blomberg, A. Emmer, P. M. Claesson, *Langmuir* **2002**, 18, 8085; b) E. Kissa, *Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties Applications*, Marcel Dekker, New York, **1994**.
- [15] Y. Moroi, *Micelles. Theoretical and Applied Aspects*, Plenum, New York, **1992**, S. 66.
- [16] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 111.
- [17] C. A. Bunton, F. Nome, F. H. Quina, L. S. Romsted, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 357.
- [18] T. Kunitake, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 709.
- [19] J.-H. Fuhrhop, J. Köning, *Membranes and Molecular Assemblies: The Synergetic Approach*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [20] J.-H. Fuhrhop, *Bio-organische Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1982**, S. 181–189.
- [21] a) D. Arndt, I. Fichtner, *Liposomen. Darstellung-Eigenschaften-Anwendung*, Akademie-Verlag, Berlin, **1986**; *Handbook of Nonmedical Applications of Liposomes, Model for Biological Phenomena, Vol. II* (Hrsg.: B. Yechezkel, D. D. Lasic), CRC, Boca Raton, **1996**.
- [22] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**, Kap. 6.
- [23] a) R. Nagarajan, *Chem. Eng. Commun.* **1987**, 55, 251; b) J. -H. Fuhrhop, J. Mathieu, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 100.
- [24] U. Pfüller, *Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen*, VEB Volk und Gesundheit, Berlin, **1986**, S. 57, 64.
- [25] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, Kap. 17.
- [26] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1980**.
- [27] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, Kap. 18.
- [28] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1545.
- [29] D. F. Evans, *Langmuir* **1998**, 14, 3.
- [30] P. Ruelle, U. W. Kesselring, *J. Pharm. Sci.* **1998**, 87, 987.
- [31] a) M. S. Akhter, S. M. Alawi, *Colloids Surf. A* **2003**, 219, 281; b) M. S. Akhter, S. M. Alawi, *Colloids Surf. A* **2000**, 173, 95; c) M. S. Akhter, *Colloids Surf. A* **1999**, 150, 25.
- [32] F. M. Menger, J. Ding, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2137.
- [33] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**, S. 368.
- [34] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**, S. 25.
- [35] a) S. Hamid, D. Sherrington, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 937; b) K. Nagai, H.-G. Elias, *Macromol. Chem.* **1987**, 188, 1095.
- [36] *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**.
- [37] a) D. W. P. M. Löwik, J. C. M. van Hest, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 234; b) W. von Rybinski, K. Hill in *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 32–85; c) M. Svensson in *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 180–200; d) R. Infante, L. Pérez, A. Pinazo in *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 90–114; e) R. Miethchen, D. Peters, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, Naturwiss. Reihe* **1987**, 37, 55.
- [38] K. Holmberg in *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 333–358.
- [39] A. Guyot in *Novel Surfactants. Preparation, Applications, Biodegradability* (Hrsg.: K. Holmberg), Marcel Dekker, New York, **1998**, S. 301–332.
- [40] A. Veronese, N. Berclaz, P. L. Luisi, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7078.
- [41] K. Lunkenheimer, G. Wienskol, A. J. Prosser, *Langmuir* **2004**, 20, 5738.
- [42] in Lit. [8a] S. 121–124.
- [43] a) *Nonionic Surfactants. Polyoxyalkylene Block Copolymers* (Hrsg.: V. M. Nace), Marcel Dekker, New York, **1996**; b) P. Alexandridis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 490.
- [44] a) H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 64, 1; b) *Polymerization in Organized Media* (Hrsg.: C. M. Paleos), Gordon and Breach, Philadelphia, **1992**.
- [45] A. Singh, J. M. Schnur in *Phospholipids Handbook* (Hrsg.: G. Ceve), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 233–291.
- [46] B. Boutevin, J.-J. Robin, B. Boyer, G. Lamaty, A. Leydet, J.-P. Roque, O. Senhaji, *New J. Chem.* **1996**, 20, 137.
- [47] A. Laschewsky, *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 124, 2.
- [48] *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Hrsg.: S. D. Christian, J. E. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**.
- [49] Y. Moroi, *Micelles. Theoretical and Applied Aspects*, Plenum, New York, **1992**, S. 167–181.

- [50] *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, 2. Aufl., **1989**, S. 172–174.
- [51] A. D. King, Jr. in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Hrsg.: S. D. Christian, J. E. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 35–58.
