

Einfluss struktureller Charakteristika
auf die Eigenschaften neuartiger Pyridinium-
Geminitside

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Technische Universität Dortmund

Fakultät Chemie und Chemische Biologie

vorgelegt von

M.Sc. Maximilian Eberhard Franke

Dortmund 2019

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rehage für die Vergabe dieses sehr vielseitigen und spannenden Themas, sowie für die hilfreichen und interessanten Anregungen zur Bereicherung meiner Arbeit.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Czeslik vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens und seine Hilfsbereitschaft während meiner Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Degen möchte ich recht herzlich für die Unterstützung und die vielen interessanten Anregungen und Ratschläge während der experimentellen Arbeiten danken.

Herrn Levin, Herrn Al-Ayoubi und Herrn Milovanovic möchte ich vielmals für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei ergänzenden Messungen danken.

Frau Marzian möchte ich recht herzlich für die Durchführung der LC/MS-Messungen und Simulationen danken.

Bei Frau Christine Wehbrink und Herrn Jens Beneken möchte ich mich vielmals für die Unterstützung bedanken.

Ganz besonders wichtig war mir vor allem auch das freundliche Arbeitsklima, das ich mit meinen Kollegen teilen durfte. Ich möchte allen Mitgliedern des Arbeitskreises dafür recht herzlich danken.

Kurzzusammenfassung

Der Begriff „Tenside“ umfasst einen weiten Bereich verschiedener chemischer Stoffe, die sich im Allgemeinen durch ihre grenzflächenaktiven Eigenschaften auszeichnen. Sie sind von enormer wirtschaftlicher Bedeutung und werden sowohl in privaten als auch in unterschiedlichsten industriellen Bereichen und für Spezialanwendungen eingesetzt. Trotz der Vielfalt der verfügbaren Tenside und Formulierungen, ist die Erforschung neuartiger grenzflächenaktiver Verbindungen sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht ein bedeutsames Forschungsgebiet, das sowohl durch erhöhten behördlichen Druck bei der Zulassung von Stoffen als auch durch Optimierungsbedarf bestehender Prozesse und Anwendungen vorangetrieben wird. Geminitenside sind eine verhältnismäßig neue Untergruppe der Tenside, die sich durch ihre häufig um ein Vielfaches höhere Grenzflächenaktivität auszeichnen und daher über enormes Potential verfügen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich sowohl mit der Synthese als auch der Charakterisierung neuartiger Pyridinium-Geminitenside. Dabei soll neben der rein empirischen Erfassung von Eigenschaften auch besonders auf die Einflüsse struktureller Parameter eingegangen werden, um mögliche Einflussfaktoren und Tendenzen identifizieren zu können.

Im ersten experimentellen Abschnitt wird auf die Untersuchung einfacher Pyridinium-Tenside eingegangen, die sich durch das Nichtvorhandensein von Heteroatomen und funktionellen Gruppen außerhalb der kationischen Kopfgruppe besonders eignen, Effekte zu untersuchen, die sich aus der Dimerisierung der Tenside ergeben, sowie die Untersuchung der Einflüsse der Größe hydrophober Reste und der Gegenionen. Wechselwirkungen durch zusätzliche funktionelle Gruppen werden somit ausgeschlossen. Nicht allein die Mizellbildung, sondern auch die Löslichkeit unter besonderer Betrachtung der Krafftunkte der Tenside, wurden durch Anwendung teils

neuentwickelter Methoden untersucht. Die Effekte, die sich aus den strukturellen Variationen ergaben, konnten somit präzise identifiziert werden.

Im zweiten experimentellen Abschnitt wird eine neuartige Tensidklasse, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und untersucht wurde, vorgestellt. Dabei handelt es sich um über Amidgruppen verbrückte Geminitside, basierend auf Aminopyridin. Die Tenside stellen einen interessanten Forschungsgegenstand aufgrund der besonderen Eigenschaften der Amidgruppen dar. Sie zeigen besonders starke kohäsive Eigenschaften, sodass deutliche Abweichungen von Standardmethoden in Synthese und Analytik der Verbindungen vonnöten waren. Die Löslichkeit der Verbindungen konnte in den meisten Fällen durch geeigneten Gegenionenaustausch verbessert werden. Die Tenside zeigen besondere Aggregationseigenschaften in wässrigen Lösungen. Neben den besonders niedrigen kritischen Aggregationskonzentrationen bildeten einige Formen höhere Aggregate aus. Wichtige strukturelle Einflussfaktoren, wie das Vorhandensein chiraler Zentren, konnten untersucht werden und die Eigenschaften supramolekularer chiraler Aggregate mit denen achiraler Aggregate verglichen werden.

Die Ergebnisse vermitteln ein umfassendes Bild über den Einfluss verschiedenartiger struktureller Faktoren auf das Aggregationsverhalten neuartiger Pyridinium-Geminitside. Grundlegende Erkenntnisse für weitere Forschungen auf diesem Feld wurden gewonnen und eröffnen eine Vielzahl weiterer interessanter Forschungsansätze.

Abstract

The term “surfactant” refers to a wide variety of various chemical compounds which are generally characterised by their interfacial activity. They are of enormous economic significance and their applications cover private, industrial and specialty applications. Despite the diversity of available surfactants and formulations, research on novel surface-active compounds is of great importance from both an economic and environmental point of view and promoted due to increased regulatory pressure in the approval of substances, as well as by optimisation needs of existing processes and applications. Gemini surfactants are a relatively new subgroup of surfactants, which often show considerably enhanced surface-active properties, therefore great potential is prognosticated.

The present thesis presents preparative obtention, as well as the characterisation of novel pyridinium gemini surfactants. In addition to the empirical acquisition of experimental data, this thesis investigates particularly the influence of structural parameters to identify possible influencing factors and tendencies.

The first experimental section deals with the examination of simple pyridinium surfactants, which are characterised by the absence of hetero atoms or functional groups except the cationic head group. Therefore, they are particularly suitable for the investigation of dimerization effects as well as counter ion effects and the influence of the length of the hydrophobic chains. Interactions with functional groups are thereby excluded. Not only the micellisation behaviour, but also the solubility of the surfactants, with special focus on the Krafft points, were investigated and analysed by the application of newly developed methods of data analysis. Therefore, effects arising from structural variations could be identified precisely.

In the second experimental section, a novel class of surfactants, which has been synthesized and characterised within this work, is presented. This

involves amide bonded gemini surfactants, based on aminopyridine. These surfactants represent an interesting subject of research, due to the special properties of the amide bonds. They show particularly strong cohesive properties, requiring significant deviations from standard methods in synthesis and analytics of the compounds. In most cases, the solubility of the compounds could be improved by appropriate counterion exchange. In aqueous solutions the surfactants show an interesting aggregation behaviour. In addition to the remarkably low critical aggregation concentrations, some surfactant systems formed higher aggregates. Important structural parameters, such as the presence of chiral centres could be examined, and the properties of supramolecular chiral aggregates was compared to achiral aggregates.

The results provide a comprehensive picture of the impact of different structural parameters on the aggregation behaviour of novel pyridinium gemini surfactants. Basic insights for further research in this field have been gained and permit various other interesting research approaches.

„A Theory is a Good Thing, but a Good Experiment lasts Forever“

Pjotr Leonidowitsch Kapiza

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeiner Hintergrund	1
1.1.1	Klassifizierung von Tensiden	2
1.1.2	Anwendungsfelder kationischer Tenside	3
1.2	Strukturelle Einflussfaktoren kationischer Geminitenside	5
1.2.1	Organische Kationen	5
1.2.2	Eigenschaften wässriger Lösungen	6
1.2.3	Ionenspezifische Wechselwirkungen bei Tensiden	7
1.2.4	Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Aggregationsverhalten von Tensiden	8
1.3	Phasenverhalten von Tensiden	10
1.3.1	Verdünnte Mischungen von Tensid und Lösungsmittel	10
1.3.2	Mizellare Lösungen	11
1.3.3	Krafftunkt	13
1.4	Thermodynamische Betrachtung der Aggregation von Mizellkolloiden	17
1.5	Adsorption von Tensiden und Grenzflächenspannung	19
1.6	Grundlagen der Synthese von Pyridiniumverbindungen	20
1.7	Charakterisierung wässriger Tensidlösungen	22
1.7.1	Konduktometrische Messungen	22
1.7.2	Adsorption von Tensiden und Grenzflächenspannung	26
1.7.3	Dynamische Lichtstreuung	27
1.7.4	Rheologische Messungen	30
1.8	Langmuir Filme	37
1.8.1	Oberflächenpotential	39
1.8.2	Brewster-Winkel-Mikroskopie	40
2	Ergebnisse und Diskussion	42
2.1	Methodenentwicklung zur Charakterisierung des Aggregationsverhaltens neuartiger Pyridinium-Geminitenside	44
2.1.1	Tensiometrische Messungen	45
2.1.2	Untersuchung des Phasenverhaltens verdünnter Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen	45
2.2	Einfache Pyridinium-Tenside	50

2.2.1	Stand der Forschung	50
2.2.2	Synthese einfacher Pyridiniumtenside	51
2.2.3	Charakterisierung und Diskussion	57
2.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung einfacher Pyridinium-Tenside	79
2.3	Amidfunktionalisierte Pyridiniumtenside	81
2.3.1	Stand der Forschung	81
2.3.2	Synthese von Carbonsäureamid Pyridinen	82
2.3.3	Analytik der neuen Verbindungen	86
2.3.4	Synthese von Carbonsäureamid Pyridinium-Geminitensiden von Typ 1 mit verschiedenen Verbrückungen	87
2.3.5	Synthese von Carbonsäureamid Pyridinium-Geminitensiden von Typ 2 ausgehend von Dicarbonsäuren	100
2.3.6	Charakterisierung und Diskussion	117
2.3.7	Zusammenfassung der Ergebnisse amidgebundener kationischer Geminitenside	151
3	Zusammenfassung und Ausblick	155
	Literaturverzeichnis	157
	Spektrenanhang	172

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Hintergrund

Als Tenside werden Substanzen bezeichnet, die durch ihren Aufbau in verschiedenen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser, grenzflächenaktiv sind [1]. Herkömmliche Tenside sind im Allgemeinen niedermolekulare Verbindungen, deren grenzflächenaktive Eigenschaften sich durch lyophile und lyophobe Anteile innerhalb des Moleküls ergeben [1] [2] [3]. Dieser besondere Aufbau führt dazu, dass sich die Tenside an Grenzflächen anlagern, wodurch die Grenzflächenspannung flüssiger Phasen herabgesetzt wird, die Benetzungseigenschaften zwischen Flüssigkeiten und Feststoffen verändert werden und zur Ausbildung von elektrischen Doppelschichten an Grenzflächen führen. Bei höheren Konzentrationen der Tenside können sich zudem Tensidaggregate ausbilden, die auch die makroskopischen Eigenschaften der Lösung beeinflussen [1]. Aus diesen Effekten ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten, die dieses Forschungsgebiet in vielerlei Hinsicht interessant erscheinen lassen. Von Interesse sind dabei auch neue Typen von Tensiden, die das Feld der Tensidforschung bereichern. Variationen der klassischen Tensidstruktur, mit mehr als einer lyophoben und einer lyophilen Gruppe, wurden im Laufe der zweiten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts explizit erforscht [4] [5], wobei vor allem die Geminitenside aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften im Laufe der 1990er Jahre in den Fokus gerieten [6] [3] [7]. Geminitenside – also „Zwillingstenside“ – werden durch kovalente Verbrückung zweier herkömmlicher Tenside hergestellt [7] [8]. Die Untersuchung von neuartigen Geminitensiden ist bis heute von besonderem Interesse, weil diese oftmals eine vielfach höhere Grenzflächenaktivität zeigen, als ihre monomeren Analoga. Dies wird vor allem dadurch deutlich, dass die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) oftmals um mehrere Größenordnungen niedriger ist als bei den analogen monomeren Tensiden [9] [10] [11]. Die Tensidkonzentration, bei der die Grenzflächenspannung γ von Wasser um

20 mN/m herabgesetzt wird (bezeichnet als C_{20}), zeigt durch Dimerisierung häufig eine noch stärker ausgeprägte Herabsetzung als bei der CMC [11] [12]. Daneben werden oftmals anwendungsspezifische Eigenschaften verbessert, wie beispielsweise eine Steigerung der Benetzungseigenschaften, besondere rheologische Eigenschaften von Lösungen und besondere Adsorptionseigenschaften [13]. Aufgrund dieser außergewöhnlichen Charakteristika wurden große Forschungsbeiträge auf diesem Gebiet geleistet [48]. Insbesondere in den letzten Jahren wurden Gemin tenside mehr und mehr in industriellen Anwendungen implementiert [14]. Dabei erscheint der weitere Einsatz in Bereichen der Wirkstofffreisetzung und Biotechnologie [15] [16], Lebensmittelindustrie [17], Phasentransferkatalyse [18], Rohstoffgewinnung [19] und vielen weiteren Anwendungen als besonders aussichtsreich.

Pyridinium-Gemin tenside zeichnen sich durch die besonderen Eigenschaften der Kopfgruppe aus und zeigen erhöhte Grenzflächenaktivität. Daher stellen sie eine besondere Untergruppe der kationischen Tenside dar, die bisher vergleichsweise wenig Beachtung gefunden hat. Die vorliegende Arbeit soll neue Erkenntnisse über diese Stoffklasse liefern.

1.1.1 Klassifizierung von Tensiden

Die Struktur klassischer Tenside ist durch das Vorhandensein lyophiler und lyophober Anteile im Molekül oder Ion gegeben. Bei der kovalenten Verknüpfung werden dimere Tenside erhalten, die in die Gruppe der Bola- [4] [5] und Gemin tenside unterteilt werden. Wird die Verbrückung an den hydrophilen Kopfgruppen vorgenommen, spricht man von Gemin tensiden, bei Verknüpfung der hydrophoben Anteile entfernt von den polaren Gruppen spricht man von Bolatensiden [12] (vgl. Abbildung 1). Auch Verbindungen, die verschiedenartige Kopfgruppen oder hydrophobe Reste haben, sind als Gemin tenside zu bezeichnen, sodass sich eine große strukturelle Vielfalt

dieser Stoffgruppe ergibt [20]. Die besonderen grenzflächenaktiven Eigenschaften, die bei Gemin tensiden gefunden werden [21], liegen bei Bolatensiden nicht in dieser Form vor [22].

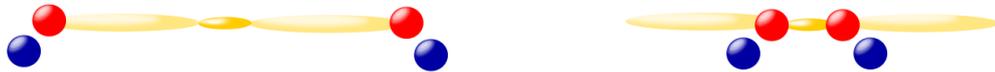


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines ionischen Bolatensids (links) und eines entsprechenden Gemin tensids (rechts), die durch eine verbrückende Einheit kovalent gebunden sind.

Hinsichtlich der polaren Kopfgruppe wird zwischen ionischen, nichtionischen und amphoteren, bzw. zwitterionischen Tensiden unterschieden [1] [2]. Die Art der Kopfgruppe hat maßgeblichen Einfluss auf die allgemeinen Eigenschaften der Tenside, worauf im Weiteren detailliert eingegangen wird; daneben kommen als hydrophobe Reste auch Siloxan-Gruppen oder perfluorierte Alkylgruppen in Frage, die zu besonders hohen grenzflächenaktiven Eigenschaften führen [1] [2]. Aus Umwelt- und Gesundheitsaspekten [23] [24] [25] sind diese jedoch nur eingeschränkt einsetzbar. Hauptsächlich werden daher auf pflanzlichen Fetten basierende Alkylketten als hydrophobe Reste eingesetzt [26] [27] [28].

1.1.2 Anwendungsfelder kationischer Tenside

Für den Einsatz von Tensiden in großen Maßstäben ist die biologische Abbaubarkeit von entscheidender Bedeutung [29] [30]. Die biodegradierbaren Eigenschaften von Tensiden können zusätzlich durch den Einbau funktioneller Gruppen verbessert werden [31], sodass strukturelle Modifikationen und ihre Einflüsse auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften von großer Bedeutung sind (siehe 2.3).

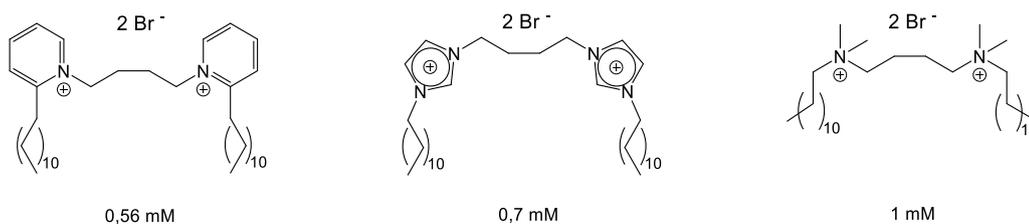
Kationische Tenside werden im Vergleich zu anionischen und nichtionischen Tensiden mengenmäßig in geringerem Umfang verwendet [1] [2] [27]. Seit Beginn der frühen 1970er Jahre werden sie in Westdeutschland in großen Mengen als Weichspüler im privaten Bereich eingesetzt, was den größten Anteil des Verbrauchs ausmacht [32]. Sie besitzen im Allgemeinen ein deutlich stärkeres Adsorptionsvermögen an Festkörperoberflächen, sodass sie nicht als klassisches Waschmittel verwendet werden können, sondern als Zusätze oder zur Nachbehandlung der Wäsche dienen [33]. Bei den Verbindungen wird im Allgemeinen eine biozide Wirkung festgestellt [34], woraus sich zum einen wichtige Anwendungsmöglichkeiten, zum anderen auch Risiken bei der Freisetzung in die Umwelt ergeben [35]. Die starken Adsorptionsneigungen werden dagegen auf vielfältige Weise genutzt; so finden kationische Tenside Verwendung als Hydrophobierungsmittel, Antistatika und Hilfsstoffe beim Einfärben in der Textilverarbeitung [31] [36]. Im kosmetischen Bereich werden sie als Haarpflegemittel und Dispersionsmittel in diversen Produkten [33] [34], verwendet. Auch werden die zytotoxischen Eigenschaften einiger Verbindungen in Desinfektions- und Reinigungsmitteln verwendet [31]. Daneben finden sie weite Verwendungsmöglichkeiten im industriellen Bereich als Korrosionsinhibitoren [2] [37] [38], Hilfsstoffe bei der Metallreinigung und Dispersionsmittel für Farben und Lacke [38]. Bei der Rohstoffgewinnung und Aufbereitung von Industrieabwässern [39] werden sie als Fällungs- und Flotationsmittel [40] eingesetzt. Insbesondere kationische Geminitenside wurden in den vergangenen Jahren als Hilfsmittel in biotechnologischen Methoden erprobt [41]. Das Potential kationischer Geminitenside, als Ersatz oder Ergänzung zu konventionellen Tensiden, erscheint vor dem Hintergrund höherer Grenzflächenaktivität vielversprechend und bei weitem nicht ausgeschöpft.

1.2 Strukturelle Einflussfaktoren kationischer Geminitside

1.2.1 Organische Kationen

Die kationische Kopfgruppe wird in den meisten Fällen durch Quaternisierung eines Stickstoffatoms erhalten. Analoge kationische Verbindungen, wie Oxonium und Sulfonium besitzen eine deutlich höhere Hydrolyseempfindlichkeit und werden nur selten verwendet [42]. Phosphoniumderivate sind zudem aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften kaum einsetzbar [33].

Die Ladungsdichte der Kopfgruppe hat ebenso einen bedeutenden Einfluss auf das Aggregationsverhalten der Geminitside, wie in Schema 1 veranschaulicht wird. Die durch das Pyridiniumsystem weit delokalisierte Ladung führt dazu, dass Pyridiniumtenside die stärkste Neigung zur Aggregation besitzen. Ähnliche Effekte werden auch bei Substitution von Ammoniumtensiden mit sterisch anspruchsvollen Gruppen gefunden [43] [44].

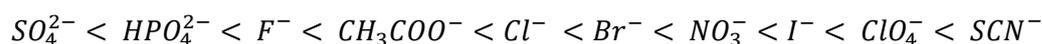


Schema 1: Abhängigkeit der CMC von der Natur der kationischen Kopfgruppe von Geminitsiden [9] [45] [46]. Die Gegenüberstellung lehnt sich an die von Sharma und Illes [47] an.

Aus den Eigenschaften der ionischen Kopfgruppen können sich besondere Wechselwirkungen mit den Gegenionen ergeben. Diese Effekte werden ausführlich in 2.2 abgehandelt.

1.2.2 Eigenschaften wässriger Lösungen

Wasser als Solvent zeigt besondere Eigenschaften: Aufgrund des gewinkelten Aufbaus und des damit verbundenen Dipolmoments, der hohen Polarität und der Möglichkeit, Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen, sind die Kohäsionskräfte des Wassers besonders stark ausgeprägt, was sich unter anderem durch eine besonders hohe Grenzflächenspannung, einen hohen Siedepunkt und hohe Dielektrizitätskonstante äußert [1] [48] [49] [50]. Daraus resultiert, dass flüssiges Wasser relativ strukturiert vorliegt [51], sodass das molare Volumen von Wasser im Vergleich zu ähnlichen einfachen Flüssigkeiten wie Methanol, Chloroform oder Benzol besonders gering ist [52]. Um einen unpolaren, in Wasser gelösten Stoff wurde eine stärkere Strukturierung in der Anordnung der angrenzenden Wassermoleküle erwartet, wodurch die Entropie erniedrigt werden sollte. Diese Interpretation der beobachteten Entropieabnahme von Frank und Evans [48], wird durch jüngere Forschungsergebnisse jedoch in Frage gestellt [53] [54]. Die Unstimmigkeiten bezüglich des „Eisbergmodells“ führten zu verschiedenen Ansätzen, die die deutliche Entropieabnahme beim Lösen unpolarer Stoffe zu erklären versuchen [51] [55] [56], jedoch bleiben die Umstände des hydrophoben Effekts ungeklärt [49]. Für ionenspezifische Effekte wurden Erklärungsversuche herangezogen, die ähnlich dem „Eisbergmodell“ von einer Strukturierung der umgebenden Wassermoleküle ausgehen: Die nach Franz Hofmeister [57] benannte lyotrope Reihe, die Salze nach ihrer Fähigkeit zur Proteinausfällung sortiert, wird zur Klassifikation der chaotropen Wirkung von Salzen in wässrigen Lösungen verwendet. Für Anionen ergibt sich die Reihenfolge [58]:



Die in der Reihe links stehenden Ionensorten werden als *kosmotrop* bezeichnet, um zu verdeutlichen, dass diese einen ordnenden, beziehungsweise strukturierenden Effekt auf die umgebenden Wassermoleküle ausüben. Die weiter rechts stehenden Ionen werden als

chaotrop bezeichnet, weil durch diese die Strukturierung der Wassermoleküle gemindert wird. Experimentell konnte jedoch auch hier kein Effekt von anorganischen Ionen auf das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk nachgewiesen werden [59] [60], sodass kein Effekt auf Wassermoleküle zu erwarten ist, die sich nicht in unmittelbarer Nähe der Ionen befinden. Gleichwohl lassen sich kosmotrope und chaotrope Eigenschaften von Salzen anhand ihres Einflusses auf die Viskosität wässriger Lösungen bestimmen [61].