- [52] M. Abe, H. Yamauchi, K. Ogino in *Solubilization in Surfactant Aggregates* (Hrsg.: S. D. Christian, J. E. Scamehorn), Marcel Dekker, New York, **1995**, S. 333–363.
- [53] M. Abe, Y. Takao, T. Yamamoto, K. O. Kwon, H. Yamauchi, K. Ogino, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* **1992**, *41*, 404.
- [54] J. H. Fendler, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 877.
- [55] J. M. Brown, S. K. Baker, A. Colens, J. R. Darwent in *Enzymic and Non-enzymic Catalysis* (Hrsg.: P. Dunnill, A. Wiseman, N. Blakebrough), Horwood, Chichester, **1980**, S. 111.
- [56] a) F. M. Menger, C. E. Portnoy, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4698; b) E. J. Fendler, J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1970**, *8*, 271.
- [57] a) D. S. Paul, K. G. Kemp, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7305; b) R. Germani, P. P. Ponti, T. Romeo, G. Savelli, N. Sprei, G. Cerichelli, L. Luchetti, G. Mancini, C. A. Bunton, *J. Phys. Org. Chem.* **1989**, *2*, 553.
- [58] a) F. Del Rosso, A. Bartoletti, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, A. Blaskó, C. A. Bunton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 673; b) C. A. Bunton, E. L. Dorwin, G. Savelli, V. C. Si, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 64.
- [59] G. Cerichelli, L. Luchetti, G. Manchini, M. N. Muzzioli, R. Germani, P. P. Ponti, N. Sprei, G. Savelli, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1989**, 1081.
- [60] C. A. Bunton in *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems* (Hrsg.: M. Grätzel, K. Kalanasundaram), Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 13–47, speziell S. 18.
- [61] P. Scrimin in *Supramolecular Control of Structure and Reactivity, Vol. III* (Hrsg.: A. D. Hamilton), Wiley, Chichester, **1996**, S. 101–153, speziell S. 111.
- [62] M. N. Khan, E. Ismail, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **2001**, 1346.
- [63] G. Savelli, R. Germani, L. Brinchi in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (Hrsg.: J. Texter), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 175–246, speziell S. 184.
- [64] C. A. Bunton, L.-H. Gran, J. R. Moffat, L. S. Romsted, G. Savelli, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 4118.
- [65] a) M. R. Mille, G. Vanderkooi, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *59*, 211; b) G. Gunnarsson, B. Jonsson, H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 3114.
- [66] C. A. Bunton in *Surfactants in Solution, Vol. II* (Hrsg.: K. L. Mittal, D. O. Shah), Plenum, New York, **1991**, S. 17–40.
- [67] C. A. Bunton, G. Savelli, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 213–309, speziell S. 254.
- [68] L. Brinchi, P. Di Profio, R. Germani, G. Savelli, N. Sprei, C. A. Bunton, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3849.
- [69] M. S. Patel, K. Bijma, J. B. F. N. Engberts, *Langmuir* **1994**, *10*, 2491.
- [70] a) A. D. James, B. H. Robinson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 10; b) J. Burgess, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1677; c) J. Burgess, E. Pelizzetti, *Prog. React. Kinet.* **1992**, *17*, 1.
- [71] a) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, New York, **1991**; b) *Photochemistry in Organized & Constrained Media*, (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, New York, **1991**.
- [72] a) Y. Murakami, J. Kikuchi, Y. Hiseada, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 721; b) M. C. Feiters, R. J. M. Klein Gebbink, A. B. H. J. Schenning, G. P. F. van Strijdonck, C. F. Martens, R. J. M. Nolte, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2163.
- [73] a) K. Tauer in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (Hrsg.: J. Texter), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 429–453; b) J. P. Claverie, R. Soula, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 619.
- [74] T. B. Körner, R. S. Brown, *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 183.
- [75] J. Emsley, D. Hall, *The Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York, **1976**.
- [76] M. A. Sogorb, E. Vinalova, *Toxicol. Lett.* **2000**, *128*, 215.
- [77] N. B. Munro, K. R. Ambrose, A. P. Watson, *Environ. Health Perspect.* **1994**, *102*, 18.
- [78] S. M. Ahmed, *Orient. J. Chem.* **2003**, *19*, 519.