1.2.3 Ionenspezifische Wechselwirkungen bei Tensiden

Die elektrostatischen Eigenschaften eines ionischen Tensidsystems werden durch die Valenz der Ionen [62], der Permittivität des Lösungsmittels, der Ionenstärke der Lösung etc. maßgeblich beeinflusst [63]. Bei geringerer Verdünnung treten weitere Effekte auf, die sich stärker als die elektrostatischen Effekte auswirken [64] [65] [66]. Im Allgemeinen wird eine Korrelation entsprechend der lyotropen Reihe gefunden [67] [68] [69] [70] (siehe oben). Dabei wirkt sich der Austausch mit Gegenionen, die einen eher chaotropen Charakter besitzen, ähnlich wie eine Verlängerung der Alkylkette des Tensids auf die Löslichkeit und das Aggregationsverhalten aus [34]. Neben den Effekten, die allein aus dem Charakter der Gegenionen resultieren, ergeben sich wechselseitige Interaktionen zwischen dem Tensidion und Gegenion. Bedeutungsvoll ist die mögliche Ausbildung von Ionenpaaren [71], die besonders wahrscheinlich ist, wenn beide entgegengesetzt geladenen Ionen ähnliche lyotrope Eigenschaften besitzen; man spricht hier von der Collins-Regel der passenden Affinitäten [72]. Ionenpaare sind weniger hydratisiert [71], wodurch die Affinitäten des Tensidsystems verändert werden. Derartige Effekte sind für Anwendungen wie Ionenaustauschchromatographie [73] [74] sowie bei Trennungs- und

Aufreinigungsprozessen [39] [74] [75] von Bedeutung. In einigen Fällen können sich besondere Interaktionen zwischen Anion und Kation auch durch spezifische Effekte wie „lokalisierter Hydrolyse“, aus Kationen mit hoher Ladungsdichte in Verbindung mit Brønsted-basischen Anionen ergeben [65]. Daneben können auch die chemischen Eigenschaften von Anion und Kation zu Effekten wie Adduktbildung [76] führen, die insbesondere bei Pyridiniumiodiden relevant sind. Daneben spielen Effekte, die die Packung von Aggregaten betreffen eine entscheidende Rolle für das Phasenverhalten der Tenside, wobei sowohl kristalline als auch mizellare Aggregate beeinflusst werden. Die sich ergebenden Effekte führen zu einer starken Abhängigkeit der Eigenschaften eines Tensidsystems vom Gegenion, sodass eine gezielte Beeinflussung möglich ist, die für verschiedene Anwendungen von Interesse sein können [77].

1.2.4 Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Aggregationsverhalten von Tensiden

Wie auch bei herkömmlichen Tensiden wird bei Geminitensiden ein Zusammenhang der grenzflächenaktiven Eigenschaften mit der Größe der hydrophoben Gruppen der Tenside gefunden [1]. Im Allgemeinen lässt sich bei Auftragung des Logarithmus der CMC gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome einer Alkylkette ein linearer Zusammenhang erkennen. Dies wird in Analogie zur Traube'schen Regel [78] beschrieben:

$$\lg(\text{cmc}) = A - Bn \quad (1)$$

Dabei beschreibt n die Kohlenstoffzahl, also die Anzahl der Kohlenstoffatome der Paraffinketten des Tensids, der Parameter B enthält Informationen über die Gibbs-Energie, die bei der Überführung einer Kohlenwasserstoffeinheit vom polaren Medium in das unpolare Innere der Mizellen gewonnen wird. Diese Werte sind bei ionischen Tensiden aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Tenside vermindert; die Größe A wird durch die

Kopfgruppeneigenschaften bestimmt und sind bei ionischen Tensiden u.a. von der Ionenstärke der Lösung abhängig [1].

1.2.5 Einfluss der verbrückenden Einheit auf das Aggregationsverhalten von Geminitensiden

Bei Untersuchung des Einflusses der verbrückenden Einheit wird nach Länge, Steifigkeit bzw. Flexibilität und Polarität unterschieden. Zusätzlich spielen Effekte, die durch Funktionalisierung [79] oder durch Einfügen chiraler Zentren [80] entstehen eine wichtige Rolle. Sehr lange hydrophobe Verbrückungen tragen zu den hydrophoben Wechselwirkungen des Tensids bei und erniedrigen somit die CMC deutlich [9]. Starre Verbrückungen führen in einigen Fällen zu deutlich niedrigeren CMC-Werten als flexible Verbrückungen [81], was die Voraussetzung beinhaltet, dass die eingeschränkte konformative Freiheit nicht zu einer Hinderung der Packung der Mizellen führt [82]; in manchen Fällen zeigt sich aus diesem Grund stattdessen eine Erhöhung der CMC [83]. Die Länge der Verbrückung hat einen ebenso großen Einfluss auf die Ionisation der Mizellen [9] (siehe unten) und somit auf die Packungsparameter und Gestalt der Mizellen [83] [84] [85]. Bei flexiblen Ethylenoxid-Brücken können hydrophobe Effekte, die sich aus der Länge der verbrückenden Einheit ergeben, vernachlässigt werden. Gleichwohl wird die konformative Beweglichkeit der Tenside erhöht, sodass Effekte die allein aus der Dimerisierung resultieren, besser identifiziert werden können [79] [86].

1.3 Phasenverhalten von Tensiden

1.3.1 Verdünnte Mischungen von Tensid und Lösungsmittel

Der amphiphile Aufbau der Tenside führt in der Regel zu einer guten Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln. Für das Lösen eines Tensids muss der lyophile Anteil, der als Lösungsvermittler fungiert, genügen, um die lyophoben Eigenschaften zu kompensieren. Dies führt zu verschiedenen Effekten, die im Folgenden mit dem Schwerpunkt auf wässrige Tensidlösungen erörtert werden. Damit die Voraussetzungen für die Mischbarkeit zweier Stoffe gegeben sind, muss die freie Energie des Mischvorgangs ΔG_m negativ sein. Der Prozess lässt sich mithilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschreiben. Unter Standardbedingungen ergibt sich für den Prozess des Mischens

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T\Delta S_m^0, \quad (2)$$

wobei ΔG_m^0 die freie Standardenthalpie, ΔH_m^0 die Standardenthalpie, ΔS_m^0 die Standardentropie des Mischvorgangs und T die absolute Temperatur bedeutet [1]. Zu beachten sind die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, sodass Kohäsionskräfte zwischen den gleichartigen Molekülen vorliegen und Adhäsionskräfte zwischen unterschiedlichen Molekülen. Im Falle von stärkeren Adhäsionskräften, liegen negative Werte für die Standardenthalpie des Mischvorgangs vor, bei stärkeren Kohäsionskräften der einzelnen Komponenten untereinander liegen positive Werte für Standardenthalpie des Mischvorgangs vor. Im zweiten Fall bleiben die Komponenten mischbar, solange eine ausreichend große positive Entropieänderung des Mischvorgangs vorliegt. Für das Lösen eines Stoffes in Wasser müssen die starken Kohäsionskräfte des Wassers überwunden werden. Das Lösen einer polaren Komponente wird in der Regel durch die hohe Polarität von Wasser begünstigt, sodass starke

Adhäsionswechselwirkungen resultieren, die die Reduktion der kohäsiven Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander ausgleichen. Unpolare Komponenten minimieren dagegen bei der hydrophoben Solvataion die Bewegungsfreiheit der angrenzenden Wassermoleküle stark und zeigen nur geringe Adhäsionswechselwirkungen, sodass vor allem größere Kohlenwasserstoffketten schwer in Wasser löslich sind [1]. Dadurch neigen gelöste unpolare Moleküle dazu, die Kontaktfläche der hydrophoben Anteile mit den umgebenden Wassermolekülen zu verringern. Bei Tensiden führt dies häufig auch bei Konzentrationen unterhalb der CMC zur Ausbildung von prä-mizellaren Aggregaten [87] [88] [89]. Diese verringern die hydrophoben Wechselwirkungen durch Dimerisierung und verringern dadurch ihren spezifischen hydrodynamischen Radius, sodass prä-mizellare Aggregation durch Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit nachweisbar wird [9]. Insbesondere bei Geminitensiden ist die prä-mizellare Aggregation häufig von Bedeutung [8] [81] [90] [91].

1.3.2 Mizellare Lösungen

Wird die Konzentration der Tenside in der Lösung schrittweise erhöht, bilden sich bei Erreichen der CMC Aggregate aus Tensiden aus, den sogenannten Mizellen. Die CMC kann als Maßstab für die Grenzflächenaktivität eines Tensids herangezogen werden [89]. Der Zustand der hydrophoben Reste im inneren der Mizellen ist mit einem flüssigen Zustand vergleichbar, nicht mit der Ausbildung kristalliner Aggregate [2]. Schematisch ist der Prozess der Mizellbildung in wässrigen Medien in Abbildung 2 veranschaulicht. Aus vielen einzelnen Tensiden, die im Wasser gelöst sind werden Mizellen gebildet, sodass die Kontaktfläche zwischen den hydrophoben Resten der Tenside und dem umgebenden Wasser minimiert wird. Die Mizellen stehen im dynamischen Gleichgewicht mit den einzelnen solvatisierten Tensidmolekülen in der Lösung [92]. Die Gegenionen der Tenside, die sich mehr oder weniger dicht an die Mizelle anlagern, beeinflussen die

Eigenschaften der Mizellen, sodass Mizellen als geladene Teilchen beispielsweise zur Leitfähigkeit der Lösung beitragen (siehe 1.7.1) und vereinfachend zwischen gebundenen und nichtgebundenen Gegenionen unterschieden werden kann [93]. Die CMC lässt sich anhand der abrupten Änderung verschiedener makroskopischer Eigenschaften mit Erhöhung der Konzentration erkennen, wie der Grenzflächenspannung, Trübung der Lösung, Leitfähigkeit, Schallgeschwindigkeit und Dichte der Lösung [94]. Es ist dabei wichtig zu betonen, dass es sich bei der CMC um einen mehr oder weniger engen Konzentrationsbereich handelt, innerhalb dessen die Änderungen erfolgen [95]. In der Regel bilden sich zunächst Kugelmizellen [96] [97], deren Aufbau für ionische Tenside in Anlehnung an Stigter [98] in Abbildung 2 veranschaulicht ist. Der Kern der Mizellen, wird durch die hydrophoben Anteile gebildet und ist von einer Stern-Schicht [98] umgeben. Diese wird aus den polaren Kopfgruppen und einen Anteil der Gegenionen gebildet.

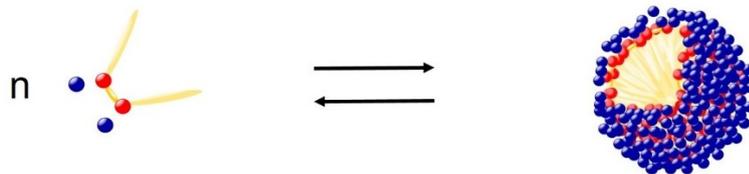


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Assoziations-Dissoziationsgleichgewichts eines ionischen Geminittensids.

Die Bildung der Mizellen ab der CMC kann als die Ausbildung einer Mikro- oder Pseudophase [99] verstanden werden, oder als Aggregat von Monomeren, das sich mit den hydratisierten Monomeren im Gleichgewicht befindet (siehe unten). In lipophilen Medien können sich nach Tensidzugabe in ausreichender Konzentration auch inverse Mizellen bilden [100]. Dabei wird das Äußere der Aggregate durch die lipophilen Reste gebildet, die polaren Kopfgruppen lagern sich ins Innere der Mizellen. Untersuchungen konnten zeigen, dass sich unter völligem Ausschluss von Feuchtigkeit keine

inversen Mizellen bilden [1], sodass auch hier hydrophobe Wechselwirkungen als Ursache der Aggregation anzusehen sind.

1.3.3 Krafftpunkt

Der Krafftpunkt ist definiert als die Temperatur, bei der die Löslichkeit des Tensids mit der CMC übereinstimmt [101]. Er ist von großer Bedeutung als Maß für die Löslichkeit eines Tensids [102] und enthält Informationen über die geringstmögliche Temperatur (T_k) und Konzentration (C_k), bei der Mizellen gebildet werden können. Ferner kann er auch als Tripelpunkt im Phasendiagramm oder als der Punkt an dem sich die temperaturabhängige Löslichkeitskurve und die temperaturabhängige CMC-Kurve schneiden, beschrieben werden (siehe Abbildung 3) [103] [104] [105]. Die Kraffttemperatur ist hingegen konzentrationsabhängig und entspricht der Löslichkeitskurve im Phasendiagramm oberhalb von C_k [106], unterhalb der Kraffttemperatur liegen bei ionischen Tensiden solvatisierte Tenside im Gleichgewicht mit hydratisierten Tensidkristallen vor [106]. Der Verlauf der Löslichkeitskurve ist abhängig von der Zusammensetzung der gelösten Phase. Sobald die Konzentration die Ausbildung mizellarer Spezies zulässt, steigt die Löslichkeit des Tensids deutlich an; entlang der Löslichkeitskurve steht der Feststoff mit der mizellaren Lösung im Gleichgewicht, in der sich das Tensid deutlich besser löst als in der prä-mizellaren Lösung. Der Krafftpunkt kann somit auch erniedrigt werden, indem die CMC erniedrigt wird. Ferner haben Effekte, die die Löslichkeit des Tensids verbessern, einen großen Einfluss auf den Krafftpunkt [107] [103]. Wird die kristalline Packung durch Unsättigungen oder Verzweigungen in den Alkylketten der Tenside behindert, führt dies ebenfalls zu einer Erniedrigung von T_k , gleichwohl hat die Verlängerung der Alkylketten den entgegengesetzten Effekt. Von großer Bedeutung sind ebenso elektrostatische Wechselwirkungen, die Valenz der Tenside und Gegenionen [62] und Ionenspezifische Wechselwirkungen [66], wobei die Stellung der Ionen in der

lyotropen Reihe einen deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften der Tenside hat (siehe 2.2).

Da die CMC-Kurve für jede Temperatur einen Konzentrationsbereich umfasst [1] [103], liegt auch beim Krafftunkt tatsächlich ein mehr oder weniger enger Bereich im Phasendiagramm vor. In einigen Fällen (siehe 2.2) kann auch die Löslichkeitskurve einen weiten Temperaturbereich umfassen, in dem der Übergang zur feststofffreien Lösung stattfindet. Unter vereinfachenden Annahmen und Vernachlässigung der Übergangsbereiche wird ein Phasendiagramm erhalten, welches in etwa dem von Abbildung 3 entspricht. Der Teil der Löslichkeitskurve, der oberhalb des Krafftunkts liegt, wird auch als kritische Mizellbildungs-Temperatur (CMT) bezeichnet. Die CMT-Kurve und auch der Krafftunkt werden in der Regel stark durch Elektrolytzusatz [106], ionenspezifische Effekte [62] und Zusatz löslicher organischer Komponenten [1] [107] beeinflusst. Diese Einflussfaktoren sind ein wichtiges Mittel zur Beeinflussung des Phasenverhaltens der Tenside und wurden im Rahmen dieser Arbeit häufig bei den experimentellen Arbeiten verwendet. Bei ionischen Tensiden werden derartige Phasendiagramme in der Regel durch Leitfähigkeitsmessungen erstellt [106] [108].

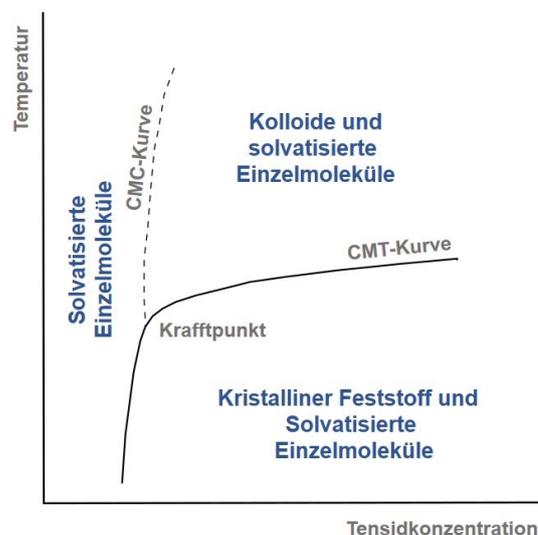


Abbildung 3: Phasendiagramm für Tenside in Anlehnung an Preston [94].

Unter der Bedingung, dass die Löslichkeit der Tenside ausreichend hoch ist, besteht die Möglichkeit, dass sich, mit Erhöhung der Konzentration über die CMC hinaus, höhere Aggregate ausbilden. Bei vielen Tensiden werden bei Erhöhung der Konzentration zunächst Kugelmizellen gebildet. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration können sich längliche Mizellen ausbilden, die in einigen Fällen zu wurmartigen Mizellen heranwachsen und zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität führen.

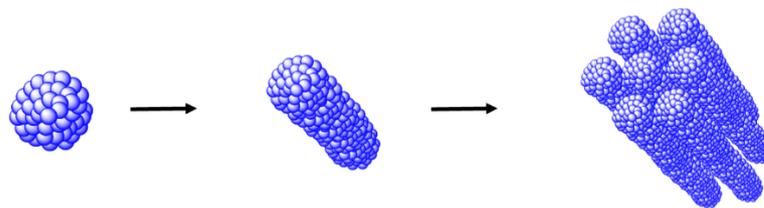


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Übergangs durch Erhöhung der Konzentration einer Kugelmizelle über die Ausbildung einer Stäbchenmizelle bis zur Kondensation der Mizellen zu einer hexagonalen Phase.

Neben dem Einfluss der Konzentration auf die Ausbildung höherer Aggregate, lassen sich durch geometrische Überlegungen weitere Klassifizierungen der Tenside ableiten, die die Gestalt der mizellaren Aggregate in Abhängigkeit des Tensids erklären sollen. Unter der Annahme, dass eine Mizelle eine besonders hohe Erniedrigung der Gibbs-Energie erreicht, wenn die hydrophoben Kontaktflächen minimiert werden und wenn das Innere der Mizellen durch die Alkylketten dicht gepackt vorliegt, lassen sich aus geometrischen Überlegungen die Packungsparameter [109] eines Tensids ableiten. Dabei wird angenommen, dass die Alkylketten gestreckt vorliegen, sodass sich eine definierte Länge l mit dem Volumen v ergibt und der Platzbedarf der Kopfgruppen a bestimmbar ist. Dies führt bei ionischen Tensiden zu einer Abhängigkeit von Gegenion und Ionenstärke.

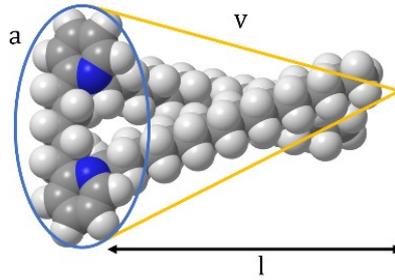


Abbildung 5: Packungsparameter bei einem Pyridinium-Geminitensid. Die Anionen wurden zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Der dimensionslose Packungsparameter eines Tensids lässt sich dann bestimmen nach:

$$N = \frac{v}{l \cdot a} \quad (3)$$

Mithilfe von N lassen sich Vorhersagen über die Gestalt der Aggregate machen. Es wird angenommen, dass wenn $N < 1/3$ sphärische Mizellen gebildet werden, wenn $1/3 < N < 1/2$, werden bevorzugt längliche oder zylinderförmige Mizellen gebildet, wenn $1/2 < N < 1$, werden bevorzugt planare Formen ausgebildet und bei $N > 1$, ist die Ausbildung inverser Mizellen bevorzugt.

Bei ionischen Geminitensiden ergeben sich durch konformative Variabilität im Zusammenhang mit Beeinflussung durch elektrostatische und ionenspezifische Effekte wechselseitige Beziehungen [110], sodass Vorhersagen anhand der Struktur erschwert werden. Die Länge und Flexibilität der verbrückenden Einheit haben ebenso einen bedeutenden Einfluss auf die Packungsparameter von Geminitensiden [79] [86] [111] [112]. Unter der Voraussetzung, dass längliche Aggregate bevorzugt gebildet werden, und dass die beiden Enden der Mizelle in Bezug auf die Gibbs-Energie ungünstiger sind als die Anteile dazwischen [113], können lange, wurmartige Mizellen gebildet werden, die in ihrer Gesamtheit polymerähnliches Verhalten zeigen [114].

Bei ausreichend hohen Konzentrationen bilden einige Tenside lyotrope flüssigkristalline Phasen aus [115]. Diese stellen einen besonderen Zustand weicher Materie dar, der sich durch eine große Mannigfaltigkeit auszeichnet, die in umfangreicher Fachliteratur [116] beschrieben wird.

1.4 Thermodynamische Betrachtung der Aggregation von Mizellkolloiden

Für die Beschreibung der Mizellbildung werden häufig zwei thermodynamische Ansätze verwendet [95] (siehe oben). Im Phasenseparationsmodell [99] wird die mizellare Lösung als Phase behandelt, im Assoziationsmodell [89] [93] wird von einem Gleichgewicht zwischen den einzelnen Tensidmolekülen und den Mizellen ausgegangen, bei dem sich Mizellen definierter Größe bilden [89] [93].

Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes unter der Annahme einer monodispersen Größenverteilung der Mizellen lässt sich durch Annahme einer Gleichgewichtskonstante die freie Enthalpie der Mizellbildung ΔG_M bestimmen [105] [89]. Unter der Bedingung, dass die Aktivität der Komponenten der Konzentration der Komponenten entspricht, wird der Molenbruch X_{CMC} verwendet. Wenn keine Dissoziation von Tensid und Gegenion eintritt, oder nichtionische Tenside vorliegen, ergibt sich [105].

$$\Delta G_M = RT \ln X_{CMC} \quad (4)$$

Dabei beschreibt R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin.

Für bivalente ionische Gemin tenside mit univalenten Gegenionen ist die Gegenionenbindung zu berücksichtigen [93].

$$\Delta G_M = RT \left(\frac{1}{2} + \beta \right) \ln X_{CMC} - \frac{RT}{2} \ln 2 \quad (5)$$

Der Parameter β beschreibt die Gegenionenbindung der Mizellen, die dem Anteil an Gegenionen entspricht, die fest an der Mizelloberfläche gebunden sind [89] [93] [105]. Häufig wird auch der Parameter α , der den Ionisationsgrad der Mizellen angibt verwendet, entsprechend besteht der Zusammenhang $\alpha + \beta = 1$. Formel 6 wird allgemein vereinfacht:

$$\Delta G_m = 2RT (1,5 - \alpha) \ln(X_{cmc}) \quad (6)$$

Für ein monovalentes ionisches Tensid mit monovalentem Gegenion folgt für die Standardenthalpie der Mizellbildung [89] [93]:

$$\Delta G_M = RT(2 - \alpha) \ln X_{CMC} \quad (7)$$

Durch Anwendung der van't Hoff Gleichung lässt sich die Enthalpie ΔH_m der Mizellbildung indirekt bestimmen, indem die Temperaturabhängigkeit der Mizellbildung mit einbezogen wird:

$$\Delta H_m = -2RT^2(1,5 - \alpha) \left(\frac{\delta \ln(X_{cmc})}{\delta T} \right)_p \quad (8)$$

Die Entropie der Mizellbildung ΔS_m lässt sich dann bestimmen durch:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m - \Delta G_m}{T} \quad (9)$$

Die Analyse experimenteller Daten der Mizellbildung ermöglicht ein besseres Verständnis des Aggregationsprozesses auf molekularer Ebene. So wird die deutlich stärkere Neigung von Geminitensiden zur Ausbildung von Aggregaten im Vergleich zu klassischen Tensiden erklärbar, indem die Beiträge der Alkylketten zu ΔG_M miteinander verglichen werden können. Die besondere Grenzflächenaktivität der Geminitenside kann daher auf das

Vorhandensein entsprechend höherer hydrophober Anteile im Tensid zurückgeführt werden [93].

1.5 Adsorption von Tensiden und Grenzflächenspannung

Durch die attraktiven Wechselwirkungen der Moleküle in einer Flüssigkeit erfahren die Moleküle an der Phasengrenzfläche, anders als die Moleküle in der Volumenphase, keine im Mittel isotropen Kräfte, sodass ihnen eine höhere freie Energie zukommt, wodurch die Oberflächenspannung γ an der flüssig-gasförmig-Grenzfläche resultiert. Tenside lagern sich an der Grenzfläche an, sodass die Lösungsmittelmoleküle mit höherer freier Energie durch die Tenside ersetzt werden, die wiederum die Kontaktfläche der lyophoben Gruppen mit dem Solvens verringern. Im Rahmen dieser Arbeit wird als wohl wichtigstes Lösungsmittel von einer wässrigen Volumenphase ausgegangen.