- [79] E. Rodenas, C. Dolcet, M. Valiente, E. C. Valeron, *Langmuir* **1994**, *10*, 2088.
- [80] C. A. Bunton, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1979**, *83*, 680.
- [81] K. M. Martinek, A. K. Yatimirski, A. P. Osipov, I. V. Berezin, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 962.
- [82] X. Yu, J. You, Y. Xiao, Z. Lan, R. Xie, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong* **1997**, *9*, 219.
- [83] E. B. Tada, N. Ouarti, P. L. Silva, I. B. Blagoeva, O. A. El Seoud, M.-F. Ruasse, *Langmuir* **2003**, *19*, 10666.
- [84] N. Ouarti, I. B. Blagoeva, O. A. El Seoud, M.-F. Ruasse, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 823.
- [85] F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Langmuir* **2000**, *16*, 227.
- [86] Y. S. Simanenko, E. A. Karpichev, T. M. Prokop'eva, B. V. Panchenko, C. A. Bunton, *Langmuir* **2001**, *17*, 581.
- [87] P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 161.
- [88] L. Pasquato, F. Rancan, P. Scrimin, F. Mancin, C. Frigeri, *Chem. Commun.* **2000**, 2253.
- [89] X. Yu, B. Jiang, S. Cheng, Z. Huang, X. Zeng, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, *24*, 761.
- [90] X. Jiaging, C. Siqing, D. Juan, Z. Xiancheng, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2001**, *22*, 337.
- [91] a) D. Juan, J. Bingying, K. Xingming, Z. Xiancheng, X. Qingxian, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *256*, 428; b) P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4194; c) J. Budka, F. Hampl, F. Liska, P. Scrimin, P. Tecilla, U. Tonellato, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *104*, L201.
- [92] Z. Huang, S. Cheng, X. Zeng, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, *24*, 213.
- [93] F. Jiang, J. Bingying, C. Yong, Y. Xiaoqi, Z. Xiangcheng, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *210*, 9.
- [94] F. Jiang, B. Jiang, Y. Cao, X. Meng, X. Yu, X. Zeng, *Colloids Surf. A* **2005**, *254*, 91.
- [95] S. Bhattacharya, K. Suehalatha, V. P. Kumar, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2741.
- [96] A. G. Meier, L. Dai, Q. Chen, C. J. Easton, L. Xia, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 887.
- [97] R. F. Bakeeva, L. A. Kudryavtseva, G. Eme (Oehme), E. M. Kosacheva, V. E. Bel'skii, D. B. Kudryavtsev, R. R. Shagidullin, V. F. Sopin, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, *47*, 1454.
- [98] F. G. Valeeva, A. V. Zakharov, M. A. Voronin, L. Y. Zakharova, L. A. Kudryavtseva, O. G. Isaikina, A. A. Kalinin, V. A. Mamedov, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 1563.
- [99] U. Costas-Costas, C. Bravo-Diaz, H. Chaimovich, I. M. Cucovia, *Colloids Surf. A* **2004**, *250*, 385.
- [100] P. D. Miller, H. O. Spivey, S. L. Copeland, R. Sanders, A. Woodruff, D. Gearhart, W. T. Ford, *Langmuir* **2000**, *16*, 108.
- [101] H. J. Foroudian, N. D. Gillitt, C. A. Bunton, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 230.
- [102] Y. S. Simanenko, A. F. Popov, E. A. Karpichev, T. M. Prokop'eva, V. A. Savelova, C. A. Bunton, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1314.
- [103] V. P. Kumar, B. Ganguly, S. Bhattacharya, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8634.
- [104] K. K. Ghosh, D. Sinha, M. Lal Satnami, *J. Surf. Sci. Technol.* **2003**, *19*, 159.
- [105] O. S. Tee, O. J. Yazbeck, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1100.
- [106] J. Xie, Y. Zhang, J. Du, X.-C. Zeng, Y.-J. Liu, Y. Shunzo, S. Yoshimi, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, *24*, 97.
- [107] A. B. Dorrego, L. Garcia-Rio, P. Herves, J. R. Leis, J. C. Mejuto, J. Perez-Juste, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2945.

- [108] J.-S. You, X.-Q. Yu, X.-Y. Su, T. Wang, Q.-X. Xiang, M. Yang, R.-G. Xie, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 202, 17.
- [109] M. N. Khan, R. Musa, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 179, 143.
- [110] M. N. Khan, Z. Arifin, E. Ismail, S. F. M. Ali, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 1331.
- [111] M. del Mar Graciani, A. Rodriguez, M. Munoz, M. L. Moya, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, 78, 113.
- [112] J. E. Klijn, J. B. F. N. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1825.
- [113] C. A. Bunton, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 115.
- [114] E. R. Triboni, M. J. Politi, I. M. Cuccovia, H. Chaimovich, P. B. Filho, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, 16, 311.
- [115] E. Iglesias, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10295.
- [116] E. Iglesias, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10287.
- [117] E. Iglesias, *Langmuir* **2001**, 17, 6871.
- [118] P. H. Pritchard, C. F. Costa, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 372.
- [119] J. Green, H. J. Dalton, *Biol. Chem.* **1989**, 264, 17698.
- [120] B. G. Fox, J. G. Borneman, L. P. Wackett, J. D. Lipscomb, *Biochemistry* **1990**, 29, 6419.
- [121] A. Rabion, R. M. Buchanan, J.-L. Seris, R. H. Fish, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 43.
- [122] H. Yao, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6211.
- [123] R. A. Sheldon, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 164, 21.
- [124] Y.-C. Yang, J. A. Baker, J. R. Ward, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1729.
- [125] K. M. Thompson, W. P. Griffith, M. Spiro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1600.
- [126] D. M. Davies, E. L. Stringer, *Langmuir* **2003**, 19, 1927.
- [127] E. N. Kadnikova, N. M. Kostic, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2600.
- [128] D. Monti, A. Pastorini, G. Mancini, S. Borocci, P. Tagliatesta, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 179, 125.
- [129] K. -ud-Din, K. Hartani, Z. Khan, *Indian J. Chem. Sect. B* **2002**, 41, 2614.
- [130] K. -ud-Din, A. M. A. Morshed, Z. Khan, *Indian J. Chem. Sect. B* **2004**, 43, 2178.
- [131] A. K. Das, A. Roy, S. K. Mondal, G. Mukherjee, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, 73, 257.
- [132] B. Saha, M. Das, R. K. Mohanty, A. K. Das, *J. Chin. Chem. Soc.* **2004**, 51, 399.
- [133] J. K. J. Salem, R. M. Baraka, T. M. Haboush, A. A. S. El Khaldy, *Tenside Surfactants Deterg.* **2002**, 39, 23.
- [134] A. D. Ryabov, E. S. Ryabova, M. D. Reshetova, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 469.
- [135] X.-G. Meng, Y. Guo, C.-W. Hu, X.-C. Zeng, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 2107.
- [136] W. Jiang, F. Feng, J. Xie, X. Meng, X. Zeng, *Sichuan Daxue Xuebao* **2003**, 40, 926.
- [137] R. Swain, G. P. Panigrahi, *Indian J. Chem. Sect. A* **2001**, 40, 1191.
- [138] K. Tomizaki, Y. Tsunekawa, H. Akisada, H. Mihara, N. Nishino, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 813.
- [139] S. I. Goldberg, N. Baba, R. L. Green, R. Pandian, J. Stowes, R. L. Dunlap, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6768.
- [140] Y. Hui, C. Yang, *Huaxue Xuebao* **1988**, 46, 239.
- [141] a) A. Schmitzer, E. Perez, I. Rico-Lattes, A. Lattes, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2947; b) I. Rico-Lattes, A. Schmitzer, E. Prez, A. Lattes, *Chirality* **2001**, 13, 24.
- [142] G. Cerichelli, M. Coreno, G. Manchini, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, 158, 33.
- [143] A. Aramini, L. Brinchi, R. Germani, G. Savelli, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1793.
- [144] C. Denis, B. Laignel, D. Plusquellec, J.-Y. Le Marouille, A. Botrel, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 53.
- [145] D. Das, S. Roy, P. K. Das, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4133.
- [146] a) Y. Dror, J. Manassen, *J. Mol. Catal. A* **1977**, 2, 219; b) D. L. Reger, A. Gabrielli, *J. Mol. Catal.* **1981**, 12, 173; c) P. J. Quinn, C. E. Taylor, *J. Mol. Catal.* **1981**, 13, 389; d) R. G. Nuzzo, S. L. Haynie, M. I. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2861; e) K. Ohkubo, T. Kawabe, K. Yamashita, S. Sakaki, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 83.