Der Zusammenhang zwischen der (dreidimensionalen) Konzentration X_v des Tensids, unter der Annahme ausreichend stark verdünnter Lösungen und der Änderung der Oberflächenspannung γ , wird durch die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung beschrieben:

$$\Gamma = -\frac{1}{iRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_v} \right)_{p,T} \quad (10)$$

Dabei ist Γ der Oberflächenexzess mit der Dimension einer Flächenkonzentration, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Die Variable i ist abhängig von der Art des Tensids und berücksichtigt die Dissoziation. Für nichtionische Tenside ist daher $i = 1$, für vollständig dissoziierte ionische einwertige Tenside mit einwertigem Gegenion ergibt sich $i = 2$, für zweiwertige Geminitenside mit einwertigem Gegenion ergibt sich bei vollständiger Dissoziation $i = 3$. Im Falle von

Gegenionen-Bindung [71] an das Gemin tensid ergibt sich $i = 2$. Die sich daraus ergebende Unsicherheit bezüglich dieses Parameters, der je nach Stärke des Elektrolyten deutlich von der Konzentration abhängt, führt zu Schwierigkeiten bei der Interpretation der experimentellen Datensätze [117]. Wenn die Konzentration erhöht wird, sinkt die Grenzflächenspannung bis zum Erreichen der CMC deutlich ab und erreicht einen konstanten Wert γ_{CMC} . In einigen Fällen kann jedoch nach Erreichen der CMC die Grenzflächenspannung für weit höhere Konzentrationen weiter absinken, da die Aktivität der Tenside nicht gänzlich konstant bleibt [118]. Die Adsorption von ionischen Tensiden an der flüssig-gasförmig- wie auch der flüssig-fest-Grenzfläche wird maßgeblich durch die elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst. Im Vergleich mit nichtionischen Tensiden ähnlichen Aufbaus, fällt auf, dass die Oberflächenspannung wässriger Lösungen durch ionische Tenside weniger herabgesetzt wird als durch vergleichbare ionische. Durch die repulsiven Wechselwirkungen der geladenen Kopfgruppen wird die Adsorption an der Grenzfläche erschwert, wodurch γ_{CMC} , deutlich höher ist als bei nichtionischen Tensiden [119]. Daneben spielen auch ionenspezifische Effekte und die Dissoziation eine entscheidende Rolle [120].

1.6 Grundlagen der Synthese von Pyridiniumverbindungen

Die Quaternisierung am Stickstoffatom, die die kationische Ladung im aromatischen System erzeugt, wird in der Regel erreicht, indem die heterocyclische Komponente als Nucleophil mit einem Alkylierungsmittel umgesetzt wird. Das Nucleofug ist in der Regel ein Halogenid und ergibt anschließend das Gegenion der Verbindung. Ein zweiwertiges Pyridinium-Gemin tensid kann hergestellt werden, indem eine Verbindung mit zwei Pyridinyleinheiten mit einem einwertigen Alkylierungsmittel umgesetzt wird, oder indem ein zweiwertiges Alkylierungsmittel mit einer einwertigen

Pyridinverbindung umgesetzt wird. Die Quaternisierung einer Pyridinylgruppe folgt der Kinetik 2. Ordnung und ist aufgrund der ionischen Wechselwirkungen stark vom Lösungsmittel abhängig [121] [122] [123] [124]. Beim zweiten Schritt der Reaktion wird bei kürzeren Abständen der ionischen Gruppen die Geschwindigkeit durch elektrostatische Wechselwirkungen verringert, häufig sind höhere Temperaturen notwendig, was zu geringerer Qualität der Rohprodukte führen kann. Die Gegenionen, die sich während der Synthese aus dem Nucleofug ergeben, haben großen Einfluss auf die chemische Stabilität der Produkte, sodass bei den Synthesen zwischen Reaktivität des Alkylierungsmittels und möglicher Labilität des Produkts abgewägt werden muss. Iodide lassen sich beispielsweise schon bei niedrigeren Temperaturen unter milderer Bedingungen leicht umsetzen, jedoch sind Pyridiniumiodide oftmals instabil. Im Allgemeinen können bei kationischen Verbindungen durch Hitzeeinwirkung Hofmann-Eliminierungen erfolgen [125], sowie in basischem Milieu auch Hydrolyse [126], sodass Pyridinumverbindungen, mehr aber noch Imidazoliumverbindungen, Basenlabilität zeigen.

Das Gegenion hat einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen (siehe 2.2), sodass ein Gegenion, welches sich aus der Syntheseroute ergibt, ersetzt werden muss durch ein anderes. Für einen solchen Ionenaustausch kommen verschiedene Methoden in Frage, die für jeden spezifischen Fall Vor- und Nachteile liefern.

Die Synthese kationischer Tenside erfordert in hohem Maße Abweichungen von den klassischen Synthesemethoden, sodass die entwickelten Methoden Teil der Ergebnisse dieser Arbeit sind und daher in 2.3.2 detailliert beschrieben werden.

1.7 Charakterisierung wässriger Tensidlösungen

1.7.1 Konduktometrische Messungen

Aufgrund der Dissoziation der untersuchten Tenside in wässrigen Medien stellen Leitfähigkeitsmessungen eine geeignete Methode dar, um Untersuchungen im Bereich gering konzentrierter, wässriger Lösungen durchzuführen. Das Messprinzip zur Ermittlung der spezifischen Leitfähigkeit beruht auf zwei parallel angeordneten Platten, zwischen denen sich die zu untersuchende Lösung befindet. Bei gegebenem Plattenabstand und bekannter Fläche der Platten lässt sich, unter Berücksichtigung der Zellkonstante, die spezifische Leitfähigkeit der Probe ermitteln. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen der Methode ist in der Literatur [127] zu finden.

Durch Anlegen einer Spannung an eine Elektrolytlösung baut sich an der Elektrodenoberfläche eine Doppelschicht aus, die zu Polarisierungseffekten führt, die die Messungen beeinflussen. Daher wird bei dem verwendeten Gerät eine Wechsellspannung angelegt. Verwendet wird zudem häufig eine Vier-Elektroden-Messzelle, die ein Stromelektrodenpaar und ein Spannungselektrodenpaar beinhaltet und über einen weiten Messbereich und Temperaturbereich eingesetzt werden kann. Durch die stromlosen Spannungselektrodenpaare lassen sich Polarisierungseffekte an der Elektrodenoberfläche ausschließen, wodurch die Messungen auch bei höheren Elektrolytkonzentrationen mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden können [128]. Nach Kalibrierung der Messzelle wird die spezifische Leitfähigkeit σ der Probe durch das Messgerät angegeben.

Vereinfachende Grundannahmen für die Ergebnisse von Messungen der Leitfähigkeit legen nahe, dass sich die Leitfähigkeit in der Lösung als Summe der Beiträge der Komponenten ergibt [129]. Ionenpaarung, konzentrationsabhängige Dissoziation von Tensid und Gegenion, die

Ausbildung prä Mizellarer Aggregate [117] und weitere Effekte werden vernachlässigt. Den Tensiden im mizellaren Aggregat bzw. den Mizellen als chemische Spezies wird (Assoziationsmodell), unter der Annahme von monodispersen Mizellen, eine molare Leitfähigkeit zugeordnet. Geht man von einem engen Übergangsbereich aus, in dem bei Erhöhung der Konzentration die Bildung von Mizellen einsetzt, so wächst die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration linear an; sobald die CMC erreicht wird, bleibt die Konzentration der monomeren Form konstant und ein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit wird durch die steigende Anzahl der mizellaren Spezies verursacht, sodass nach Erreichen der CMC ein zweiter linearer Bereich vorliegt, der aufgrund der Gegenionenbindung der Mizellen eine geringere Steigung aufweist [129]. Die spezifische Leitfähigkeit der Probe resultiert daher, unter Vernachlässigung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels, aus der Summe der Produkte der Konzentrationen der Äquivalentleitfähigkeiten.

Nach Evans [114] lässt sich dann im postmizellaren Bereich der Konzentration c die Leitfähigkeit berechnen, unter der Annahme, dass die Äquivalentleitfähigkeit der Mizellen bekannt ist und es sich um 2:1 Elektrolyten handelt.

$$\sigma = CMC \cdot (\Lambda_{Tens} + 2\Lambda_{GI}) + \frac{c - CMC}{n_{Agg}} \cdot \Lambda_{Agg} + (c - CMC) \cdot \alpha \cdot n_{Agg} \cdot \Lambda_{GI} \quad (11)$$

Λ_{Tens} , Λ_{GI} und Λ_{Agg} sind die Äquivalentleitfähigkeiten von Tensid, Gegenion und der aggregierten Spezies, n_{Agg} ist die Aggregationszahl der Mizellen und α ist der Ionisationsgrad der Mizellen. Somit lässt sich die CMC durch lineare Extrapolation zum Schnittpunkt der beiden Bereiche ermitteln. Unter diesen vereinfachenden Annahmen lässt sich auch die Ionisation der Mizellen α als Quotient der Steigungen im prä Mizellaren und postmizellaren Bereich berechnen [129].

$$\alpha \approx \frac{\sigma'_2}{\sigma'_1} \quad (12)$$

Dabei beschreiben die Parameter σ'_1 und σ'_2 die Steigung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration im prä-mizellaren, bzw. im post-mizellaren Bereich.

In vielen Fällen genügen diese Annahmen, um die CMC zu bestimmen, wenn jedoch breitere Übergangsbereiche vorliegen, wie es für Mizellen mit kleineren Aggregationszahlen der Fall ist [130] [131], führt die Extrapolation der Geraden leicht zu größeren Ungenauigkeiten. Die Messwerte, die sich außerhalb des linearen Bereichs befinden, werden zudem bei der linearen Extrapolation ignoriert, was bei breiteren Übergängen zu einer deutlichen Verringerung der verwendbaren Daten führt.

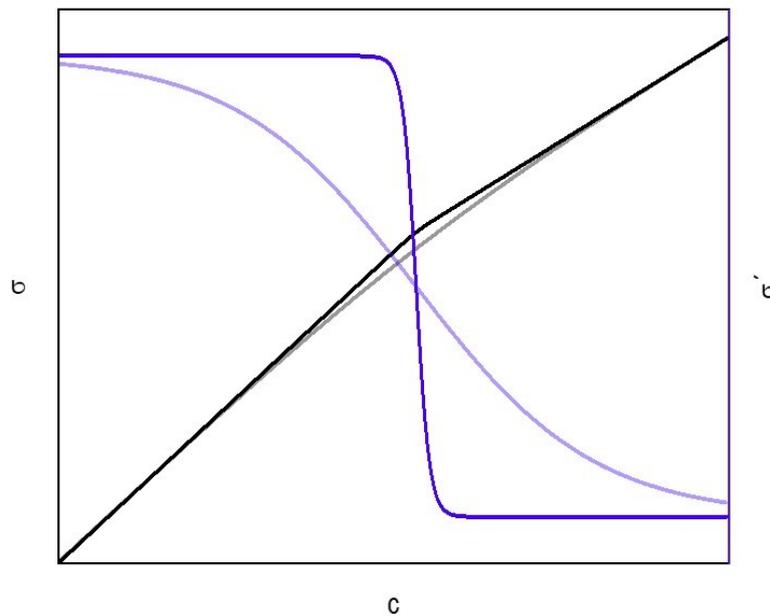


Abbildung 6: Schematische Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration (schwarz / grau) und der entsprechenden partiellen Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit nach der Konzentration (blau). Der in kräftigeren Farben abgebildete Verlauf entspricht dem von engeren Übergangsbereichen, der in helleren Farbtönen abgebildete Bereich entspricht dem von breiteren Übergangsbereichen.

Wird bei der Untersuchung der experimentellen Daten davon ausgegangen, dass die erste Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration

einen sigmoidalen Verlauf hat, der sich durch eine Boltzmann'sche Sigmoidfunktion beschreiben lässt, so ergibt sich nach Integration:

$$F(x) = \sigma_0 + (\sigma'_1 \cdot x) + \Delta x \cdot (\sigma'_2 - \sigma'_1) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{x - cmc}{\Delta x}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-cmc}{\Delta x}\right)} \right) \quad (13)$$

Dabei beschreibt x die Konzentration des Tensids in Lösung, σ_0 ist die spezifische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels. Die cmc ergibt sich als maximale Änderung der Steigung der spezifischen Leitfähigkeit im Übergangsbereich. Die Breite des Übergangsbereichs wird durch die Variable Δx beschrieben. Diese Kurvenanpassung zur Bestimmung der mizellaren Parameter wird Carpena-Methode [130] genannt und erwies sich insbesondere bei ionischen Gemin tensiden als besonders hilfreich. Aufgrund der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen wurde die klassische Carpena-Methode weiter modifiziert, sodass auch das Vorhandensein mehrerer Übergangsbereiche berücksichtigt werden konnte. Ferner wurde die zweite partielle Ableitung der Kurvenanpassungen genutzt, um die Mizellbildung temperaturabhängig, einschließlich der Übergangsbereiche, darzustellen. Die Ergebnisse dieser Anpassungen werden in 2.1.2 ausführlich beschrieben.

Durch Variation der Temperatur lassen sich mithilfe der erhaltenen Parameter und der Gleichungen (4)-(9) und (12)-(13) die thermodynamischen Größen der Mizellbildung indirekt bestimmen [132]. Neben den hier präsentierten Methoden, die häufig zur Charakterisierung der Mizellbildungseigenschaften ionischer Tenside herangezogen wurden, sind im Rahmen dieser Arbeit weitere Methoden zur Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der untersuchten Gemin tenside entwickelt worden, die auf der Analyse der Daten der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit zur Temperatur basieren. Diese Methoden werden in 2.1.2 detailliert beschrieben.

1.7.2 Adsorption von Tensiden und Grenzflächenspannung

Die Adsorptionseigenschaften von gelösten Tensiden an der Wasser-Luft Grenzfläche können genutzt werden, um die CMC zu bestimmen. Durch logarithmische Auftragung der Tensidkonzentration gegen die Oberflächenspannung wird die sogenannte Gibbs'sche Adsorptionsisotherme erhalten. Sie zeigt, sofern keine weiteren Effekte einfließen, eine lineare Abnahme der Oberflächenspannung im prämicellaren Bereich bei halblogarithmischer Auftragung [133], vgl. Formel 10. Bei Erreichen der CMC wird bei weiterer Erhöhung der Konzentration ein Plateauwert der Grenzflächenspannung erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit stellten sich Methoden zur Messung der Oberflächenspannung, die auf Kraftmessung basieren als besonders geeignet heraus. Bei Messungen der Tropfenkontur führten Verdunstungseffekte häufig zu Schwierigkeiten, sodass diese nicht weiter angewandt wurden. Besonders geeignet für andauernde Messungen der Oberflächenspannung ist die Wilhelmy-Plattenmethode. Dabei wird die zusätzliche Gewichtskraft einer Platte gemessen, an der die Flüssigkeit der Probe durch Benetzung der Oberfläche anhaftet [2].

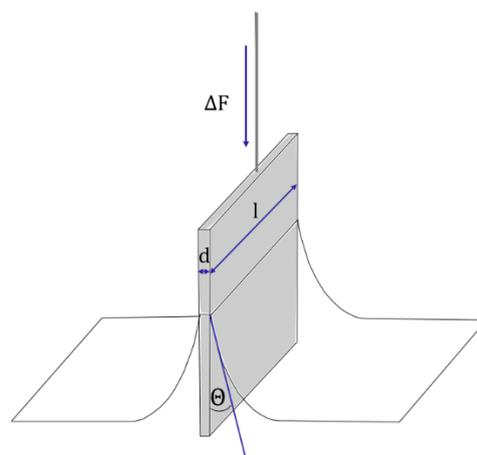


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Messprinzips der Wilhelmy-Plattenmethode.

Bestimmen lässt sich die Oberflächenspannung dann durch die Wilhelmy-Gleichung:

$$\gamma = \frac{\Delta F}{U \cdot \cos(\theta)}$$

mit dem Plattenumfang

$$U = 2(d + l)$$

(14)

Höhere Genauigkeit wird durch die du-Noüy-Methode [134] erhalten. Dabei wird ein Drahtbügel zyklisch in die Flüssigkeitsgrenzfläche eingetaucht und angehoben, sodass das Gewicht der am Ring anhaftenden Flüssigkeit genau bestimmt werden kann. Abweichend von der klassischen Vorgehensweise wird bei dem verwendeten Gerät jedoch der Ring nicht bis zum Abriss der Lamelle herausgezogen, sodass über ein längeres Zeitintervall die Oberflächenspannung bestimmt werden kann [135].

1.7.3 Dynamische Lichtstreuung

Mizellare Aggregate sind ausreichend groß, um mit LASER-Licht eine messbare Streuintensität durch Rayleigh-Streuung zu verursachen [136]. Die thermische Bewegung von Partikeln in Lösung kann genutzt werden, um die Größe der Partikel zu bestimmen. Bei der dynamischen Lichtstreuung wird in eine Probenküvette LASER-Licht eingestrahlt und die Intensität des im Winkel θ gestreuten Lichts durch einen Photomultiplier mit hoher zeitlicher Auflösung detektiert [137]. Die Intensität im Zeitverlauf variiert durch ein sich änderndes Interferenzmuster, welches sich aus der relativen Anordnung der einzelnen Streuzentren der Probe ergibt, sodass sich Aussagen über die Größe der Teilchen, die die Streuung hervorrufen, treffen lassen [138].

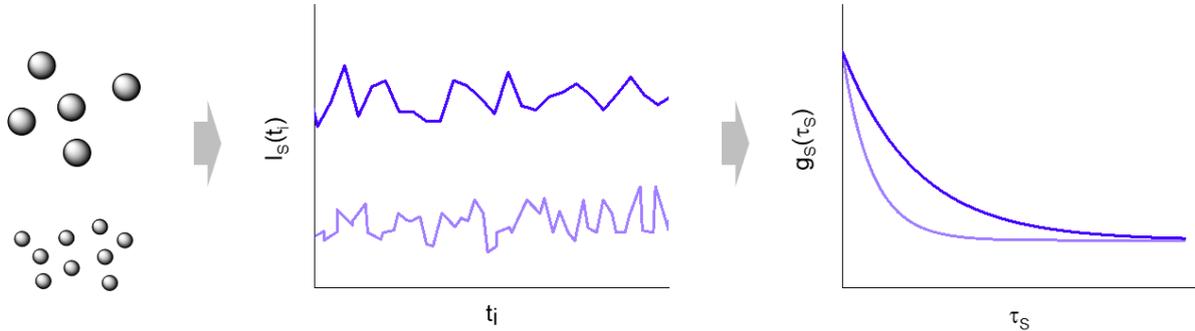


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Messprinzips der dynamischen Lichtstreuung.

Die in Abbildung 8 dargestellten Verläufe der Intensität mit der Zeit $I_S(t_i)$, die als Messgröße erhalten werden, können dann durch eine Intensitätskorrelationsfunktion $C(\tau_S)$ ausgewertet werden. Dabei wird die Photonenintensität zu einem bestimmten Zeitpunkt t_i mit der Intensität zu einem darauffolgenden Zeitpunkt $t_i + \tau_S$ multipliziert und der Mittelwert über n_S Male gebildet. Die Korrelationszeit τ_S wird variiert und der Durchschnittswert der Messungen wird errechnet, sodass sich eine von τ_S abhängige Funktion ergibt:

$$C(\tau_S) = \frac{1}{n_S} \sum_{i=1}^{n_S} I_S(t_i) \cdot I_S(t_i + \tau_S) \quad (15)$$

Wenn τ_S ausreichend groß ist, korrelieren $I_S(t_i)$ und $I_S(t_i + \tau_S)$ nicht miteinander und die Korrelationsfunktion ergibt das Quadrat der mittleren Intensität $\langle I_S \rangle^2$ an, während bei $\tau_S = 0$ der maximale Wert von $\langle I_S^2 \rangle$ erhalten wird. Dies lässt sich durch die Siegert-Gleichung ausdrücken:

$$\frac{C(\tau_S)}{\langle I_S \rangle^2} = 1 + A \cdot |g_S(\tau_S)|^2 \quad (16)$$

Dabei ist A eine Konstante; $g_S(\tau_S)$ ist die normierte Korrelationsfunktion, die in der Regel durch mehrere Relaxationsprozesse mit verschiedenen Relaxationsraten erhalten wird. Im einfachsten Fall liegt jedoch nur monoexponentielles Verhalten vor, das alleine auf der thermischen Bewegung monodisperser Teilchen beruht. In diesem Fall gilt:

$$g_S(\tau_S) = e^{-D\left(4\pi\frac{n_b}{\lambda}\sin(\theta/2)\right)^2\tau_S} \quad (17)$$

Dabei entspricht D dem Translationsdiffusionskoeffizienten der Partikel, λ beschreibt die Wellenlänge des LASER und n_b den Brechungsindex des Lösungsmittels. Der hydrodynamische Radius der Partikel lässt sich dann mithilfe der Stokes-Einstein-Gleichung ermitteln, indem der Viskositätskoeffizient η des Lösungsmittels einbezogen wird:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (18)$$

Detaillierte Beschreibungen zur Auswertung sind der Literatur [138] zu entnehmen.

In der Praxis stellen sich jedoch Lichtstreuungsmethoden an Mizellkolloiden im Allgemeinen als äußerst anspruchsvoll heraus, da Verunreinigungspartikel deutlich stärkere Streuung verursachen als Mizellen [70]; zudem bedeutet die geringe Größe der Mizellen im Vergleich zur Wellenlänge der Lichtquelle, die in den meisten Lichtstreuungsgeräten verbaut werden, dass die Grenze des Auflösungsvermögens erreicht wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen der dynamischen Lichtstreuung daher nur als ergänzende Messungen eingesetzt, um die Präsenz mizellarer Aggregate zu bestätigen.

1.7.4 Rheologische Messungen

Einige Tensidsysteme bilden bei höheren Konzentrationen lange, ineinander verschlaufte mizellare Aggregate aus, die einen deutlichen Einfluss auf das Fließverhalten der Lösungen verursachen. Das in Abbildung 2 veranschaulichte Gleichgewicht zwischen dem solvatisiert vorliegenden Einzelmolekül und dem mizellaren Aggregat beinhaltet, dass sowohl die Einzelmoleküle ausgetauscht werden als auch, dass sich Mizellen neu bilden und auflösen können. Derartige kinetische Effekte haben großen Einfluss auf das Fließverhalten der Stoffe, welches insbesondere durch längliche mizellare Aggregate beeinflusst wird [139]. So lassen sich durch rheologische Experimente Aussagen über die Zeitskalen der auf molekularer Ebene stattfindenden Prozesse treffen.

Das Wachstum und die Form der Mizellen werden durch die elektrostatischen Wechselwirkungen der polaren Kopfgruppen stark beeinflusst, sodass Elektrolytzugabe das Wachstum der Aggregate begünstigt [123]. Ebenso spielt die Art des Gegenions eine entscheidende Rolle, das sich – je nachdem – eher an der ionischen Kopfgruppe oder weiter entfernt an der mizellaren Oberfläche aufhält [139]. Neben geometrischen Überlegungen, die sich weitestgehend auf den Platzbedarf nach dem Modell der Packungsparameter zurückführen lassen, spielen besondere intermolekulare Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle [140], die in ihrer Natur einen strukturgebenden Effekt auf die Aggregate ausüben [141].

Viskoelastische Tensidlösungen

Das Fließverhalten von Stoffen lässt sich allgemein in zwei Grenzfälle unterteilen: zum einen in den viskosen Fluss eines Stoffes, bei dem kinetische Energie in Wärme überführt wird, zum anderen in elastische Deformation, die zu einer reversiblen Deformation führt und für Feststoffe charakteristisch ist. Das Fließverhalten durch die Scherung eines Stoffes lässt

sich im Falle einer lamellaren Strömung durch das Plattenmodell beschreiben, wie in Abbildung 9 veranschaulicht wird.