- [147] a) G. Oehme, E. Paetzold, R. Selke, *J. Mol. Catal.* **1992**, 71, L1; b) I. Grassert, E. Paetzold, G. Oehme, *Tetrahedron* **1993**, 49, 6605; c) F. Joó, E. Papp, A. Kathó, *Top. Catal.* **1998**, 5, 113.
- [148] G. Oehme, I. Grassert, E. Paetzold, R. Meisel, K. Drexler, H. Fuhrmann, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 585.
- [149] a) K. Drexler, R. Meisel, I. Grassert, E. Paetzold, H. Fuhrmann, G. Oehme, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1436; b) H. Fuhrmann, I. Grassert, T. Schareina, G. Holzhüter, G. Oehme, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 426; c) H. Fuhrmann, I. Grassert, G. Holzhüter, C. Grüttner, G. Oehme, *New J. Chem.* **2002**, 26, 1675.
- [150] a) H. N. Flach, I. Grassert, G. Oehme, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 3289; b) H. N. Flach, I. Grassert, G. Oehme, M. Capka, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274, 261.
- [151] a) T. Dwars, J. Haberland, I. Grassert, G. Oehme, U. Kragl, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 168, 81; b) H. Fuhrmann, T. Dwars, D. Michalik, G. Holzhüter, C. Grüttner, U. Kragl, G. Oehme, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 202.
- [152] A. Kumar, G. Oehme, J. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2272; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2197.
- [153] I. Grassert, U. Schmidt, S. Ziegler, C. Fischer, G. Oehme, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 4193.
- [154] a) T. Dwars, U. Schmidt, C. Fischer, I. Grassert, R. Kempe, R. Fröhlich, K. Drauz, G. Oehme, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2851; b) T. Dwars, U. Schmidt, C. Fischer, I. Grassert, H.-W. Krause, M. Michalik, G. Oehme, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2000**, 158, 209.
- [155] a) R. Selke, J. Holz, A. Riepe, A. Börner, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 769; b) F. Robert, G. Oehme, I. Grassert, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 156, 127.
- [156] a) D. Meißner, T. Schareina, I. Grassert, G. Oehme, G. Holzhüter, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 614; b) D. Meißner, I. Grassert, G. Oehme, G. Holzhüter, V. Vill, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, 278, 364.
- [157] a) I. Grassert, V. Vill, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A* **1997**, 116, 231; b) V. Fehring, R. Kadyrov, M. Ludwig, J. Holz, K. Haage, R. Selke, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 120.
- [158] I. Grassert, K. Schinkowski, D. Vollhardt, G. Oehme, *Chirality* **1998**, 10, 754.
- [159] M. Ludwig, R. Kadyrov, H. Fiedler, K. Haage, R. Selke, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3298.
- [160] a) S. Ziegler, Dissertation, Universität Rostock, **1997**; b) G. Oehme, I. Grassert, S. Ziegler, R. Meisel, H. Fuhrmann, *Catal. Today* **1998**, 42, 459.
- [161] E. Papp, I. Banyai, F. Joó, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2000**, 69, 23.
- [162] I. Grassert, G. Oehme, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 158.
- [163] I. Grassert, J. Kovacs, H. Fuhrmann, G. Oehme, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 312.
- [164] A. Arrieta, G. Oehme, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [165] N. Weitbrecht, M. Kratzat, S. Santos, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2003**, 79–80, 401.
- [166] K. Yonehara, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9381.
- [167] a) X. Zeng, S. Cheng, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2001**, 22, 535; b) B. Jiang, S. Cheng, X. Zeng, Y. Liu, S. Yamamoto, Y. Sueishi, *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, 24, 691.
- [168] B. Cornils, E. G. Kuntz in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 351–363.
- [169] Y. Matsui, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 369.
- [170] A. Riisager, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 189, 195.
- [171] M. Gimenez-Petros, A. Aghmiz, C. Claver, A. M. Masdeu-Bulto, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 203, 157.
- [172] M. Li, Y. Z. Li, H. Chen, Y. E. He, X. J. Li, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 194, 13.

- [173] a) Y. Zang, Z.-S. Mao, J. Chen, *Catal. Today* **2002**, *74*, 23; b) C. Yang, X. Bi, Z.-S. Mao, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *187*, 35.
- [174] a) H. Chen, Y. Li, R. Li, P. Cheng, X. Li, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 1; b) H. Chen, Y. Li, J. Cheng, P. Cheng, X. Li, *Catal. Today* **2002**, *74*, 131; c) L. Wang, H. Cheng, Y. Li, M. Li, X. Li, *Appl. Catal. A* **2003**, *242*, 85.
- [175] a) Y. Wang, J. Jiang, F. Cheng, Z. Jin, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *188*, 79; b) X.-Z. Liu, F. Kong, X. Zheng, Z. Jin, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 129; c) C. Liu, J. Jiang, Y. Wang, F. Cheng, Z. Jin, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 23.
- [176] a) G. Oehme, E. Paetzold, C. Fischer, M. Frank, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *200*, 95; b) E. Paetzold, I. Jovel, G. Oehme, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 241.
- [177] M. T. Zarka, M. Bortenschlager, K. Wurst, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817.
- [178] a) M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2002**, *225*, 239; b) M. Haumann, H. Koch, R. Schomäcker, *Catal. Today* **2003**, *79*, 43; c) W. Tic, I. Miesiac, J. Szymanowski, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *244*, 423.
- [179] M. Bassetti, G. Cerichelli, B. Floris, *Gazz. Chim. Ital.* **1991**, *121*, 527.
- [180] a) S. Kobayashi in *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 88–99; b) S. Kobayashi, K. Manabe, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 209; c) S. Kobayashi, K. Manabe, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1373; d) S. Kobayashi, T. Hamada, S. Nagayama, K. Manabe, *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 627.
- [181] H. J. Li, H. Y. Tian, Y. J. Chen, D. Wang, C. J. Li, *J. Chem. Res.* **2003**, 153.
- [182] Y.-Y. Peng, Q.-P. Ding, Z. Li, P. G. Wang, J.-P. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3871.
- [183] a) S. Otto, J. B. F. N. Engberts, J. C. T. Kwak, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9517; b) T. Rispens, J. B. F. N. Engberts, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7369; c) J. Perez-Juste, F. Hollfelder, A. Kirby, J. B. F. N. Engberts, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 127.
- [184] D. Motoda, H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1860.
- [185] a) Y. Uozumi, T. Kimura, *Synlett* **2002**, 2045; b) Y. Uozumi, *Synth. Org. Chem. Jpn.* **2002**, *60*, 1063; c) Y. Uozumi, Y. Kobayashi, *Heterocycles* **2003**, *59*, 71.
- [186] a) D. Schönfelder, K. Fischer, M. Schmidt, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Organometallics* **2004**, *23*, 4817; b) J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6147; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5965; c) T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 858.
- [187] G. Oehme, E. Paetzold, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *152*, 69.
- [188] K. J. Davis, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *177*, 173.
- [189] K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2409.
- [190] a) C. Rabeyrin, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7461; b) C. Rabeyrin, D. Sinou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3891.
- [191] a) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, A. Mortreux, *Appl. Catal. A* **1995**, *131*, 167; b) E. Monflier, P. Bourdauducq, J.-L. Couturier, J. Kervennal, I. Suisse, A. Mortreux, *Catal. Lett.* **1995**, *34*, 201.
- [192] a) T. J. Broxton, J. R. Christie, A. J. Dole, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 437; b) T. J. Broxton, M. Lucas, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 442.
- [193] K. Manabe, S. Iimura, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11971.
- [194] L. Garcia-Rio, P. Hervés, J. C. Mejuto, J. Pérez-Juste, P. Rodríguez-Dafonte, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 372.
- [195] A. Sato, H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2217.
- [196] T. Kunitake, S. Shinkai, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 435.
- [197] R. A. Moss, C. J. Takowski, D. W. Reger, C. E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5215.
- [198] a) R. Ueoka, Y. Matsumoto, T. Yoshino, N. Watanabe, K. Omura, Y. Murakami, *Chem. Lett.* **1986**, 1743; b) R. Ueoka, Y. Matsumoto, N. Matsuo, T. Taguchi, S. Ubata, *Nippon Kagaku Kaishi* **1989**, *2*, 181.
- [199] D. Brosch, W. Kirmse, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1118.
- [200] R. Ueoka, Y. Matsumoto, R. A. Moss, S. Swarup, A. Sugii, K. Harada, J. Kikuchi, Y. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1588.
- [201] J. G. J. Weijnen, A. Koudija, J. F. J. Engbersen, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7258.