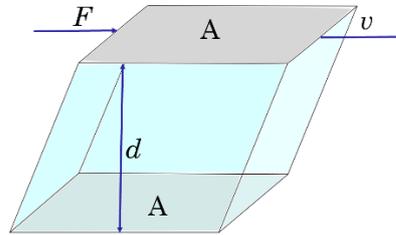


Abbildung 9: Darstellung des Plattenmodells zur Veranschaulichung des Geschwindigkeitsprofils bei der Scherung einer Probe.

Beide Platten bewegen sich mit dem konstanten Abstand d und der Geschwindigkeit v relativ zueinander. Die Bewegung resultiert durch Einwirkung der Kraft F und ist proportional zur Fläche A . Aus den gegebenen Parametern lässt sich die Schubspannung definieren:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (19)$$

Die Deformation γ_r der Probe ergibt sich durch die parallele Verschiebung der Platten zueinander um den Betrag dy in Bezug auf den Abstand dx .

$$\gamma_r = \frac{dy}{dx} \quad (20)$$

Die Scherrate $\dot{\gamma}_r$ wird bestimmt durch das zeitliche Differential der Deformation.

$$\dot{\gamma}_r = \frac{d\gamma_r}{dt} = \frac{dv}{dd} \quad (21)$$

Bei viskosen Körpern ergibt sich die Scherviskosität η als Proportionalitätsfaktor von Schubspannung τ und Scherrate $\dot{\gamma}_r$, man spricht von einem Newton'schem Fluid:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_r} \quad (22)$$

Im Falle eines elastischen Körpers wird hingegen durch die Deformation eine Schubspannung realisiert: es ergibt sich nach dem Hooke'schen Gesetz:

$$G = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_r} \quad (23)$$

Dabei bezeichnet G den Proportionalitätsfaktor. Viskoelastisches Verhalten lässt sich durch Kombination der beiden Grenzfälle erreichen. Eine einfache Möglichkeit zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens ist das In-Reihe-Schalten der beiden Elemente. Diese Kombination, wie in Abbildung 10 dargestellt, wird als Maxwell-Element bezeichnet.

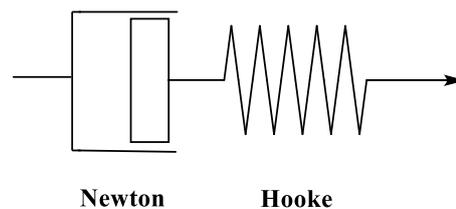


Abbildung 10: Maxwell-Element zur Beschreibung viskoelastischen Verhaltens.

Oszillationsexperimente

Um die rheologischen Eigenschaften von höher konzentrierten Tensidlösungen zu untersuchen, bieten sich Oszillationsexperimente an. Handelt es sich um eine niederviskose Probe, so lassen sich Messungen mit hoher Präzision durch den Gebrauch einer doppelwandigen Couette-

Geometrie erzielen. Die Scherung der Probe führt durch die vergrößerte Kontaktfläche zur Geometrie zu einem höheren Drehmoment, das als Messgröße detektiert wird, sodass eine höhere Messgenauigkeit erzielt wird.

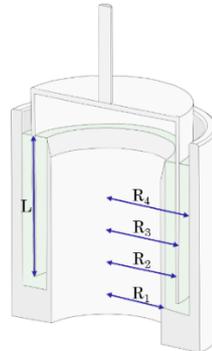


Abbildung 11: Doppelwandige Couette-Geometrie mit Andeutung der verschiedenen geometrischen Parameter.

Der *Amplitudentest* [142] ermöglicht, unter Konstanthaltung der Frequenz und Temperatur und unter Variation der Deformation, die Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich) zu ermitteln. Bei kleineren Amplituden wird sowohl für den Speichermodul $G'(\omega)$ als auch für den Verlustmodul G'' ein konstanter Plateauwert erhalten, bei weiterer Erhöhung der Amplituden weichen die Ergebnisse von diesem Verhalten ab, was das Ende des LVE-Bereichs bedeutet. Die Netzwerkstrukturen der Probe werden bei Überschreitung des LVE-Bereichs zerstört und die Proportionalität der Parameter liegt nicht weiter vor. Es wird innerhalb des LVE-Bereichs zwischen linear-viskosem Verhalten bei der Gültigkeit des Newton'schen und linear-elastischem Verhalten, wenn das Hooke'sche Gesetz gültig ist, unterschieden. Der Amplitudentest liefert zudem Informationen über das Verhältnis $G'(\omega)$ und G'' im LVE-Bereich, sodass unter Variation der Messtemperatur Informationen über die thermische Beständigkeit von mizellaren Strukturen erhalten werden können.

Beim *Frequenztest* [142] wird unter stationärer Deformation der Probe, durch Variation der Frequenz, das zeitabhängige Scherverhalten untersucht. Somit werden Informationen über die rheologischen Eigenschaften über weite zeitliche Größenordnungen generiert, die Rückschlüsse über die

Relaxationsprozesse liefern können. Die aus der Kreisfrequenz ω resultierenden viskoelastischen Eigenschaften, werden in dem komplexen Relaxationsmodul zusammengefasst:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (24)$$

Dabei beschreibt der Speichermodul $G'(\omega)$ die elastischen Eigenschaften und der Verlustmodul $G''(\omega)$ die viskosen Eigenschaften.

Das Verhalten eines Maxwell-Körpers unter harmonischer Oszillation wird durch die folgenden Gleichungen beschrieben:

Für den Speichermodul ergibt sich:

$$G'(\omega) = \frac{G_0 (\omega\lambda)^2}{1 + \omega^2\lambda^2} \quad (25)$$

Analog folgt für den Verlustmodul:

$$G''(\omega) = \frac{G_0\omega\lambda}{1 + \omega^2\lambda^2} \quad (26)$$

Die komplexe Viskosität wird bestimmt durch:

$$|\eta^*|(\omega) = \frac{\eta_0}{\sqrt{1 + \omega^2\lambda^2}} \quad (27)$$

Dabei beschreibt G_0 den Ruheschermodul, der dem Plateauwert von G' bei hohen Kreisfrequenzen entspricht, η_0 die Nullviskosität, die bei niedrigen Kreisfrequenzen ω erhalten wird.

Wurmartige Mizellen in Lösungen zeigen Eigenschaften, die denen von Polymerketten ähneln; sie besitzen jedoch die Fähigkeit brechen und rekombinieren zu können, weshalb sie auch als lebende Polymere bezeichnet werden [139] [143] [144]. Im Bereich kleiner Deformationen wird bei mizellaren Systemen oftmals Maxwell-Verhalten gefunden, während bei höheren Geschwindigkeitsgradienten Polymerverhalten vorliegt [145] [146]. Entscheidend sind dabei die zeitlichen Dimensionen der verschiedenen Relaxationsprozesse [144]: Die Lebensdauer der Mizellen wird durch λ_{BREAK} gegeben. Innerhalb einer durch eine Vielzahl von verschlauften Mizellen aufgebauten Matrix kann, als Reaktion auf eine vorgegebene Deformation, eine Mizelle sich durch einen als Röhre vorstellbaren Bereich bewegen. Dieser Prozess wird als Reptation bezeichnet und die resultierende Relaxationszeit dieses Vorgangs wird als Reptationszeit λ_{REP} bezeichnet. Für zeitliche Dimensionen, in denen Mizellkinetik dominiert, gilt $\lambda_{BREAK} \ll \lambda_{REP}$. In diesem Fall wird das Relaxationsverhalten eines Maxwell-Elements erhalten. Die Zeitkonstante λ , die für die Relaxation verwendet wird, ergibt sich als geometrisches Mittel nach:

$$\lambda = \sqrt{\lambda_{BREAK} \cdot \lambda_{REP}} \quad (28)$$

Der Relaxationsmodul für den zeitlichen Verlauf der Schubspannungsrelaxation bei einem Ein-Moden-Maxwell-Modell lässt sich dann durch einen monoexponentiellen Abfall beschreiben:

$$G(t) = G_0 e^{-t/\lambda} \quad (29)$$



Abbildung 12: Illustration der Verschlaufung von wurmartigen Mizellen.

Eine geeignete Methode, um präzise die Gültigkeit des Maxwell-Relaxationsverhaltens zu beschreiben, wird durch die Auftragung in einem Cole-Cole-Diagramm erhalten. Dabei wird $G''(\omega)$ gegen $G'(\omega)$ aufgetragen. Im Falle monoexponentieller Relaxation wird dann ein halbkreisförmiger Kurvenverlauf erhalten. Wenn bei den betrachteten zeitlichen Größenordnungen polymerartige Bewegungen oder lokale Rouse-Bewegung [147] vorliegt, wird zu höheren Frequenzen hin ein Anstieg des Kurvenverlaufs im Cole-Cole-Diagramm gefunden. Das Minimum, welches in einem solchen Diagramm gefunden wird, kann dann verwendet werden, um die Konturlänge L der Mizellen abzuschätzen [148].

$$\frac{G''_{min}}{G_0} \approx \frac{l_e}{L} \quad (30)$$

Die Verschlaufungslänge l_e lässt sich dann bestimmen durch [148]:

$$\frac{k_B T}{l_e^{9/5} l_p^{6/5}} \approx G_0 \quad (31)$$

Die Persistenzlänge l_p kann durch mikroskopische Untersuchung [149] bestimmt werden. Die rheologischen Daten einiger Tensidsysteme wurden im Rahmen dieser Arbeit herangezogen, um die mizellaren Interaktionen in halbkonzentrierten Lösungen zu untersuchen.

1.8 Langmuir Filme

Werden unlösliche amphiphile Stoffe wie Ölsäure auf die Oberfläche reinen Wassers aufgetragen, so kommt es zu spontaner Spreitung der Stoffe, sodass sich monomolekulare Filme an der Grenzfläche ausbilden. Entscheidend für die Spreitung dieser Monofilme ist, dass die Stoffe über polare oder ionische Gruppen verfügen [150]. Um die sogenannten Langmuir-Filme [151] herzustellen, wird für gewöhnlich das Tensid zunächst in einem flüchtigen, wasserunlöslichen Lösungsmittel gelöst und anschließend auf der Oberfläche aufgetragen. Dies ermöglicht auch das Aufspreiten von Stoffen, die aufgrund ihrer starken kohäsiven Kräfte nicht spontan spreiten [152]. Die Eigenschaften des Langmuir-Films werden durch das Spreitungsverhalten bestimmt [153], sodass ein geeignetes Lösungsmittel gewählt werden muss. Wenn der auf der Oberfläche aufgespreitete Film durch schwimmende Barrieren komprimiert wird, wie es in einem Langmuir-Pockels-Trog der Fall ist, werden verschiedene Phasen durchlaufen. In Abbildung 13 ist ein typischer Aufbau einer Langmuir-Pockels-Filmwaage skizziert. Der Filmdruck wird mithilfe einer Wilhelmy-Platte bestimmt, zusätzlich wird häufig das Oberflächenpotential mithilfe einer Kelvinsonde detektiert. Durch langsames, symmetrisches Bewegen der beiden Barrieren wird die Fläche, auf denen zuvor das Tensid aufgespreitet wurde, variiert. Typischerweise werden die Tenside in maximal expandiertem Zustand aufgespreitet und nach Verdampfung des Spreitungshilfsmittels mit geringer Schubgeschwindigkeit komprimiert.

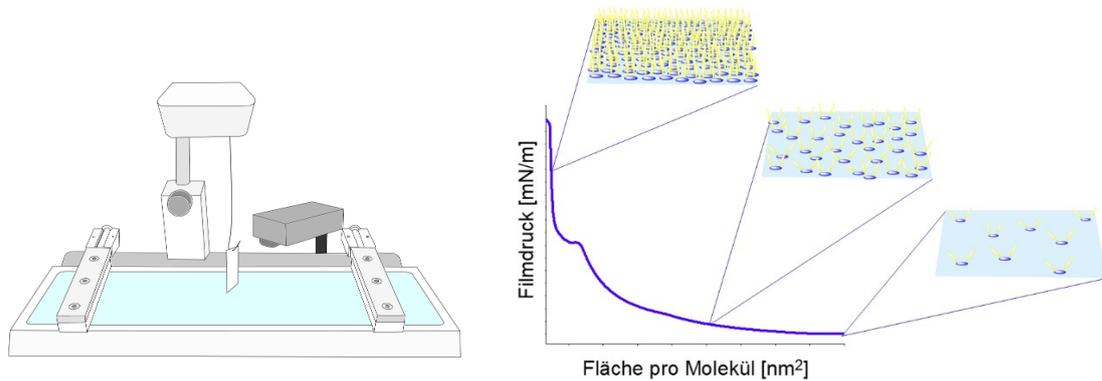


Abbildung 13: Skizze eines Langmuir-Pockels-Trogs ausgestattet mit einer Wilhelmy-Waage und einer Kelvinsonde zur Bestimmung des Filmdrucks und des Oberflächenpotentials (links) und beispielhafte Filmdruck-Flächen-Isotherme eines Langmuir-Films mit verschiedenen Phasen des Films.

Im Laufe der Kompression des Films steigt die laterale Wechselwirkung der Tenside (siehe Abbildung 13); man unterscheidet zwischen gasanalogem Zustand und verschiedenen komprimierten Filmzuständen, die als flüssiganalog oder festanalog verstanden werden können [154].

Im gasanalogen Zustand wird, in Analogie zu einem zweidimensionalen Gas, davon ausgegangen, dass die einzelnen Tenside ohne miteinander in Wechselwirkung zu treten, durch die thermische Bewegung Stöße an die Ränder des Trogs ausüben und somit den Filmdruck verursachen [152]. Bei weiterer Kompression kommt es schließlich zur Kondensation der Filme und weitere Zustände können je nach Tensid während der Kompression durchlaufen werden. Wenn die Filme immer weiter komprimiert werden, beginnt der sogenannte Filmkollaps, d. h. es bilden sich dreidimensionale Aggregate aus. Viele Filme zeigen sich auch schon bei geringeren Filmdrücken labil und neigen stärker zur Bildung von dreidimensionalen Aggregaten [155].

Der Gleichgewichts-Spreitungsdruck [155] kann als Maßstab herangezogen werden, um die Langzeitstabilität von Langmuir-Filmen zu charakterisieren und beschreibt den Filmdruck, bei dem auch bei sehr langsamen Kompressionsraten oder unter Konstanthaltung der Fläche kein Filmkollaps eintritt [156]. Ferner ist von Interesse, wie sehr sich nach vorangegangener Kompression die Eigenschaften nach einer Erholungsphase voneinander

unterscheiden. Häufig werden daher Hysteresemessungen durchgeführt (siehe Ergebnisteil).

Erkennbar werden die verschiedenen Phasen leicht durch Messung der Filmdruck-Flächen-Isothermen, die in Analogie zur Druck-Volumen-Isotherme eines realen Gases, in dem Phasenübergänge durch Änderungen der Steigung sichtbar werden. Daneben werden verschiedene weitere Methoden eingesetzt, um die Eigenschaften der Filme zu untersuchen (siehe unten).

Der Filmdruck ergibt sich als Differenz zwischen der Grenzflächenspannung der reinen Subphase und der Grenzflächenspannung der mit einem Film belegten Fläche und lässt sich direkt, durch Auslenkung einer Langmuir'schen Pendelbarriere bestimmen [157] oder indirekt, indem die Grenzflächenspannung gemessen wird. Dies geschieht in der Regel, wie in Abbildung 13 beschrieben, durch die Wilhelmy-Plattenmethode. Die direkte Methode hat in der Regel eine höhere Messgenauigkeit [158], wird jedoch aufgrund der schwierigen Handhabung und verbesserter Messtechnik bei moderneren Langmuir-Trögen nur noch selten verwendet.

1.8.1 Oberflächenpotential

Die Anwesenheit unlöslicher Monofilme bewirkt eine Änderung der elektrostatischen Potentiale der Oberfläche. Das Volta-Potential, welches sich an der Grenzfläche ergibt [159], wird durch die permanenten Dipolmomente bzw. die permanenten Ladungen der Tenside und Wassermoleküle der Grenzfläche beeinflusst [2]. Die Potentialänderung in Bezug zum Potential der Wasseroberfläche wird dabei gemessen, indem zwischen zwei zur Wasseroberfläche parallel aufgestellten Platten, von denen die eine in die Subphase eintaucht, während sich die andere wenige Millimeter über der Wasseroberfläche befindet [159]. Höhere Genauigkeit wird erreicht, indem die obere Platte oszilliert [160] [161], sodass die Messergebnisse des Oberflächenpotentials deutlich sensibler auf die

gebrochen, während abweichende Winkel zu einer partiellen Reflexion führen. Der Brewster-Winkel ergibt sich aus den Brechungsindizes der optischen Medien:

$$\vartheta = \arctan\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (32)$$

Dabei beschreibt n_1 den Brechungsindex der optisch dünneren und n_2 den Brechungsindex der optisch dichteren Phase. Ein monomolekularer Film, dessen Brechungsindex sich von n_1 und n_2 unterscheidet, genügt um einen p -polarisierten LASER-Strahl zu reflektieren. Die Intensität der Reflexion wird dabei maßgeblich von der Dicke des Films beeinflusst [165] auch die Orientierung der Moleküle wirkt sich auf die Reflektivitäten aus [168], sodass die Aufnahme der Reflexion detaillierte Informationen über strukturelle Eigenschaften eines Monofilms liefert.

2 Ergebnisse und Diskussion

Allgemeine Hinweise

Alle organischen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert, Ameisensäure wurde bei vermindertem Druck destilliert. Reinstwasser (Elga PURELAB flex) mit einem Leitwert von 18,2 M Ω cm wurde immer verwendet. Glasgeräte wurden vor Nutzung pyrolytisch gereinigt (bei Temperaturen von über 450 °C über mehrere Stunden) und anschließend mit Reinstwasser gespült.

Ionenaustausch mithilfe eines Ionentauschers wurde durch Einsatz von Amberlite IRA 400 durchgeführt, dazu wurde das Harz zunächst mit heißem *iso*-Propanol (ca. 40 °C) und Wasser viele Male gewaschen. Sodann wurde der Ionentauscher in wässriger Salzlösung für zwei Tage gerührt und die Salzlösung im Anschluss so lange mit Reinstwasser gewaschen, bis die Leitfähigkeit der Lösung einen konstanten Wert ergab.

Der spezifische Drehwert chiraler Verbindungen wurde an einem Krüss P 300/RS ermittelt.

Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS) wurde an einem Bruker compact QTOF mit ESI Ionenquelle, gekoppelt an ein HPLC-System durchgeführt.

NMR-Messungen wurden an Geräten der Hersteller Bruker und Agilent durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung wurde an einem Malvern Nano ZS (LASER Wellenlänge: 633 nm) durchgeführt. Die Proben wurden zuvor über Nacht durch einen Spritzenfilter (0.2 μ VWR) geleitet, indem der Fluss allein durch den hydrostatischen Druck erzeugt wurde, um ein Ablösen des Filters zu verhindern.

Rheologische Messungen wurden an einem TA Instruments HR-3 Discovery Hybrid Rheometer mit doppelwandiger Couette-Geometrie durchgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen wurden an einem WTW Cond 7310 mit Aufzeichnungsfunktion durchgeführt. Die Proben wurden luftdicht verschlossen und während der Messungen gerührt; geringkonzentrierte Proben ($c < 1\text{mM}$) wurden zuvor mit Argon gespült. Temperaturvariation erfolgte immer durch langsames erwärmen, nachdem die Proben zuvor bei $2\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt wurden. Die Reproduzierbarkeit wurde stichprobenartig sichergestellt.

Brewster-Winkel-Mikroskopie (LASER Wellenlänge 690 nm) wurde an einem Accurion Nanofilm Ultra BAM, ausgerüstet mit einem Langmuir-Blodgett-Trog und einer Wilhelmy-Platte und Kelvin Sonde (Kelvon Probe KP1) durchgeführt. Als Spreitungshilfsmittel wurden Mischungen aus Chloroform und Methanol in verschiedenen Verhältnissen verwendet. Die Stammlösungen für die Messungen wurden bei tiefen Temperaturen gelagert. Messungen von π -A Isothermen mit höherem höheren maximalen Kompressionsverhältnis wurden an einem NIMA Technology Langmuir-Trog mit symmetrischen Barrieren durchgeführt.

Tensiometrische Messungen wurden an einem DCAT 11 (Dataphysics) Tensiometer, ausgestattet mit einem Platin-Iridium Wilhelmy-Platte bzw. du-Noüy-Ring durchgeführt. Diese wurden durch Ausbrennen an einem Bunsenbrenner und Spülen mit Reinstwasser vor jeder Messung gereinigt. Die Proben wurden zunächst abgedeckt über einige Stunden gelagert, bevor die Messungen gestartet wurden.

Dynamische Differenzkalorimetrie wurde an einem DSC Q20 V24.4 (TA Instruments) durchgeführt, dabei wurden die Proben zunächst in DSC-Pfännchen versiegelt.

Thermogravimetrische Messungen wurden an einem Hi-Res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer (TA Instruments) durchgeführt.

2.1 Methodenentwicklung zur Charakterisierung des Aggregationsverhaltens neuartiger Pyridinium-Geminitenside

Bei Untersuchung des Aggregationsverhaltens neuartiger Pyridinium-Geminitenside mussten Standardmethoden oftmals modifiziert werden, um zu brauchbaren Messergebnissen zu gelangen. Um im Hinblick auf die Anzahl der zu untersuchenden Verbindungen und den damit verbundenen zeitlichen Aufwand verlässliche Daten zu gewinnen, wurden insbesondere Leitfähigkeitsmessungen genutzt um das Phasenverhalten in verdünnten wässrigen Lösungen zu untersuchen. Andere Methoden zeigten sich als schwieriger in der Durchführung, wie tensiometrische Messungen oder gar nicht anwendbar, wie Fluoreszenzmessungen. Häufig wird zur Untersuchung der Mizellbildung die Solvatochromie von Pyren genutzt, welche sich aus der Solubilisierung im Inneren der Mizellen ergibt. Diese Methode stellte sich als nicht anwendbar heraus, was auf die starke Fähigkeit zur Fluoreszenzlöschung durch die Pyridiniumeinheiten der Tenside zurückzuführen ist. Ähnliche Methoden sind häufig problematisch in der Anwendung und die Anwesenheit von höheren Konzentrationen von Farbstoffen kann das Aggregationsverhalten der Tenside beeinflussen [169]. Aufgrund der geringen Größe und der damit verbundenen geringen Intensität von Streulicht an mizellaren Aggregaten, sind Lichtstreuungsexperimente oftmals mit größerem Aufwand verbunden und wurden ergänzend zu den anderen Charakterisierungsmethoden durchgeführt. Die Messergebnisse dienten dann dazu, die Anwesenheit oder Abwesenheit mizellarer Aggregate bei verschiedenen Konzentrationen zu demonstrieren und erwiesen sich hierfür als zuverlässige Methode.

2.1.1 Tensiometrische Messungen

Für ionische Geminitside spielen Coulomb Wechselwirkungen und Gegenionenbindung eine entscheidende Rolle und erschweren die Durchführung von Messungen der Grenzflächenspannung (siehe 1.7.2). Häufig werden Alterungsprozesse der Adsorptionsschichten festgestellt, die dazu führen, dass die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts einige Stunden oder sogar einige Tage andauern kann [8]. Damit verbunden ist zudem eine hohe Stoßempfindlichkeit der Gibbsfilme, sodass die Probengefäße im Idealfall für die Dauer des Alterungsprozesses in der Messapparatur verbleiben sollten, sofern dies aus praktischer Sicht möglich ist. Die Proben müssen dabei gegen Verdunstung geschützt werden. Verdunstungseffekte erschweren vor allem auch die Messung bei höheren Temperaturen und können kaum während der Messung unterbunden werden. Gegebenenfalls kann es auch zu Kondensation von Wasser am Tensiometer kommen, wenn im Probenraum ein ausreichender Temperaturgradient herrscht, sodass die Messergebnisse verfälscht werden. Als alternative Methode, insbesondere um Grenzflächenspannungen auch bei höheren Temperaturen messen zu können, wurden Messungen der Konturmessungen von Luftblasen („inverse“ Methode des hängenden Tropfens) durchgeführt. Die Messergebnisse zeigten jedoch schlechte Reproduzierbarkeit, sodass tensiometrische Messungen durch die du-Noüy-Ring-Methode oder Wilhelmy-Plattenmethode nur bei leicht erhöhten Temperaturen durchgeführt werden konnten (bis maximal 30 °C).

2.1.2 Untersuchung des Phasenverhaltens verdünnter Lösungen durch Leitfähigkeitsmessungen

In den experimentellen Arbeiten stellten sich Leitfähigkeitsmessungen als zuverlässige Methode zur Untersuchung des Verhaltens von Pyridinium-

Tensiden in verdünnten wässrigen Lösungen heraus. Ein großer Vorteil ist neben der Geschwindigkeit, mit der experimentelle Daten ermittelt werden, auch vor allem die Möglichkeit, Messungen problemlos bei höheren Temperaturen durchführen zu können, ohne Verdampfungseffekte berücksichtigen zu müssen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Experimente unter Schutzgas durchgeführt werden können und somit Verfälschungen der Messergebnisse durch das Lösen von Gasen vermindert werden können.

Ermittlung der Löslichkeit ionischer Tenside

Bei der Charakterisierung von Tensiden ist an erster Stelle die Löslichkeit der Komponenten von höchster Bedeutung, die sich im Falle von ionischen Tensiden leicht durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteln lässt. Die temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit zeigt beim Auflösen eines ionischen Stoffs einen charakteristischen Verlauf, durch den sich Informationen über die Löslichkeit bei einer bestimmten Konzentration ermitteln lassen.

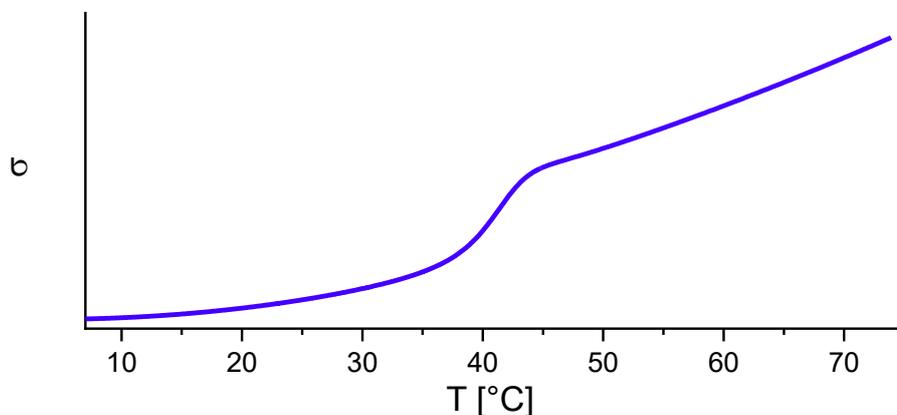


Abbildung 15: Typischer Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit beim Auflösen eines ionischen Tensids durch Erhöhung der Temperatur unter isokonz. Bedingungen.

Bei tiefen Temperaturen liegt das Tensid als Feststoff mit nur einem geringen Anteil an solvatisierten Tensiden in wässriger Lösung vor. Der Bodenkörper trägt nicht zur Leitfähigkeit der Lösung bei. Wenn die

Temperatur erhöht wird, verschiebt sich das Lösungsgleichgewicht zu Gunsten der solvatisierten Spezies was zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führt. Ab einer bestimmten Temperatur, der Kraffttemperatur, verschwindet der Bodenkörper gänzlich und der Anstieg der Leitfähigkeit der Probe mit der Temperatur wird geringer. Der Verlauf der Kurven enthält Informationen über das temperaturabhängige Gleichgewicht. In 2.2.3 wird ausführlich auf die Auswertung derartiger Messungen eingegangen.

Untersuchung des Aggregationsverhaltens bei mehreren kritischen Konzentrationen und Modifikation der Carpena-Anpassung

Bei der Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration ließen sich in einigen Fällen zwei Übergangsbereiche ausmachen, die auf die Entstehung verschiedener mizellarer Spezies zurückzuführen sind [1]. Um dem Vorliegen breiterer Übergangsbereiche gerecht zu werden, wurde eine modifizierte Carpena-Anpassung [130] für zwei Übergangsbereiche erstellt. Somit ließen sich für jede isotherme Messung die mizellaren Parameter bestimmen und unter Variation der Temperatur die Phasendiagramme im Bereich gering konzentrierter Lösungen erstellen.

Dem Konzept der Carpena-Anpassung folgend ergibt sich für σ' beim Durchlaufen der CMC ein sigmoidaler Verlauf, der durch einen Boltzmann-Typ beschrieben werden kann. Um dies für zwei CMC nutzen zu können, wurde der Term zur Anpassung der Messdaten in der folgen Form erweitert:

$$\begin{aligned}
 F(x) = & \sigma_0 + (\sigma'_1 \cdot x) + \Delta x_1 \cdot (\sigma'_2 - \sigma'_1) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{x - cmc_1}{\Delta x_1}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-cmc_1}{\Delta x_1}\right)} \right) \\
 & + (\sigma'_2 \cdot x) + \Delta x_2 \cdot (\sigma'_3 - \sigma'_2) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{x - cmc_2}{\Delta x_2}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-cmc_2}{\Delta x_2}\right)} \right)
 \end{aligned} \tag{33}$$

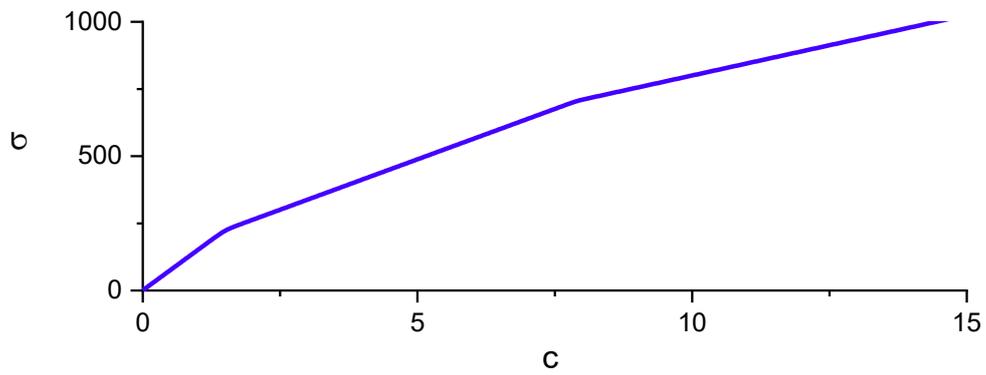
Dabei ist x die Konzentration des Tensids in Lösung, σ_0 ist die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels, σ'_1 , σ'_2 und σ'_3 sind die Steigungen der spezifischen Leitfähigkeit in den linearen Bereichen unterhalb der CMC_1 , zwischen CMC_1 und CMC_2 und oberhalb der CMC_2 . Die Übergangsbreite der beiden CMC werden durch Δx_1 und Δx_2 beschrieben. Die CMC wird allgemein verstanden als der Wert, bei dem die Änderung der Ordnungsparameter maximal ist, weil es sich meist um einen eng begrenzten Wertebereich handelt [95]. Um den Aggregationsprozess einschließlich der Breite der Übergangsbereiche graphisch zu veranschaulichen, wurde die zweite Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit nach der Konzentration verwendet. Es ergibt sich hierfür:

$$f'(x) = \frac{(\sigma'_2 - \sigma'_1) \cdot a}{\Delta x_1 (1+a)^2} + \frac{(\sigma'_3 - \sigma'_2) \cdot b}{\Delta x_2 (1+b)^2},$$

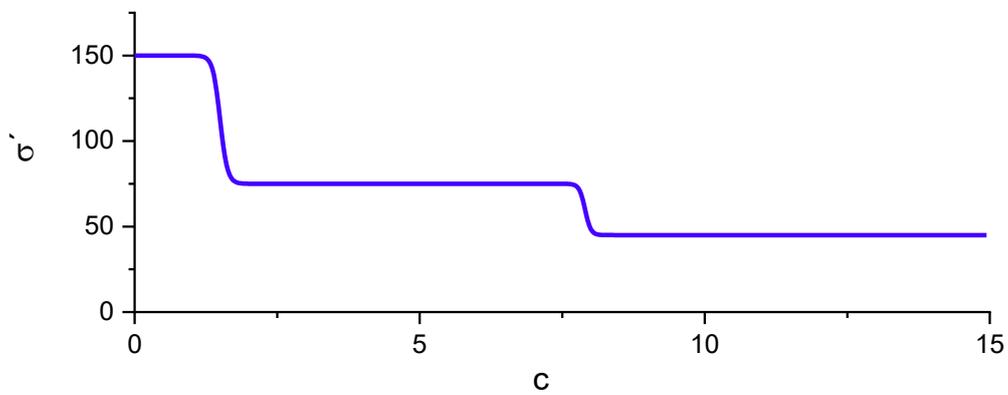
$$a = \exp\left(\frac{x - cmc_1}{\Delta x_1}\right), \quad b = \exp\left(\frac{x - cmc_2}{\Delta x_2}\right) \quad (34)$$

Das Phasenverhalten ließ sich dann durch Auftragung von $|f'(x)|$ gegen die Konzentration und Temperatur unter Berücksichtigung der Übergangsbreite darstellen, bei der das Maximum von $|f'(x)|$ der CMC entspricht.

a)



b)



c)

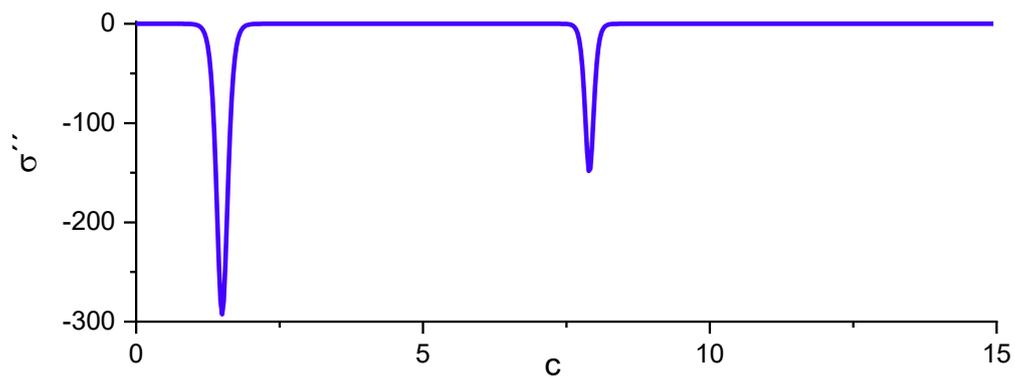


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit σ von der Konzentration (c) und deren erste Ableitung (σ') sowie die zweite Ableitung (σ'') nach der Konzentration.

2.2 Einfache Pyridinium-Tenside

2.2.1 Stand der Forschung

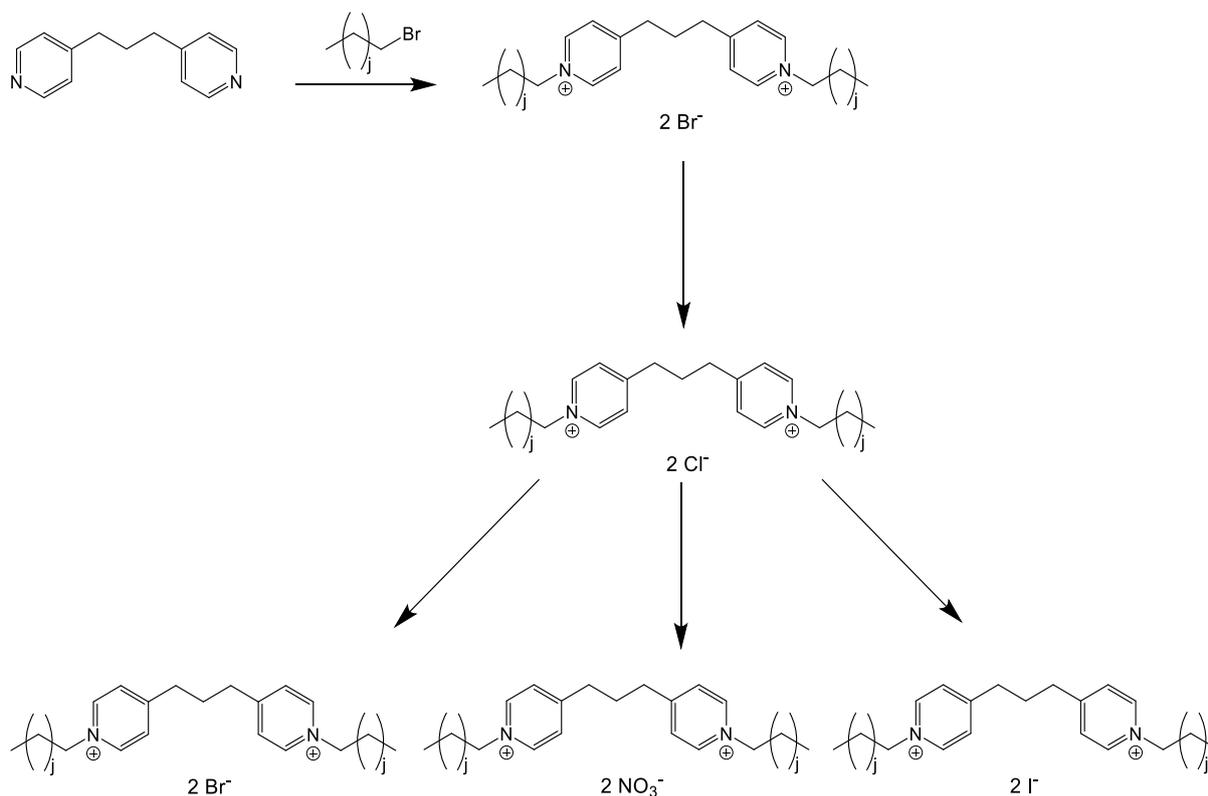
In den eigenen experimentellen Arbeiten zur Untersuchung neuartiger Pyridinium-Geminitenside wurden immer wieder deutlich geringere Löslichkeiten eines Geminitensids im Vergleich zum analogen monomeren Tensid beobachtet. Es wird deutlich, dass die hydrophilen Kopfgruppen nicht in gleicher Weise die hydrophoben Eigenschaften der Alkylketten ausgleichen, wie dies bei monomeren Tensiden der Fall ist. Gleichwohl sind die Effekte verschiedener Gegenionen auf die Löslichkeit und das Aggregationsverhalten von Tensiden lange bekannt [34] (siehe Abbildung 3). Um die Effekte der Dimerisierung von Pyridinium-Geminitensiden und die Effekte, die verschiedene Gegenionen auf die Tensideigenschaften haben, zu untersuchen, wurden die in Schema 2 dargestellten Geminitenside und die in Schema 3 gezeigten monomeren Tenside dargestellt. Die Tenside sollen als hier einfache Modellsysteme dienen. Die monomeren Tenside, die fortan mit dem Kürzel Me-Py-n X (vgl. Schema 3) bezeichnet werden, besitzen einen Methylsubstituenten in *para*-Position, um Ringsubstituenteneffekte [170] an der Kopfgruppe zu berücksichtigen; die Geminitenside, die mit dem Kürzel n-Py-3-Py-n X (vgl. Schema 2) bezeichnet werden, ergeben sich folglich durch Dimerisierung am Substituenten über eine Methylenbrücke. Die kationischen Tensidionen sind besonders geeignet, weil sie sich, abgesehen vom Stickstoffatom im Pyridiniumring, ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Damit sind zusätzliche Effekte, die sich aus dem Vorhandensein von Heteroatomen ergeben ausgeschlossen. Die deutlich niedrigere Löslichkeit der Geminitenside und die Lage der Kraftpunkte in Abhängigkeit der Gegenionen wurde umfangreich untersucht. Für die experimentellen Arbeiten erwies sich die schnelle Ausbildung von Kristallen bei Temperaturerniedrigung der Geminitenside als hilfreich, wodurch umfangreiche experimentelle Daten gesammelt werden konnten.

Die Löslichkeit von Tensiden ist für alle Anwendungen von höchster Bedeutung. In den meisten industriellen Anwendungen von kationischen Tensiden werden Löslichkeiten bei Raumtemperatur benötigt [171]. In einigen Spezialanwendungen ist die Abhängigkeit der Löslichkeit der Tenside von äußeren Faktoren von Interesse, beispielsweise wenn die Tensidsysteme schaltbar gemacht werden sollen, um beispielsweise in Prozessen rückgewonnen werden zu können [172]. Ionische Wechselwirkungen haben hohe Bedeutung in Aufreinigungs- und Trennungsprozessen, [75] [74] so lassen sich koordinative Wechselwirkung mit speziellen Schwermetallionen [67] oder Ionenpaarungsreagenzien [74] nutzen und verbleiben nicht nur in industriellen Prozessen, sondern auch bei der Abwasseraufbereitung vielversprechend [39].

2.2.2 Synthese einfacher Pyridiniumtenside

Darstellung der Geminitenside n-Py-3-Py-n X

Durch die wenigen Reaktionsschritte und die Möglichkeit, die Produkte durch Umkristallisation aufzureinigen, ließen sich leicht die gewünschten Produkte in höchster Reinheit erhalten.



Schema 2 Herstellung der n-Px-3-Px-n X. Die Kohlenstoffzahl n der Alkylketten des Tensids variieren zwischen $n = 10, 12, 16$ (mit $n = j + 2$).

Die Synthese der ionischen Gemin tenside wurde in einer Mischung aus Cyclohexan und Toluol in der Siedehitze bei etwa 100 °C durchgeführt. Die Reaktion zeigte sich als unempfindlich, die Reinheit der Rohprodukte konnte jedoch etwas verbessert werden, wenn die Reaktion unter Schutzgas durchgeführt wurde, was die Aufreinigung erleichterte. Bei den experimentellen Arbeiten zeigten sich die n-Py-3-Py-n X Verbindungen als basenlabil. Die Zersetzung ließ sich durch Ausbildung einer tiefblauen Färbung und Abspaltung eines Gases ermitteln. Der Farbstoff, der sich bildete, konnte aufgrund seiner hohen Lichtempfindlichkeit nicht weiter untersucht werden.

Sofern die Produkte des Ionenaustauschs zur Kristallisation neigen, ist als Methode Umkristallisation in Elektrolytlösung eine aufwändige, jedoch zu reinsten Produkten führende Methode, die bei neutralem pH-Wert erfolgen kann. Dabei wird die Verschiebung des Krafft punkts zu höheren Temperaturen und die Verringerung der Löslichkeit ausgenutzt. Der

Ionenaustausch kann auch entgegen der Affinitäten von Tensidion und Gegenion durch kinetische Kontrolle erfolgen. Produkte des Ionenaustauschs, die Resistenz gegenüber pH-Wert Änderungen zeigen lassen sich auch durch Benutzung eines stark sauren oder stark basischen Ionentauschers erhalten. Dies ist vor allem dann erforderlich, wenn die Produkte nicht zur Kristallisation neigen und daher die Umkristallisation nicht in Frage kommt. Nachteilig ist dabei, dass durch den Einsatz des Ionentauschers eine neue mögliche Quelle für Verunreinigungen gegeben ist.

Das Rohprodukt der Gemin tenside wurde im Anschluss durch mehrfaches Umkristallisieren aufgereinigt. Aufgrund der Basenlabilität konnte für den Ionenaustausch kein Ionentauscher verwendet werden. Der Ionenaustausch gelang durch mehrfaches Umkristallisieren in wässriger Natriumsalzlösung des gewünschten Gegenions. Im Anschluss wurde das Produkt mehrfach in Reinstwasser umkristallisiert, um mögliche Kontamination durch Natriumsalze zu verhindern. Bei den experimentellen Arbeiten zeigte sich, dass Gegenionen mit höherer Basizität, wie Formiat, Acetat, Fluorid, Sulfat und Hydrogencarbonat zu labilen Verbindungen führten. Die anschließende Forschung beschränkte sich daher auf die Gegenionen Chlorid, Bromid, Iodid und Nitrat. Hier zeigte sich jedoch durch Ergebnisse von Elementaranalysemessungen, dass Iodid-Verbindungen deutlich geringe Langzeitstabilität besaßen und äußerst lichtempfindlich waren, weshalb Proben abgedunkelt bei tiefen Temperaturen gelagert werden mussten.

Im Allgemeinen sind für Charakterisierungsmethoden auch geringe Mengen an Verunreinigungen der Tenside problematisch, weil diese einen großen Einfluss auf das Aggregationsverhalten der Tenside haben. Die meisten Standardmethoden zur Beurteilung der Reinheit von Produkten in der chemischen Analytik wie NMR-Spektroskopie und auch Elementaranalyse sind nicht geeignet, um geringere Verunreinigungen zu ermitteln. Eine sensible Methode ergibt sich jedoch durch Messung der Oberflächenspannung gegen die Konzentration. Wenn bei diesen Messungen ein Minimum der Oberflächenspannung im Konzentrationsbereich vor

Erreichen der CMC zu erkennen ist, ist dies ein Hinweis auf das Vorhandensein von Verunreinigungen. Um die Qualität der Messungen beurteilen zu können, wurde zunächst das Chlorid der n-Py-3-Py-n Verbindungen hergestellt. Dieses zeichnete sich durch eine deutlich bessere Löslichkeit bei geringeren Temperaturen aus, sodass Messungen der Grenzflächenspannung bei moderaten Temperaturen möglich waren, ohne dass Verdunstungseffekte die Messungen zu stark beeinflussten.

Für die Synthese wurde daher der Umweg über Herstellung der Chlorid-Form gewählt, dessen Reinheit dann im Fall von Decylketten zunächst überprüft wurde. Die Umwandlung zu den schwerer löslichen Komponenten durch Umkristallisationsionenaustausch war dann schon nach wenigen Schritten möglich und die Produkte wurden in hoher Reinheit erhalten.

Die präparativen Arbeiten zur Darstellung der Verbindungen wurden dann in folgender Weise durchgeführt:

1,3-Bis-(4-pyridyl)-propan wurde in destilliertem Ethylacetat zwei Mal umkristallisiert. Anschließend wurden drei Gramm des nun farblosen, kristallinen Feststoffs mit 2,5 Äquivalenten 1-Hexadecylpyridiniumbromid in einem Zweihalskolben mit Magnetrührstab, Septum und Rückflusskühler mit Calciumchlorid-Trockenrohr vorgelegt und nach Zugabe von 100 ml einer trockenen Toluol/Cyclohexan Lösung 1:1 (v/v) für etwa fünf Stunden erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt (Laufmittel: *iso*-Propanol). Nach Abschluss der Reaktion wurden zur noch warmen Lösung 100 ml Ethylacetat vorsichtig zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erkalten gelassen. Der sich ausbildende helle Feststoff wurde abfiltriert und mindestens viermal in Ethylacetat/*iso*-Propanol umkristallisiert. Dabei wurde zur Ethylacetatlösung *iso*-Propanol sukzessive bei höheren Temperaturen bis zur vollständigen Auflösung des Feststoffs zugegeben. Anschließend wurde das Produkt zwei weitere Male in wässriger *iso*-Propanol Lösung umkristallisiert. Darauf wurde das Produkt in heißem Wasser gelöst und es wurden, vorsichtig unter Rühren einige Tropfen einer gesättigten

Natriumchloridlösung zugegeben, sodass die Lösung gerade noch klar blieb. Gegebenenfalls wurde etwas destilliertes Methanol zugegeben, um das Produkt wieder vollständig aufzulösen. Danach wurde umkristallisiert. Dieser Schritt wurde achtmal wiederholt, anschließend wurde das Tensid viermal in Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene Chlorid wurde daraufhin in derselben Weise mit Hilfe der Natriumsalze in das Nitrat, Iodid und zurück in das Bromid umgesetzt, dabei genügte jedoch vier Schritte für den Ionenaustausch. Die Reaktionen für 10-Py-3-Py-10 Cl und 12-Py-3-Py-12 Cl wurden in analoger Art durchgeführt. Bei den Iodiden war besonders auf den Schutz vor Licht zu achten. Die Ausbeuten zur Herstellung der Chloride betragen je nach Kettenlänge zwischen 42 und 55 % d. Th., die Umsetzung zu den anderen Formen ergab eine Ausbeute zwischen 62 und 76 % d. Th.