- [202] U. Tonellato, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1961.
- [203] D. Sinou, C. Rabeyrin, C. Nguefack, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 357.
- [204] Y.-M. Zhang, X.-H. Fang, S.-Q. Wang, *Youji Huaxue* **1992**, *12*, 488.
- [205] U. M. Lindström, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2751.
- [206] B. S. Jursic, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 963.
- [207] M. Shinitzky, R. Haimovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12545.
- [208] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*, Blackie, Glasgow, **1992**, S. 222–249.
- [209] L. D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, VCH Publishers, New York, **1994**, S. 462.
- [210] a) K. Holmberg, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 187; b) H.-J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomäcker, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 849; c) *Structure and Reactivity in Reverse Micelles* (Hrsg.: M. L. Pileni), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [211] P. L. Luisi in *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems* (Hrsg.: M. Grätzel, K. Kalyanasundaram), Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 115–134.
- [212] a) F. M. Menger, A. R. Elrington, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9621; b) F. M. Menger, H. Park, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 176.
- [213] I. P. Beletskaya, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 471.
- [214] Y. Zhang, P. Sun, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 3055.
- [215] a) N. M. Correa, D. H. Zorzan, M. Chiarini, G. Cerichelli, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8224; b) N. M. Correa, D. H. Zorzan, L. D'Anteo, E. Lasta, M. Chiarini, G. Cerichelli, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8231.
- [216] N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6427.
- [217] K. Ghosh, L. K. Tiwary, *J. Mol. Liq.* **2003**, *102*, 183.
- [218] a) L. Garcia-Rio, J. R. Leis, J. C. Mejuto, *Langmuir* **2003**, *19*, 3190; b) E. Fernández, L. Garcia-Rio, A. Godoy, J. R. Leis, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1207; c) L. Garcia-Rio, J. R. Leis, J. A. Moreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10325; d) L. Garcia-Rio, J. R. Leis, *Chem. Commun.* **2000**, 455.
- [219] a) Z. Shervani, Y. Ikushima, *Chem. Lett.* **2002**, 178; b) Z. Shervani, Y. Ikushima, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1257.
- [220] J. Zhu, S. C. Tsang, *Catal. Today* **2003**, *81*, 673.
- [221] M.-F. Ruasse, I. B. Blagoeva, R. Ciri, L. Garcia-Rio, J. R. Leis, A. Marques, J. Mejuto, E. Monnier, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1923.
- [222] S. Gaemers, K. Keune, A. M. Kluwer, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1139.
- [223] H. Tohma, S. Takizawa, H. Watanabe, Y. Fukuoka, T. Maegawa, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3519.
- [224] D. B. Dadyburjor, T. E. Fout, J. W. Zondlo, *Catal. Today* **2000**, *63*, 33.
- [225] S.-S. Hong, M. S. Lee, S. S. Park, G.-D. Lee, *Catal. Today* **2003**, *87*, 99.
- [226] N. L. Klyachko, A. V. Levashov, A. V. Kabanov, Y. L. Khmel'nitzky, K. Martinek in *Kinetics and Catalysis in Micro-*

- heterogeneous Systems* (Hrsg.: M. Grätzel, K. Kalyanasundaram), Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 135–181.
- [227] C. J. O'Connor, P. M. Wiggins, *Biocatalysis* **1988**, *1*, 249.
- [228] A. Sanchez-Ferrer, F. Garcia-Carmona, *Enzyme Microb. Technol.* **1994**, *15*, 409.
- [229] K. Holmberg, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1994**, *51*, 137.
- [230] H. Kunieda, K. Nakamura, D. F. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1051.
- [231] F. Borzeix, F. Monot, J.-P. Vandecasteele, *Enzyme Microb. Technol.* **1992**, *14*, 791.
- [232] H. M. Jung, K. E. Price, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5351.
- [233] P. A. Bachmann, P. L. Luisi, J. Lang, *Nature* **1992**, 357, 57.
- [234] T. Buhse, R. Nagarajan, D. Lavabre, J.-C. Micheau, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 3910.
- [235] J.-C. Micheau, R. Nagarajan in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (Hrsg.: J. Texter), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 413–428.
- [236] X. Chen, J.-C. Micheau, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 172.
- [237] P. R. Kust, J. F. Rathman, *Langmuir* **1995**, *11*, 3007.