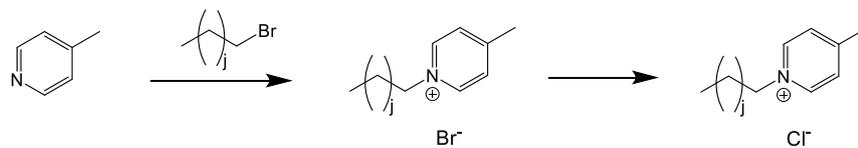
¹H-NMR Spektroskopie:

¹H-NMR (CDCl₃ 25 °C 400MHz) δ = 0,82-0,87 (6H); 1,17-1,32 (52H); 1,91-1,99 (4H); 2,26-2,33 (2H); 3,06-3,12 (4H); 4,69-4,75 (4H); 8,14-8,19 (4H); 8,99-9,04 (4H)

Darstellung der monomeren Tenside Me-Py-n X

Die Darstellung der monomeren Tenside wurde in analoger Weise zur Herstellung von n-Py-3-Py-n X durchgeführt. Frisch destilliertes, trockenes γ -Picolin wurde nach der Umsetzung mit dem *n*-Alkylbromid säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Laufmittel diente destilliertes Methanol. Anschließend wurde das Tensid in Ethylacetat/*iso*-Propanol umkristallisiert. Besonders schwierig erwies sich die Umkristallisation von Me-Py-10 Cl weil der Schmelzpunkt dieser Verbindung nur leicht über Raumtemperatur liegt. Das Produkt wurde daher einige Wochen bei -20 °C gelagert, bis Kristallisation einsetzte. Insgesamt wurden die Verbindungen fünfmal umkristallisiert. Bei dieser Verbindung wurde der Ionenaustausch

durch Anwendung eines Ionentauschers durchgeführt. Ausbeute: Me-Py-10 Cl (9,5% d. Th.); Me-Py-16 Cl (48,5% d. Th.).



Schema 3: Herstellung der analogen monomeren Tenside bezeichnet als Me-Py- n mit der Kohlenstoffzahl $n = 10, 16$ ($n = j + 2$).

2.2.3 Charakterisierung und Diskussion

Tensiometrische Messungen

Die Experimente zur Untersuchung von 10-Py-3-Py-10 Cl wurden bei einer Temperatur von 30 °C durchgeführt. Dabei bildeten sich bei höheren Konzentrationen mit bloßem Auge sichtbare Kristalle an der Oberfläche aus, sodass die Messungen im anwendbaren Konzentrationsbereich auf maximal 25 mM beschränkt wurden.

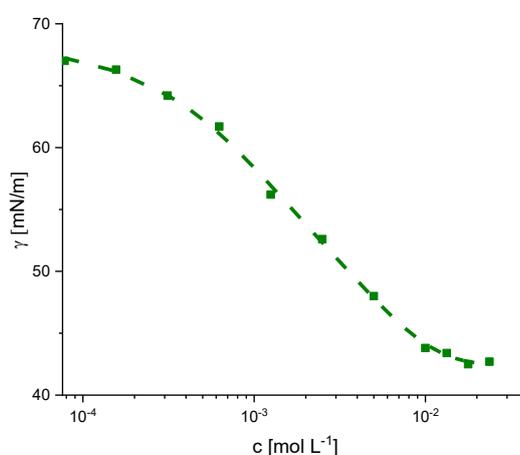


Abbildung 17: Tensiometrische Messungen gegen Konzentration von 10-Py-3-Py-10 Cl.

Die in Abbildung 17 dargestellte Messkurve zeigt eine maximale Absenkung der Grenzflächenspannung auf etwa 43 mN/m. Es lässt sich kein für Verunreinigungen typisches Minimum vor Erreichen der CMC erkennen. Die Qualität dieser Synthesecharge wurde anschließend zur Herstellung der anderen 10-Py-3-Py-10 X eingesetzt. Diese ließen sich aufgrund der hohen Krafftunkte nicht tensiometrisch untersuchen.

Langmuir-Filme unlöslicher Tenside, deren Krafftunkt weit oberhalb der Raumtemperatur liegen, bilden in der Regel stabile Langmuir-Filme aus. Die Löslichkeit in Wasser wird in den meisten Fällen durch eine Verkürzung der Alkylketten erreicht, der Austausch von Chlorid zu Bromid hat dabei einen

ähnlichen Effekt, wie die Verlängerung der Alkylkette [34] (siehe 1.2.3). Aufgrund der hohen Krafttemperaturen von 16-Py-3-Py-16 X war es möglich, für alle langkettigen Geminitside mit verschiedenen Gegenionen Langmuir-Filme zu untersuchen.

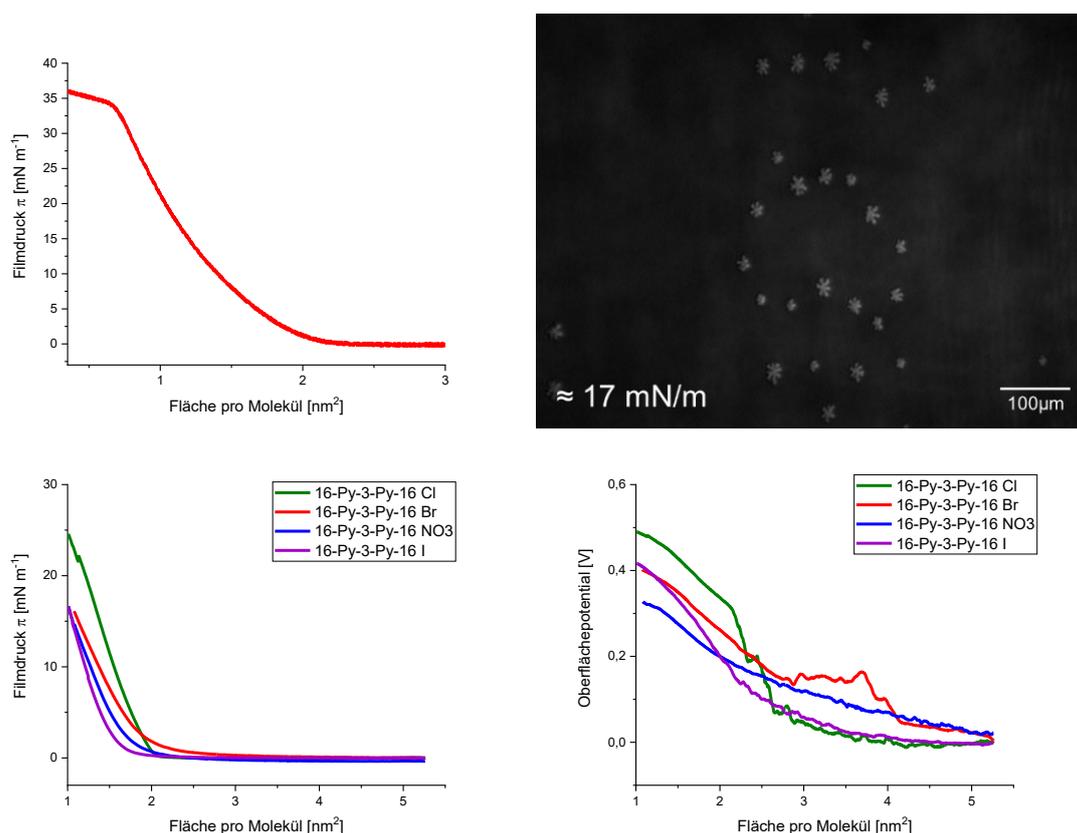


Abbildung 18: Filmdruck-Flächen (π -A) Isothermen von 16-Py-3-Py-16 Br bei 22 °C (oben rechts) und Brewster-Winkel-Mikroskopieaufnahme des Langmuir-Films von 16-Py-3-Py-16Br (oben links); π -A-Isothermen im weit expandierten Bereich mit den verschiedenen Gegenionen (unten links) und die dazugehörigen Oberflächenpotential-Isothermen von 16-Py-3-Py-16 X (unten rechts).

Die Geminitside mit kürzeren Alkylketten, 12-Py-3-Py-12 X und 10-Py-3-Py-10 X, bildeten keine stabilen Langmuir-Filme. Dies galt auch für die Iodid-Formen, die die geringsten Löslichkeiten in Wasser aufwiesen.

Der Verlauf der π -A-Isothermen zeigt einen leichten Anstieg des Filmdrucks der bereits bei großen Flächen pro Molekül zu steigen beginnt, was typisch für Geminitside ist [8]. Die gesamte Isotherme wurde aus diesem Grund

an einem Trog mit einem höheren maximalen Kompressionsverhältnis gemessen, hingegen wurden Messungen des Oberflächenpotentials und Brewster-Winkel-Mikroskopie Messungen mit geringerem maximalem Kompressionsverhältnis durchgeführt. Durch Untersuchung der Filme mit Brewster-Winkel-Mikroskopie ließ sich die Bildung von Zweiphasenbereichen bei höheren Filmdrücken erkennen. Der Verlauf der π -A-Isothermen zeigte hingegen keinen Hinweis auf Phasenübergänge der Langmuir-Filme, auch nicht bei geringen Kompressionsraten. Um den besonders sensiblen Bereich vor Anstieg des Filmdrucks untersuchen zu können, wurden ergänzende Messungen mit Untersuchung des Oberflächenpotentials durchgeführt. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass ein kontinuierlicher Aggregationsprozess mit Verringerung der Oberfläche bereits lange vor Anstieg des Filmdrucks beginnt. Es ließ sich kein signifikanter Unterschied bei Variation der Gegenionen erkennen (siehe Abbildung 18 unten).

Untersuchung des Aggregationsverhaltens in wässriger Lösung

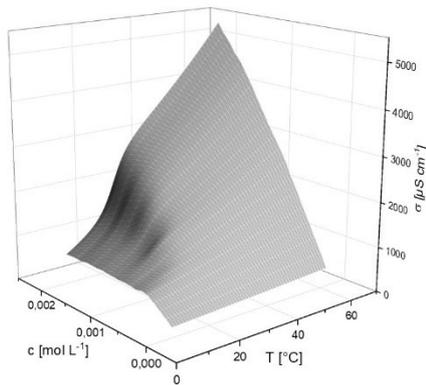
Leitfähigkeitsmessungen dienten als wichtigste Methode zur Untersuchung des Phasenverhaltens wässriger Lösungen der Tenside. Die Messergebnisse deuten auf weite Übergangsbereiche hin (siehe 1.3.3), die die Interpretation der erschweren. Um das Phasenverhalten basierend auf den Messergebnissen, unter Berücksichtigung der Übergangsbereiche möglichst genau wiedergeben zu können, war die Entwicklung spezieller Auswertungsmethoden vonnöten.

Die Auswertung isokonzer Leitfähigkeitsmessungen wurde durch Anpassung der Messpunkte der spezifischen Leitfähigkeit mithilfe von Formel 35 durchgeführt:

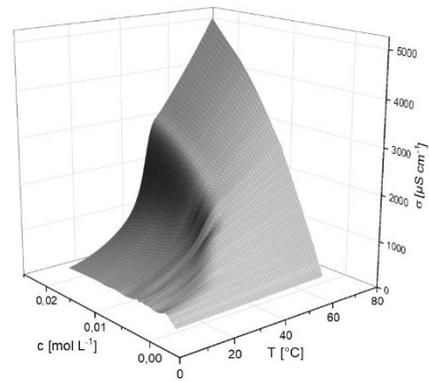
$$\begin{aligned}
f(x) = & \sum_{i=1}^N (a_{1,i} \cdot x + a_{2,i}) \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{b_{1,i} \cdot x + b_{2,i}}{\sqrt{1 + (b_{1,i} \cdot x + b_{2,i})^2}} + 1 \right) \right) + \\
& + \left((c_1 \cdot x + c_2)^2 + c_3 \cdot x + c_4 \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \left(\frac{d_1 \cdot x + d_2}{\sqrt{1 + (d_1 \cdot x + d_2)^2}} + 1 \right) \right) \\
& + \text{const.}
\end{aligned} \tag{35}$$

Diese ermöglicht durch Kombination verschiedener Sigmoidfunktionen Phasenübergänge beim Auflösen von hydratisiertem Tensid zu beschreiben; oberhalb der Kraffttemperatur wurden die Messergebnisse durch Anpassung nach Falkenhagen und Ebeling [173] beschrieben. Dieser Term wird durch die Variablen c_1 bis c_4 erfasst, die Variablen $a_{1,i}$ und $a_{2,i}$ beschreiben den Verlauf bei Koexistenz von Lösung und Bodensatz und die Sigmoid-Terme mit den Variablen $b_{1,i}$ und $b_{2,i}$ bzw. d_1 und d_2 wurden genutzt, um die Übergänge zu beschreiben. In den meisten Fällen genügte $N = 4$ als Endwert, um die Messergebnisse mit hoher Genauigkeit – einem Bestimmtheitsmaß nahe eins – zu beschreiben. Indem die gesammelten Daten für Messungen der spezifischen Leitfähigkeit gegen verschiedene Konzentrationen und Temperaturen aufgetragen wurden, wurden Leitfähigkeitsflächen erhalten (siehe Abbildung 19). Die Flächen zeigen Einkerbungen bei geringeren Temperaturen und höheren Konzentrationen, die durch das Vorhandensein von Tensid-Bodensatz zustande kommen.

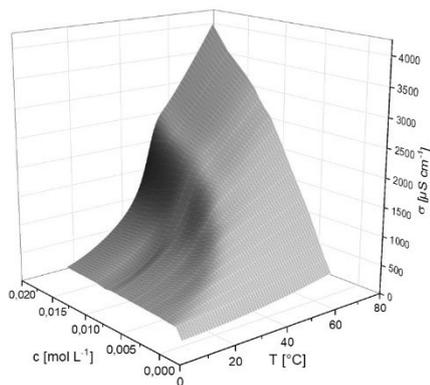
10-Py-3-Py-10 Cl



10-Py-3-Py-10 Br



10-Py-3-Py-10 NO₃



10-Py-3-Py-10 I

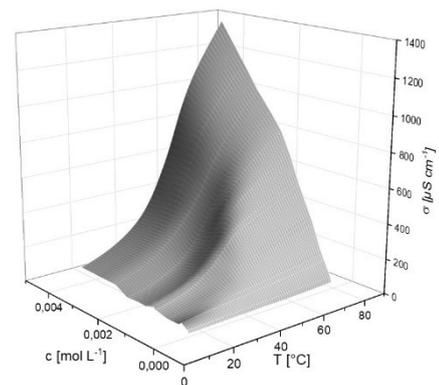
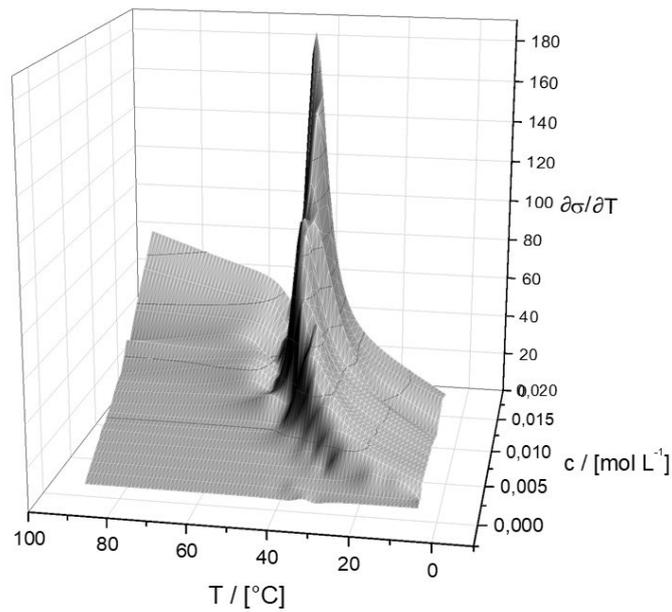


Abbildung 19: Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur und der Tensidkonzentration von 10-Py-3-Py-10 X.

a)



b)

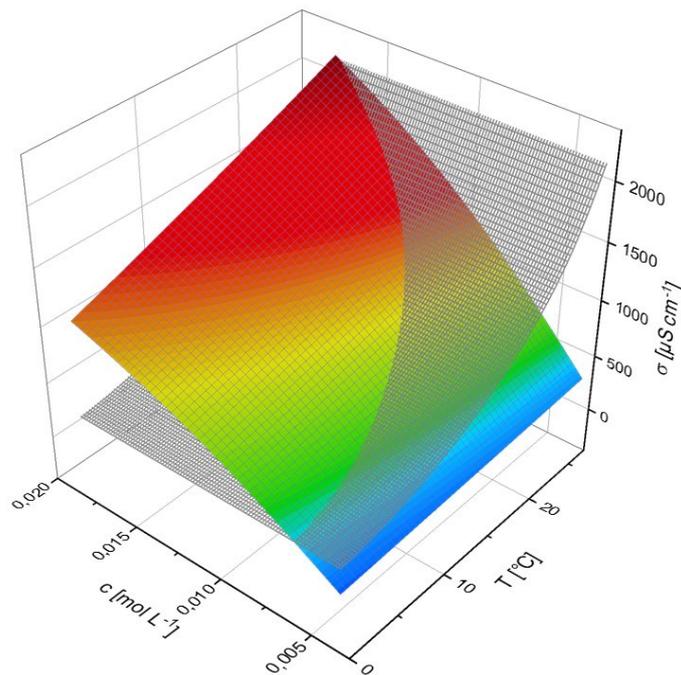


Abbildung 20: a) partielle Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit nach der Temperatur in Abhängigkeit der Temperatur und der Konzentration von 10-Py-3-Py-10 NO₃: Der Verlauf der Phasengrenze ist durch das Vorhandensein eines lokalen Maximums der Ableitung zu erkennen.

b) Oberflächenapproximation der spezifischen Leitfähigkeit der klaren, bodensatzfreien Lösung (farbige Oberfläche) und Oberflächenapproximation der hypothetischen spezifischen Leitfähigkeit bei Vorhandensein von Tensidbodensatz (graues Gitter).

Bei ausreichend hohen Temperaturen wurde die Mizellbildung der Tenside durch Anwendung der Carpena-Methode [130] (siehe 1.7.1) ausgewertet. Zur Analyse der Löslichkeitskurve zur Erstellung eines Phasendiagramms wurden die partiellen Ableitungen der spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur ermittelt. In einigen Fällen ließen sich dann die Phasengrenzen durch Auflösen des Bodensatzes deutlich durch Maxima in der partiellen Ableitung erkennen (siehe Abbildung 20a). In vielen Fällen genügte dies jedoch nicht, vor allem, wenn die Übergänge sehr breit und die Steigungen ähnlich waren. Um dennoch den Verlauf der Löslichkeitskurve ermitteln zu können, wurden Oberflächenapproximationen der Bereiche von vollständig gelöstem Tensid und des Zweiphasenbereichs von gelöstem Tensid und festem Tensidbodensatz durchgeführt. Dem ersten Fall liegt die Annahme zugrunde, dass sich die spezifische Leitfähigkeit über den gesamten Temperatur- und Konzentrationsbereich durch eine Oberfläche beschreiben lässt, die den Verlauf in der klaren Lösung fortschreibt. Diese umfasst auch den Bereich, in dem tatsächlich Kristallisation des Tensids eintreten würde. Im zweiten Fall wird davon ausgegangen, dass – nachdem eine Sättigungskonzentration erreicht wurde – die spezifische Leitfähigkeit bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration nicht weiter ansteigt, da der Bodensatz nicht zur Leitfähigkeit der Probe beiträgt. Die Temperaturerhöhung einer konzentrierten Probe, mit ausreichender Menge an Bodensatz, hat, solange keine Übergangsbereiche zur vollständigen Auflösung des Feststoffs erreicht werden, immer denselben Verlauf der spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur. Eine konzentrationsunabhängige, hypothetische Fläche kann somit approximiert werden. Die Schnittkurve der beiden Oberflächen ergibt dann den Verlauf der Löslichkeitskurve, unter vollständiger Vernachlässigung der Übergangsbereiche.

Die Oberflächenapproximation der Messwerte der klaren Tensidlösung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration wurden durch Kombination einer Falkenhagen und Ebeling Anpassung für Variation der

Temperatur und einer Carpena-Anpassung für Variation der Konzentration ermittelt.

$$h(x, y) = \left(\sigma_0 + (\sigma'_1 \cdot y) + \Delta y \cdot (\sigma'_2 - \sigma'_1) \cdot \ln \left(\frac{1 + \exp\left(\frac{y - cmc}{\Delta y}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-cmc}{\Delta y}\right)} \right) + a \cdot y + a_0 \right) \cdot \left(1 + a_1 \cdot (x - a_2) + a_3 \cdot (x - a_4) \right) \quad (36)$$

Dazu wurde zunächst eine Carpena-Anpassung mit konstanter Temperatur nahe T_k durchgeführt. Anschließend wurde unter Konstanthaltung der ermittelten Parameter die eigentliche Oberflächenapproximation mit experimentellen Werten nahe der Übergangsbereiche durchgeführt. Die Beschreibung der spezifischen Leitfähigkeit im Bereich der Koexistenz von Festkörper und Lösung wurde durch Anpassung der spezifischen Leitfähigkeit einer hochkonzentrierten Probe erzielt, unter der Annahme von Konzentrationsunabhängigkeit.

Die Schnittkurven wurden berechnet, um die Löslichkeitskurven zu erhalten. Dabei wurde die Löslichkeitskurve dargestellt durch:

$$i(x, y) = r \sqrt{1 - \left(|h(x, y) - f(x, y)| \right)}, \quad (37)$$

Diese lässt sich durch Variation des Parameters r beeinflussen. Somit lässt sich der Verlauf der Löslichkeitskurve durch Konturlinien andeuten, um in Bereichen, in denen die Unsicherheit der Ergebnisse erhöht wird, zu veranschaulichen. Die erhöhte Unsicherheit ergibt sich durch die Winkel, in dem sich die Flächen schneiden und ist umso höher, je weiter die Winkel von 90° entfernt sind. Indem die normalisierten Schnittkurven zur Beschreibung der Löslichkeitskurven und die normalisierten Werte der Ableitung der Carpena-Anpassung nach der Konzentration unter Variation der Temperatur in einem Diagramm zusammengefasst wurden, ließen sich die

Phasendiagramme erstellen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf eine quantitative Darstellung der Übergangsbreiten verzichtet. Die Krafftunkte wurden durch Fortschreiben der CMC-Kurve ermittelt, weil dies durch Überschneidung der Übergangsbereiche nicht basierend auf direkten Messdaten möglich war. Ausgenommen des Phasendiagramms des schlecht löslichen 16-Py-3-Py-16 Cl wurde für alle Phasendiagramme der Verlauf der Übergangsbereiche der Löslichkeitskurve durch die Farbgebung, basierend auf der Ableitung der isokonzen Leitfähigkeitsmessungen, angedeutet. Die blaue Farbgebung beschreibt geringe Werte der partiellen Ableitung der Leitfähigkeit, die rote beschreibt hohe Werte. Weil die Verhältnisse der Werte von Bedeutung sind, wurden die Werte auf die Maximalwerte normiert. Es ist zu erkennen, dass in den meisten Fällen die Farbgebung mit der dem Verlauf der berechneten Löslichkeitskurve übereinstimmt (siehe Abbildung 22).

Die Mizellbildung wurde ergänzend durch Lichtstreuungsmessungen verifiziert, es wurden keine mizellaren Aggregate unterhalb der ermittelten CMC durch DLS-Messungen festgestellt und die CMC somit bestätigt.

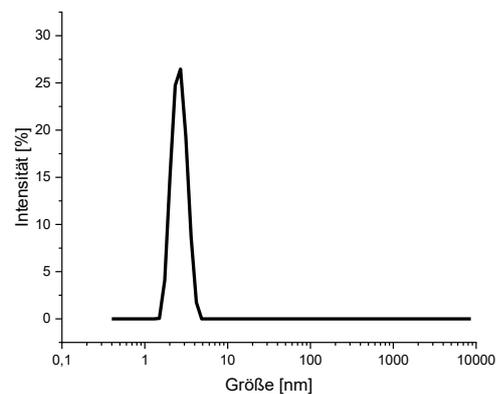


Abbildung 21: DLS-Messung von 10-Py-3-Py-10 Cl bei 40 °C. $c=1,2$ CMC

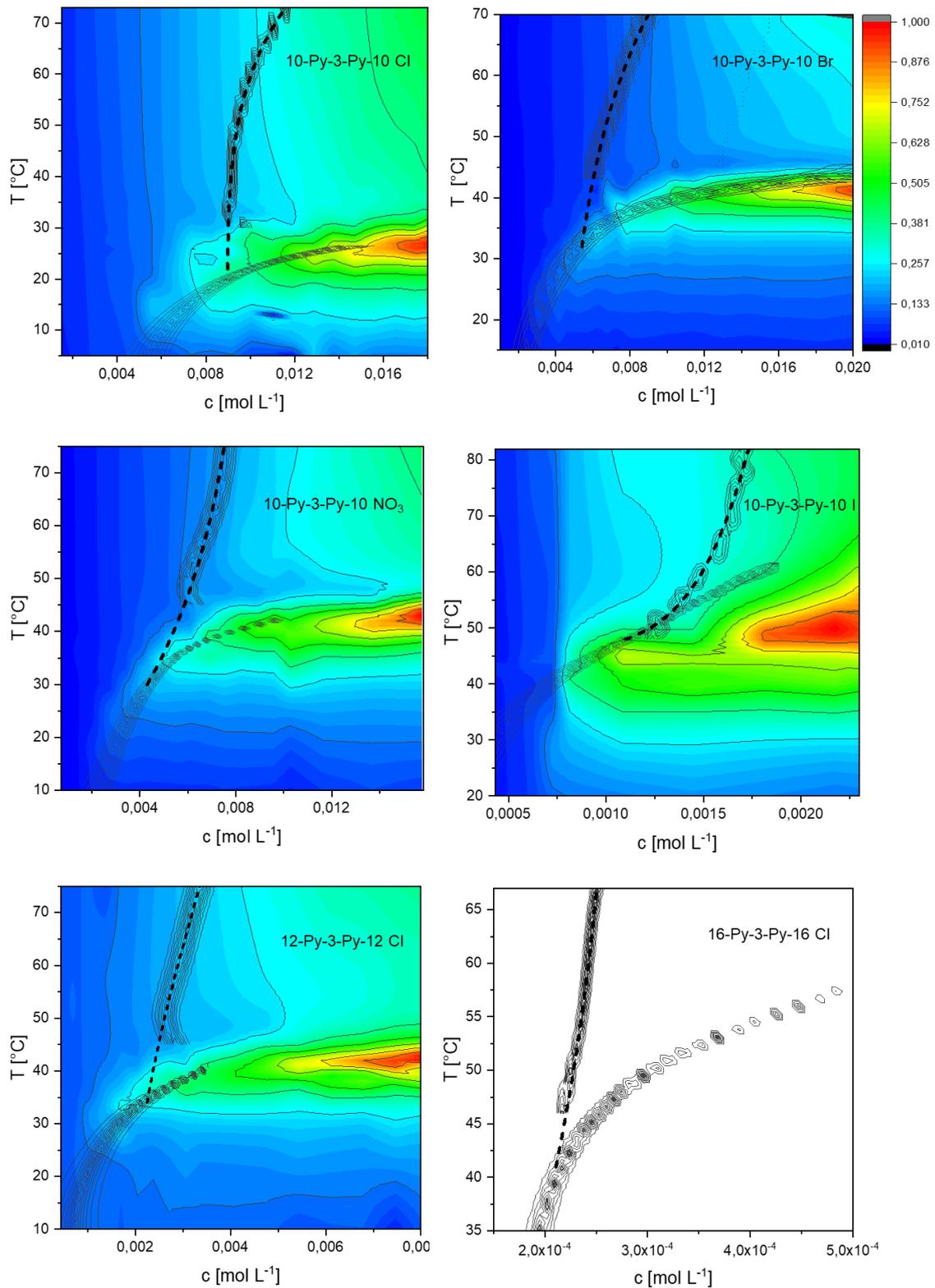


Abbildung 22.: Phasendiagramme der n-Py-3-Py-n X mit partieller Ableitung der spezifischen Leitfähigkeit nach der Temperatur in Abhängigkeit der Temperatur. Gestrichelte Linien: Anpassung der CMC-Kurve mit Extrapolation zur Löslichkeitskurve.

Vergleich der Mizellbildungsparameter von monomerem und dimerem Tensid

Aufgrund der deutlich höheren Löslichkeit der monomeren Me-Py-n Cl wurde ausschließlich die Mizellbildung und nicht die Löslichkeit der Tenside untersucht. Basierend auf der Carpena-Methode ließen sich dann durch die Messdaten die Phasendiagramme der Mizellbildung unter Berücksichtigung der Übergangsbereiche darstellen. Dazu wurde die in 2.1.2 beschriebene Methode angewendet und der normierte Betrag der Ableitung der zweiten Ableitung der konzentrationsabhängigen Leitfähigkeit genutzt. Die Phasendiagramme wurden dann, unter Berücksichtigung der Übergangsbereiche, aus diesen Daten erhalten. Dabei bedeutet die blaue Farbgebung keine oder geringe Abweichung vom linearen Verhalten und rote Farbgebung starke Abweichung vom linearen Verhalten der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration. Die Werte wurden auf die Maximalwerte normiert. Für die beiden monomeren Tenside Me-Py-16 Cl und Me-Py-10 Cl ergaben sich die in Abbildung 23 dargestellten Phasendiagramme.

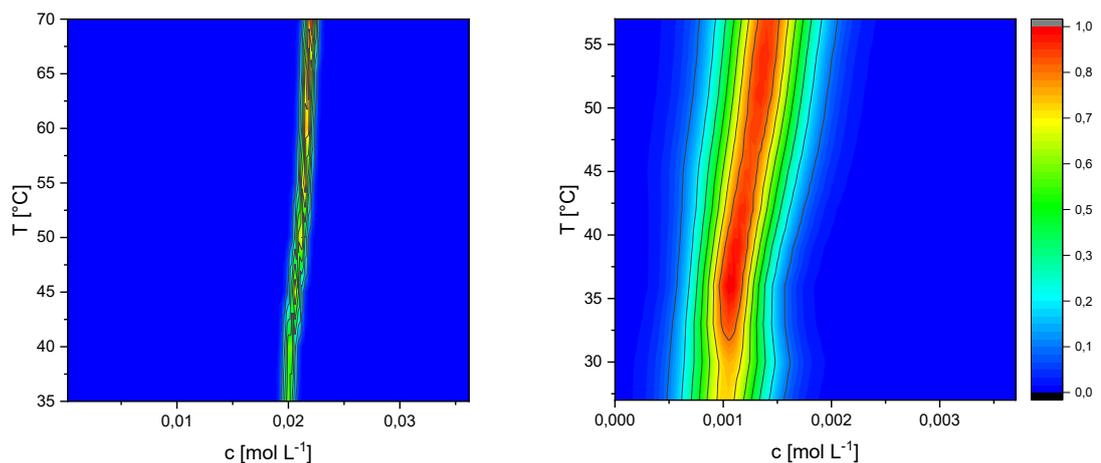
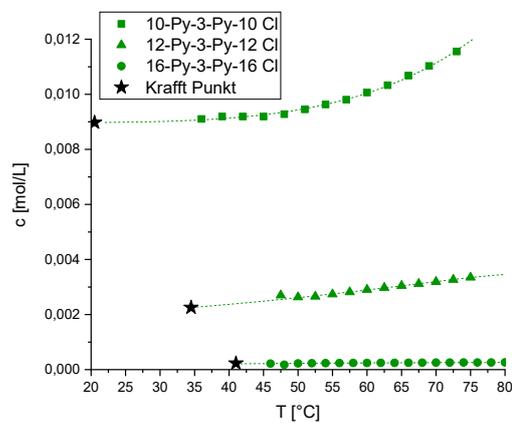


Abbildung 23: Phasendiagramme der Mizellbildung von Me-Py-16 Cl (rechts) und Me-Py-10 Cl (links); normierte Werte der zweiten Ableitung der Carpena-Anpassung mit den ermittelten Übergangsbreiten.

Beim Vergleich der Diagramme werden die deutlich höheren CMC-Werte im Vergleich zu den dimeren Chloriden (Abbildung 24) deutlich. Bedeutend sind in diesem Zusammenhang vor allem die Beiträge zur Mizellbildung, die von den einzelnen Alkylketten stammen. Bei einer Temperatur von 35 °C wurde für das Geminitensid 10-Py-3-Py-10 Cl eine CMC vom 9 mM ermittelt, während beim monomeren Me-Py-10 Cl ein Wert von 20 mM ermittelt wurde. Bei den langkettigen C-16-Tensiden ergibt sich bei einer Temperatur von 50 °C ein Wert von 0,22 mM für die CMC des Geminitensids 16-Py-3-Py-16 Cl und ein Wert von 1,3 mM für das monomere Tensid Me-Py-16 Cl.

a)



b)

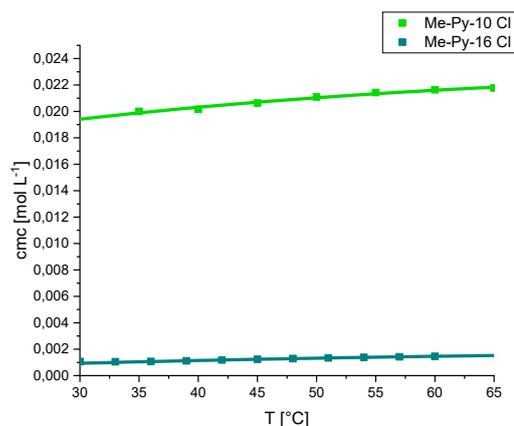


Abbildung 24: Abhängigkeit der CMC von Temperatur und Kettenlänge der Chloride: **a)** Geminitenside **b)** monomere Tenside.

Basierend auf den in 1.4 genannten Annahmen zur Berechnung der thermodynamischen Parameter der Mizellbildung wurden sowohl für die Geminitenside als auch für ihre monomeren Analoga die Parameter der Mizellbildung bestimmt. Durch die Variation der Alkylkettenlänge der Tenside wurde der Beitrag der Methyleneinheiten (Kohlenstoffzahl) zur Mizellbildung der Chloridform untersucht. Anschließend wurden durch die dreidimensionalen Werte eine Oberflächenapproximation gemäß der Traube'schen Regel durchgeführt. Die Oberflächenfunktion $\ln(X_{CMC}) = a \cdot n + b + c \cdot (T + d)^2$ gibt einen linearen Verlauf mit der Kohlenstoffzahl n bei einer gegebenen Temperatur an [78]. Dabei sind a und b die Parameter, die sich analog zu Formel 1 ergeben, c und d beschreiben die Entwicklung der CMC mit der Temperatur T . Das Bestimmtheitsmaß für die Geminitenside lag bei 0,99979 und das der monomeren Tenside bei 0,99893. Bei den Geminitensiden wurde ein Wert von $0,57 kT$ pro Methyleneinheit ermittelt, bei den monomeren Analoga ein Wert von $0,65 kT$ (für beide Tensidtypen wurde hier $T = 25 \text{ °C}$ und $\alpha = 0,6$ gewählt). Ähnliche Ergebnisse wurden in der Vergangenheit auch bei Ammonium-Geminitensiden gefunden [174]. Dies verdeutlicht, dass die Dimerisierung keineswegs zu einer Erhöhung der Affinität der Alkylketteneinheiten zur Mizellbildung führt, wie bereits durch Zana [93] gezeigt wurde. Stattdessen ist der Beitrag der Methyleneinheiten beim Geminitensid etwas geringer, was sich aufgrund der Komplexität der Interaktionen nur schwer genau begründen lässt. Hier kommen vor allem die elektrostatische Abstoßung, die bei dem Geminitensid, bei stark ionisierten Kopfgruppen höher ist, als beim monomeren Tensid sowie sterische Effekte des Geminitensids, die die Packung der Mizelle behindern, in Frage. Ebenso kann es bei Geminitensiden zu einer innermolekularen Aggregation der Alkylgruppen kommen, die zu einer Verringerung des Gewinns an Gibbs-Energie beim Transfer von der wässrigen in die mizellare Umgebung führt [175]. Mithilfe der Formeln 4-9 wurden die weiteren thermodynamischen Parameter der Mizellbildung bestimmt.

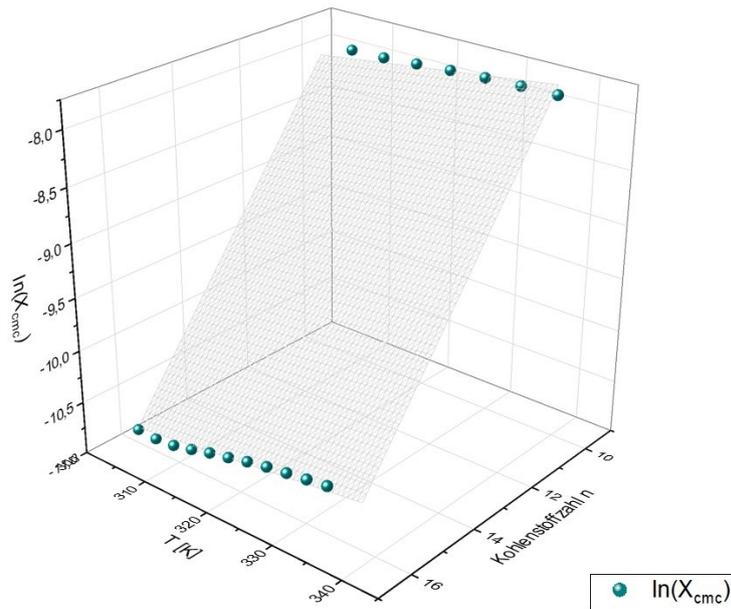
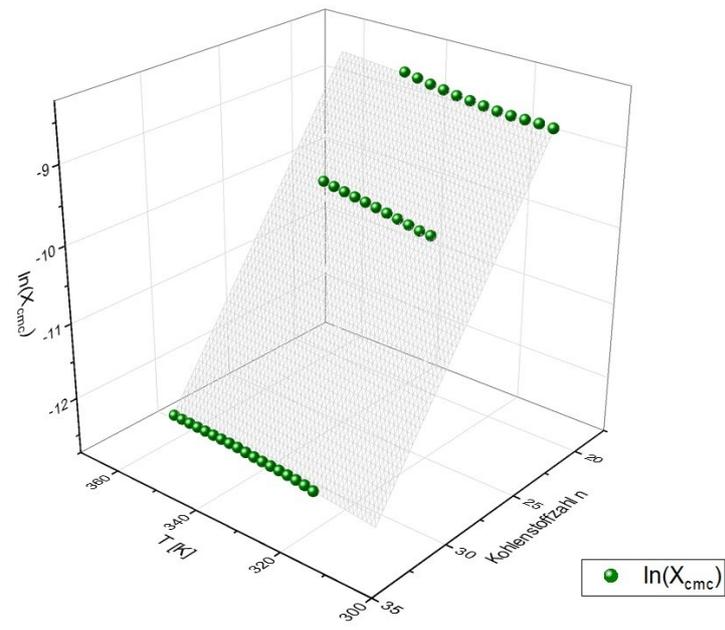


Abbildung 25: Darstellung des natürlichen Logarithmus des Molenbruchs der CMC in Abhängigkeit der Temperatur und der Kohlenstoffzahl. Obere Abbildung: CMC-Daten der Geminitenside; untere Abbildung: CMC-Daten der monomeren Analoga. Weitere Details: siehe Text.

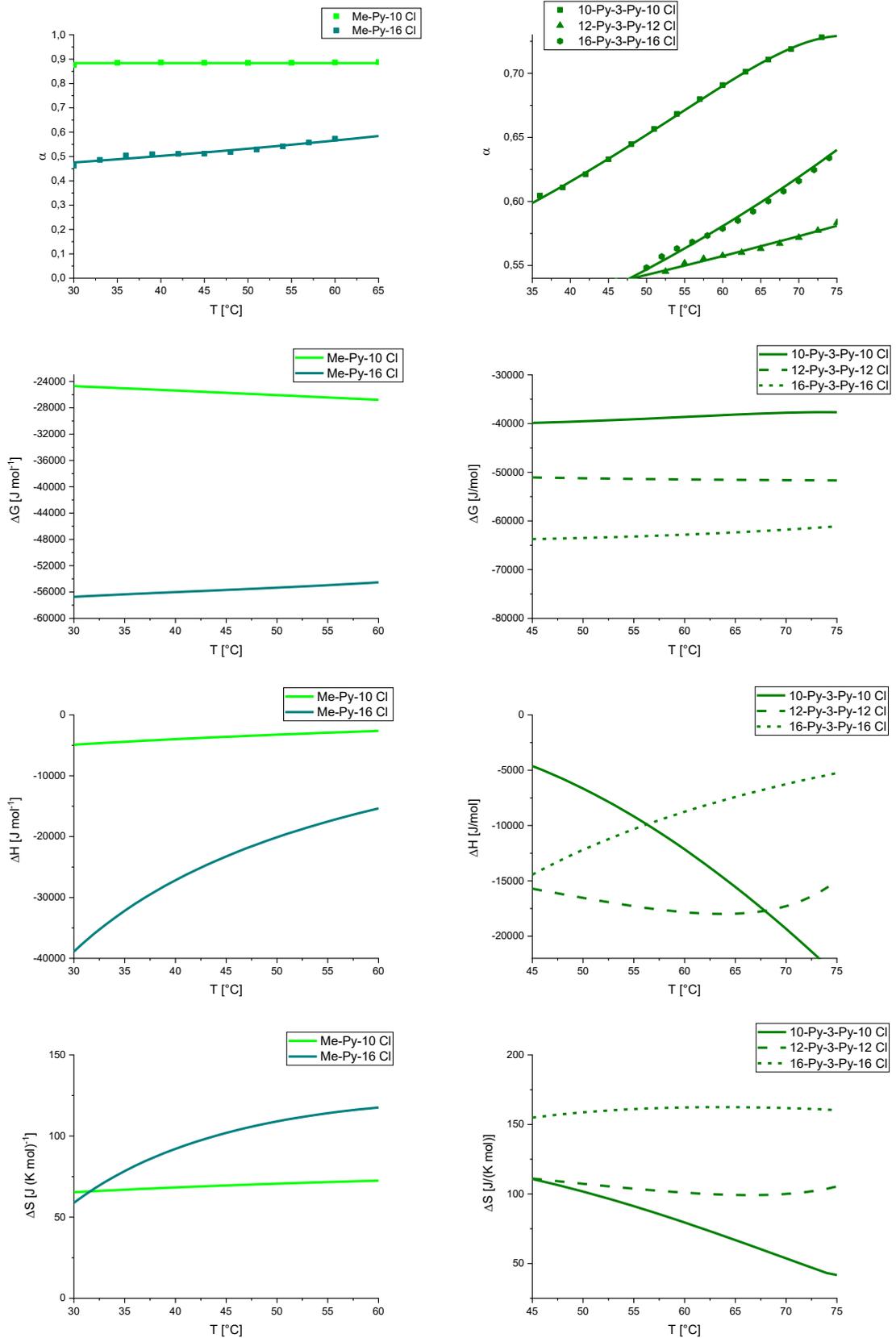


Abbildung 26: Durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelte thermodynamische Parameter der Mizellbildung der Chloride.

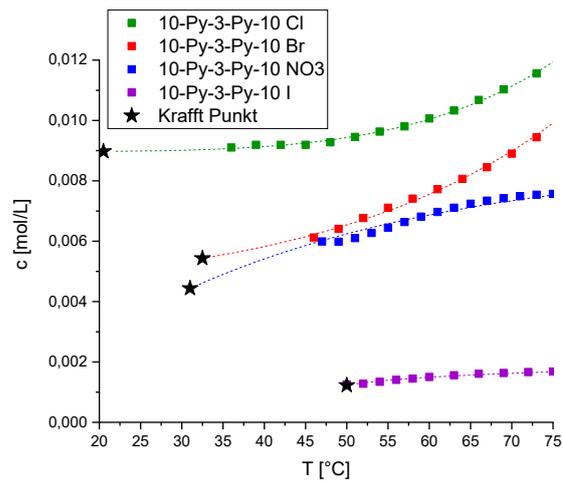


Abbildung 27: zeigt die ermittelten CMC-Werte in Abhängigkeit der Temperatur für die Homologen der Geminitside 10-Py-3-Py-10 Cl, 12-Py-3-Py-12 Cl und 16-Py-3-Py-16 Cl und die beiden Vertreter der monomeren Tenside Me-Py-10 Cl und Me-Py-16 Cl.

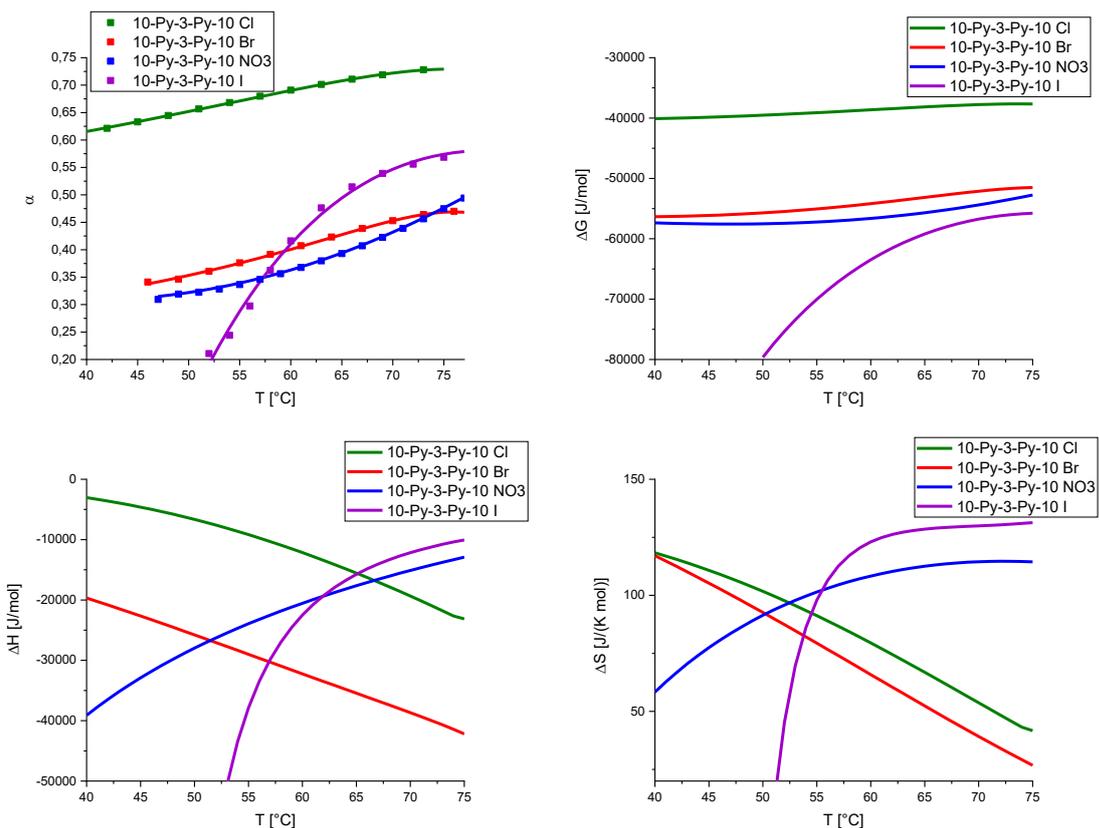


Abbildung 28: Mizellare Parameter der Geminitside n-Py-3-Py-n X, die durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten wurden.