- [238] a) T. Battal, J. F. Rathman in *Reactions and Synthesis in Surfactant Systems* (Hrsg.: J. Texter), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 359; b) J. F. Rathman, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 514.
- [239] a) B. Boyer, J.-F. Betzer, G. Lamaty, A. Leydet, J.-P. Roque, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 807; b) G. S. Simonyan, N. M. Beileryan, *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)* **2002**, *43*, 337; *Kinet. Katal.* **2002**, *43*, 367.
- [240] D. Andelman, F. Brochard, C. Knobler, F. Rondelez in *Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers* (Hrsg.: W. M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux), Springer, New York, **1994**, S. 559–602.
- [241] T. Miyasaka, N. Nishikawa, M. Ono, *Thin Solid Films* **1992**, *210–211*, 393.
- [242] A. Pasc-Banu, C. Sugisaki, T. Gharsa, J.-D. Marty, I. Gascon, G. Pozzi, S. Quici, I. Rico-Lattes, C. Mingotaud, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3600; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6174.
- [243] K. Töllner, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, D. Milstein, *Science* **1997**, *278*, 2100.
- [244] C.-C. Yu, L. L. Lobban in *Surfactant Adsorption and Surface Solubilization* (Hrsg.: R. Sharma), ACS Symposium Series 615, Washington DC, **1995**, S. 67–76.
- [245] a) J. M. Brown, J. A. Jenkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 458; b) S. C. Tsang, K. M. K. Yu, A. M. Steele, J. Zhu, Q. J. Fu, *Catal. Today* **2003**, *81*, 573.
- [246] T. Dwars, H. Fuhrmann, J. Ehlbeck, M. Maaß, G. Oehme, *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *174–175*, 597.
- [247] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, G. R. Baker, M. J. Saunders, S. H. Grossman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1178.
- [248] M. Q. Slagt, S.-A. Stiriba, H. Kautz, R. J. M. Klein-Gebbink, H. Frey, G. van Koten, *Organometallics* **2004**, *23*, 1525.
- [249] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [250] E. F. Connor, L. K. Sundberg, H.-C. Kim, J. J. Cornelissen, T. Magbitang, P. M. Rice, V. I. Lee, C. J. Hawker, W. Volksen, J. L. Hedrick, R. D. Miller, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3785.
- [251] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228.
- [252] Y. M. A. Yamada, H. Tabata, M. Ichinohe, H. Takahashi, S. Ikegami, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4087.
- [253] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- [254] a) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1312; b) D.-H. Chen, C.-H. Hsieh, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2412.
- [255] a) F. Caruso, R. Caruso, H. Möhwald, *Science* **1998**, *282*, 1111; b) Q. Zhang, E. E. Remsen, K. L. Wooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3642; c) S. Liu, J. V. M. Weaver, M. Save, S. P. Armes, *Langmuir* **2002**, *18*, 8350; d) S. Liu, S. P. Armes, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9910.
- [256] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 222.
- [257] N. V. Semagina, A. V. Bykov, E. M. Sulman, V. G. Matveeva, S. N. Sidorov, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, O. I. Kiselyova, A. R. Khokhlov, B. Stein, L. M. Bronstein, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *208*, 273.
- [258] R. Nakao, H. Rhee, Y. Uozumi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 163.
- [259] a) T. Sanji, Y. Ogawa, Y. Nakatsuka, M. Tanaka, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 980; b) Y. Li, M. A. El Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8938; c) L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 14.
- [260] a) S. Förster, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *226*, 1; b) F. Schüth, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3604; c) M. O. Coppens, J. Sun, T. Maschmeyer, *Catal. Today* **2001**, *69*, 331.
- [261] H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *6*, 343.
- [262] M. López Carreto, D. Rubio, D. Pérez-Bendito, *Analyst* **1996**, *121*, 33R.
- [263] U. Pfüller, *Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen*, VEB Volk und Gesundheit, Berlin, **1986**, S. 184–190.
- [264] J. P. Claverie, R. Soula, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 619.
- [265] S. L. Regen, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 421.
- [266] a) *Solvents and Self-Organization of Polymers* (Hrsg.: S. E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar), Nato ACS Series, Kluwer, Dordrecht, **1996**; b) *Amphiphilic Block Copolymers* (Hrsg.: P. Alexandridis, B. Lindman), Elsevier, Amsterdam, **2000**.