Die monomeren Tenside zeigen deutlich höhere (weniger exotherme) Werte der Gibbs-Energie der Mizellbildung ΔG_M , in Analogie dazu sinkt ΔG_M sowohl bei den Geminitensiden als auch bei den monomeren Tensiden mit wachsender Kettenlänge. Der Ionisationsgrad der Mizellen α der monomeren Formen ist deutlich höher als der der Geminitenside. Neben Effekten, die sich durch die stärkeren elektrostatischen Wechselwirkungen der eng zusammen liegenden kationischen Ladungen der Geminitenside ergeben ist zu berücksichtigen, dass sich die Ionenstärken und damit die Debye-Längen bei der CMC der Tenside unterscheidet. Eine genaue Zuordnung der Ursachen für die erhaltenen Messergebnisse ist aufgrund der Komplexität der verschiedenen Interaktionen allgemein schwierig. Die über indirekte Ermittlung bestimmten Werte der Mizellbildungsenthalpie ΔH_M , der monomeren und der dimeren Form der Chloride mit einer Kohlenstoffzahl von $n = 10$, haben ähnliche ΔH_M -Werte. Das langkettige monomere Tensid weist einen stärker negativen ΔH_M -Wert auf als die Chloridformen der Geminitenside, was durch die oben genannten Effekte erklärbar ist. Die Entropie der Mizellbildung ΔS_M ist dagegen bei den Geminitensiden im Allgemeinen größer, wobei jedoch der deutlich größere hydrophobe Anteil der Geminitenside zu berücksichtigen ist.

Die Gegenionen haben einen ebenso großen Einfluss auf die Mizellbildungsparameter der Geminitenside. Die T_k -Werte korrelieren je nach Gegenion mit der Stellung in der Hofmeister Reihe. Es fällt zudem auf, dass das Iodid deutlich niedrigere CMC-Werte besitzt und zugleich deutlich schlechter löslich ist. Der Ionisationsgrad der Mizellen folgt einem ähnlichen Trend der CMC-Werte mit der Temperatur. Auffällig ist auch hier, dass bei der Iodid-Form ein weit stärkerer Anstieg von α zu erkennen ist. Die Gibbs-Energie steigt bei Iodid deutlich stärker mit der Temperatur an als bei den anderen Tensiden. Ebenso steigt sowohl ΔH_M des Nitrats als auch des Iodids mit der Temperatur an, während die Werte der Chlorid-Form und der Bromid-Form sinken. Die Werte von ΔS_M steigen im Falle von Iodid und Nitrat an, während die Werte des Chlorids und des Bromids sinken.

Deutung der Ergebnisse

Die wechselseitigen ionenspezifischen Effekte (sowohl von Gegenion als auch von der Tensidkopfgruppe), hydrophobe Wechselwirkungen sowie auch geometrische Faktoren führen zu hoher Komplexität, die die Interpretation der experimentellen Daten erschweren. Als Beispiel sei hier der Ionisationsgrad der Mizellen aufgeführt, für den zu erwarten wäre, dass ein klarer Zusammenhang mit der Ionenstärke der Lösung bestünde. Die Ionenstärke einer mizellaren Lösung richtet sich nach der CMC [176], daher sollte ein deutlicher Trend bei den Homologen der Geminitenside vorliegen. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall. Die Form der Mizellen und damit die Umgebung der ionischen Kopfgruppen, ist abhängig von der Länge der Alkylketten [177], daneben bestehen verschiedene weitere Möglichkeiten, die die ionische Umgebung der Tenside beeinflussen, wie Änderungen der Vorzugskonformation nahe der Kopfgruppen und Dichte der Packung in Mizellen. Bedeutsam sind insbesondere ionenspezifische Wechselwirkungen: Der rapide temperaturabhängige Anstieg von α bei 10-Py-3-Py-10 I im niedrigeren Temperaturbereich deutet auf die Auflösung eines Ionenpaars hin, was mit der Erhöhung von ΔH_M einhergeht.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Breite der Übergangsbereiche innerhalb der untersuchten Temperaturintervalle ermöglichten verhindern die Charakterisierung des Auflösens des Feststoffs in der Lösung durch Nutzung der Leitfähigkeitsdaten. Stattdessen wurde der hydratisierte Feststoff durch Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) und Thermogravimetrische Analyse (TGA) untersucht, um den Einfluss der Gegenionen auf die Eigenschaften des Kristallgitters zu erhalten. Temperaturabhängige Übergänge im Feststoff wurden durch isochore DSC-Messungen des kristallinen Feststoffs untersucht; dabei wurde Dehydratisierung festgestellt, wie in Abbildung 29 durch den starken Übergang zu erkennen

ist. Die Messungen wurden dann mithilfe von TGA-Messungen ergänzt (siehe Tabelle 1).

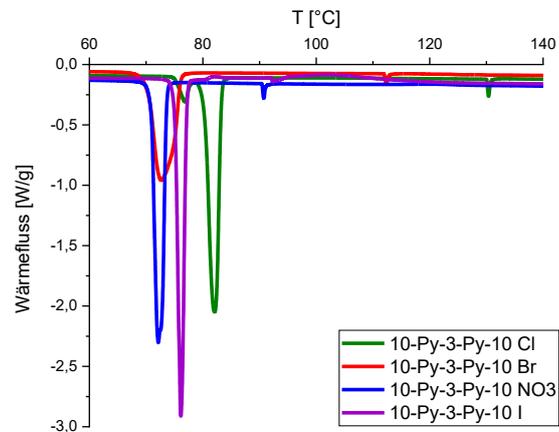


Abbildung 29: Wärmefluss bei DSC-Messung der Tensidhydrate der 10-Py-3-Py-10 X Tenside. Der starke Übergang, der bei geringeren Temperaturen stattfindet, wird durch Dehydrierung erklärt, der zweite, deutlich schwächere Übergang wird dem Schmelzvorgang des Tensids zugeordnet.

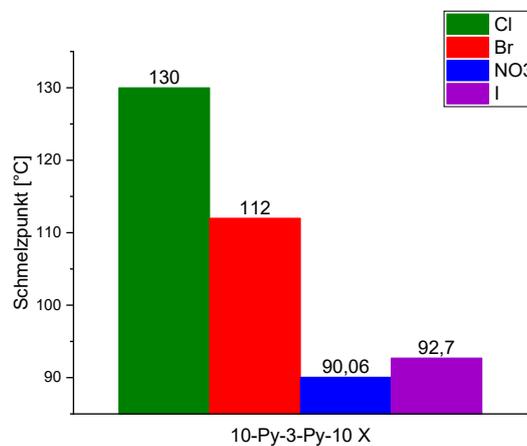


Abbildung 30: Schmelzpunkte die durch die DSC-Messungen bestimmt und durch andere Messungen bestätigt wurden. Es wird ein abnehmender Trend mit der Größe der Gegenionen deutlich.

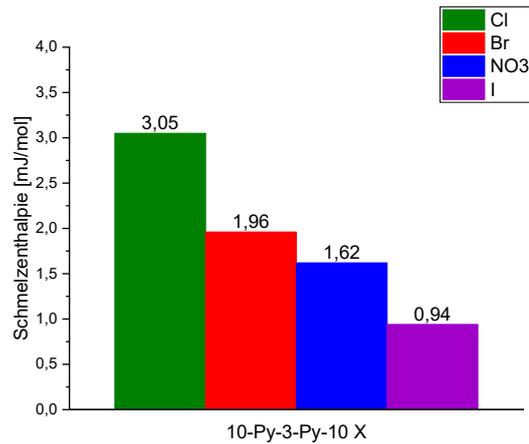


Abbildung 31: Schmelzenthalpie, die durch DSC-Messungen bestimmt wurde. Es wird ein abnehmender Trend mit der Größe der Gegenionen deutlich.

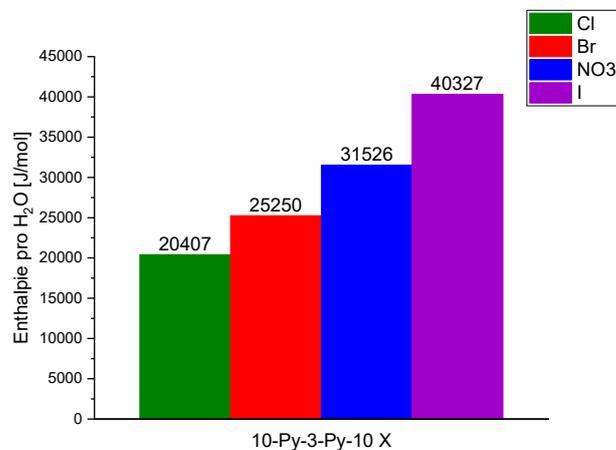


Abbildung 32: Enthalpie der Dehydratation pro Mol Wasser als Anhaltspunkt für die Stärke der Bindung der Wassermoleküle im Kristall. Die Enthalpie wurde durch DSC-Messungen bestimmt, die Wassermenge durch TGA-Messungen und Elementaranalyse der Verbindungen.

Tabelle 1: Temperatur der Dehydratisierung, Schmelzpunkt und Kristallwasser bestimmt durch TGA und DSC.

	<i>T</i> Dehydration [°C]	Schmelz- punkt [°C]	Kristall- wasser	molare Schmelz- enthalpie [mJ/mol]	molare Dehydrations- enthalpie [kJ/mol]
Cl	82,6	130	4	3,05	81,6
Br	70,3	112	3	1,96	75,8
NO₃	72,3	90,1	2	1,62	63
I	75,6	92,7	2	0,94	80,7

Die Schmelzpunkte der wasserfreien Tenside wachsen mit abnehmendem Ionenradius der Gegenionen der Halogenide. Der Schmelzpunkt von Nitrat liegt nahe der Temperatur des Schmelzpunkts von Iodid. Die Schmelzenthalpien der Halogenide folgen diesem Trend, dabei liegt der Wert des Nitrats zwischen dem von Bromid und Iodid. Die Schmelzenthalpie ist klein im Vergleich zur Dehydratationsenthalpie. Wenn die molaren Dehydratationsenthalpien durch die Anzahl der Wassermoleküle geteilt werden, wird der Trend, der bei den Schmelzenthalpien gefunden wird, umgekehrt. Die Übergangsenthalpie pro Wassermolekül bei der Dehydratation von der Iodidform ist fast genau so groß, wie die Verdampfungsenthalpie von Wasser, welche das Ablösen eines Wassermoleküls aus dem Wasserstoffbrückennetzwerk von der wässrigen Volumenphase in die Gasphase bedeutet (siehe Abbildung 32). Die kristalline Form eines Tensids in Wasser wird folglich stabilisiert, wenn das Kristallwasser stärker im Kristall gebunden ist, was zu hohen Krafftunkten und geringen Löslichkeiten führt. Ähnliche Ergebnisse wurden zuvor auch bei Ammonium-Tensiden gefunden [178].

Untersuchung der Löslichkeit der Geminitside mit verschiedenen Gegenionen in aprotischen Lösungsmitteln

Die Löslichkeit der langkettigen 16-Py-3-Py-16 X Geminitside wurde in verschiedenen Lösungsmitteln getestet. Getestet wurden: Alkane (Cyclohexan, *n*-Hexan, *n*-Dodecan), aromatische Lösungsmittel (Benzol, Toluol, *p*-Xylol), Ester (Ethylacetat, *n*-Butylacetat), Ether (Tetrahydrofuran, Diethylether, 1,4-Dioxan), Acetonitril und Chloroform. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln sehr gering, auch bei höheren Temperaturen. Als einzige Ausnahme dabei erwies sich Chloroform. Wie in Abbildung 33 dargestellt wird, war die Löslichkeit der Iodid-Form deutlich höher als die der anderen Tenside, was durch das Auftreten von Ionenpaaren erklärbar ist. Es zeichnet sich zudem ein Trend ab, der dem Trend von T_k für die 10-Py-3-Py-10 X entgegengesetzt ist.

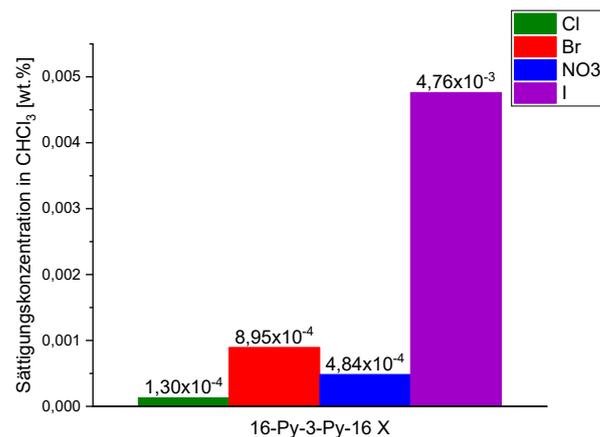


Abbildung 33: Löslichkeit der 16-Py-3-Py-16 X in Chloroform bei 22 °C.

2.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Untersuchung einfacher Pyridinium-Tenside

Die Eigenschaften einer Serie einfacher Pyridinium-Geminitenside wurden mit den Eigenschaften ihrer monomeren Analoga verglichen. Der Effekt der Dimerisierung auf die Mizellbildung, sowie das Phasenverhalten der Geminitenside mit besonderem Fokus auf die Bestimmung der Krafftunkte wurde untersucht. Es wurden neuartige Methoden zur Auswertung der Leitfähigkeitmessungen entwickelt, um der Problematik, resultierend aus den sehr breiten Übergangsbereichen, gerecht zu werden. Der Einfluss der Gegenionen wurde sowohl auf die Löslichkeit in wässrigen als auch in aprotischen Lösungsmitteln untersucht. In diesem Zusammenhang wurde auch der Einfluss der Gegenionen auf den kristallinen Feststoff der Tenside untersucht, wie auch der Einfluss der Gegenionen unlöslicher Tenside auf das Phasenverhalten von Langmuir-Filmen.

In allen Fällen wurde ein signifikanter Einfluss durch ionenspezifische Wechselwirkungen gefunden. Cosmotrope Gegenionen führen zu einer erhöhten Löslichkeit und erhöhten kritischen Aggregationskonzentration. Die Kettenlänge der Tenside beeinflusst die mizellaren Eigenschaften ebenso, einschließlich der Eigenschaften der ionischen Kopfgruppen. Dies verdeutlicht die Komplexität der Zusammenhänge von ionischen, strukturbasierten und hydrophoben Wechselwirkungen, die zu schwer vorhersehbaren Eigenschaften der Tenside führen, was auch bei strukturverwandten Pyridinium-Geminitensiden gefunden wurde [9]. Neben den lyotropen Eigenschaften der Gegenionen tragen weitere Effekte zum Aggregationsverhalten bei. Die Bindungsenthalpie von Kristallwasser bei verschiedenen Gegenionen korreliert mit der Löslichkeit am Krafftunkt, C_K , was mit den Ergebnissen von Davey et al. [178] übereinstimmt. Die experimentellen Daten für wässrige Lösungen und Lösungen in Chloroform weisen auf Ionenpaarung von Pyridinium und Iodid hin, was neben den chemischen Eigenschaften der Ionen [76] durch ähnliche Ladungsdichten

erklärbar ist. Dies wird bestätigt durch die Collins-Regel der passenden Affinitäten. Ionenspezifische Wechselwirkungen ließen sich jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit für Langmuir-Filme langkettiger Geminitenside auf reinem Wasser ermitteln.

Obwohl sich aus den oben genannten Gründen keine genauen Vorhersagen über die Eigenschaften neuartiger Geminitenside ermitteln lassen, konnten die experimentellen Ergebnisse allgemein zu erwartende Tendenzen bestätigen, die der Abstimmung von erwünschten Eigenschaften der Tenside dienlich sein können.

2.3 Amidfunktionalisierte Pyridiniumtenside

2.3.1 Stand der Forschung

Neben der Rolle der Gegenionen und der Art und Größe der hydrophoben Gruppen von kationischen Tensiden, spielen funktionelle Gruppen innerhalb eines Moleküls eine entscheidende Rolle, die die Eigenschaften der Tenside beeinflussen. Durch die molekulare Gestaltung lassen sich die Tensideigenschaften abstimmen und ihrem Zweck entsprechend anpassen. So lassen sich bei kationischen Tensiden durch die Verknüpfung der quartären Ammoniumgruppen über eine Esterbrücke mit der Paraffinkette die biodegradierbaren Eigenschaften der Verbindungen deutlich verbessern. Die sogenannten Esterquats [36] [179] können daher deutlich vielseitiger eingesetzt werden als die klassischen kationischen Verbindungen [31] [180]. Die Beeinflussung der Eigenschaften durch derartige Modifikationen der molekularen Struktur sind aus akademischer Sicht zudem von besonderem Interesse, wenn Systeme erhalten werden, die Ähnlichkeit zu den in biologischen Systemen vorkommenden molekularen Bestandteilen haben und die Aggregation durch die Anwesenheit funktioneller Gruppen gesteuert wird. Derartige Systeme können über interessante Aggregatstrukturen verfügen, die auch aus technologischer Sicht von Interesse sind.

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Carbonsäureamidgruppen nahe der kationischen Pyridiniumgruppe untersucht. Dabei wurden Syntheserouten erprobt und die Eigenschaften dieser neuartigen Tenside untersucht. Ferner wurde untersucht, wie sich Eigenschaften der Tenside, insbesondere deren Löslichkeit steuern lassen. Derartige Amid-verbrückte Pyridinium-Verbindungen, ausgehend von Aminopyridin, stellen einen kaum untersuchten Forschungsgegenstand dar, der in vielerlei Hinsicht interessant ist. Aufgrund der Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken bilden die auf langkettigen Fettsäuren basierenden monomeren Tenside Hydrogele aus [140]. Die

dimerisierten analogen Verbindungen wurden in der Wissenschaft kaum untersucht, die heute auffindbare Literatur beschränkt sich auf ältere Patentschriften [181].

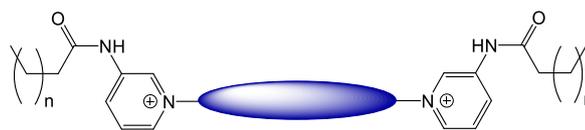
2.3.2 Synthese von Carbonsäureamid Pyridinen

Die chemischen Eigenschaften werden deutlich von der Position, an der der Heterocyclus substituiert wird, beeinflusst. Je nach Substitution des kationischen Ringsystems, kann die kationische Ladung leicht durch Deprotonierung an der Amidfunktionalität verloren gehen [182], siehe Schema 4. Daher beschränkt sich die Struktur der relevanten Tenside auf die an der β -Position verbrückten Tenside.

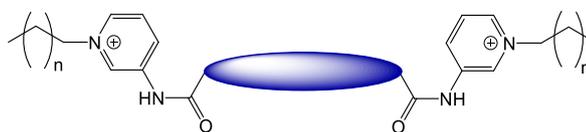


Schema 4: Basenlabilität von 2- und 4-Aminopyridinium.

Die Synthese amidfunktionalisierter Pyridinium-Geminitenside kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. In Anlehnung an Ikeda [20] wird die Typisierung der Geminitenside wie folgt vorgenommen:



Typ 1



Typ 2

Schema 5: Typisierung der Synthesen zur Herstellung der Geminitside [20].

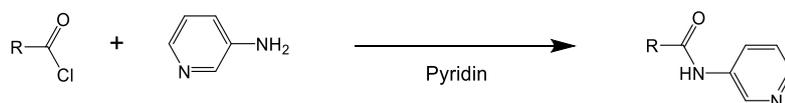
Je nachdem, welcher Typ zur Synthese ausgewählt wurde, lassen sich Regioisomere der Tenside herstellen, die sich durch die Position des aromatischen Systems der Kopfgruppe unterscheiden (siehe Schema 5). Eine Kombination der beiden genannten Typen, z. B. durch Einsatz von halogenierten monovalenten Säuren wurde nicht durchgeführt und wird daher nicht weiter diskutiert.

Die Synthese von di- und höheren Carboxyamidpyridinen (Typ 2), die zur Synthese kationischer Geminitside und höherer gekoppelter Tenside genutzt werden können, wurden in der Vergangenheit vor allem im Bereich Crystal Engineering, Komplexierung und zur Herstellung metallorganischer Gerüstverbindungen bzw. von Koordinationspolymeren genutzt [183]. Die Quaternisierung dieser Verbindungen wurde lediglich in Patentschriften [181] zur kommerziellen Nutzung derartiger Verbindungen behandelt.

In allen Syntheserouten wurden Carbonsäuren mit β -Aminopyridin umgesetzt. Dazu wurden je nach Verbindung verschiedene Synthesevarianten ausgewählt: die wichtigsten Vertreter sind im Folgenden dargestellt:

Eine einfache Möglichkeit zur Amidbindung kann über die *Schotten-Baumann*-Methode erfolgen, die Basizität der Pyridingruppe des Edukts

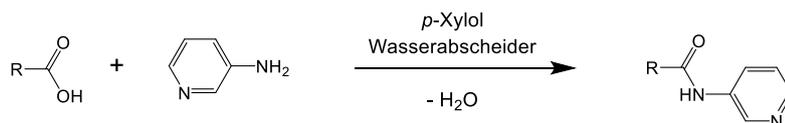
kann ebenfalls durch Zugabe von Pyridin als Lösungsmittel (*Einhorn-Variante*) erhöht werden:



Schema 6: *Einhorn*-Variante zur Erzeugung von Carbonsäureamid Pyridin.

In der Regel ließen sich auf diese Weise die Produkte in hohen Ausbeuten und in guter Qualität herstellen. Die Methode ist jedoch in vielen Fällen nicht anwendbar.

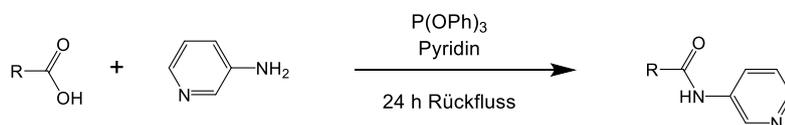
Eine weitere Alternative bietet die Kondensation der Carbonsäure mit β -Aminopyridin mithilfe eines Wasserabscheiders:



Schema 7: Kondensationsreaktion zur Erzeugung von Carbonsäureamid Pyridin.

Diese Reaktion ist leicht durchführbar, jedoch mit größerem Aufwand in der Aufreinigung verbunden.

Als dritte einsetzbare Variante zeigte sich die Umsetzung mit Triphenylphosphit



Schema 8: Umsetzung mit Triphenylphosphit zur Erzeugung von Carbonsäureamid Pyridin.

Im Anschluss an diese Variante mussten die Edukte und Nebenprodukte entfernt werden, was sich aufgrund der oftmals schlechten Löslichkeit der Stoffe oftmals als problematisch herausstellte.

Dicarbonsäureamid- und Tricarbonsäureamid-Pyridine (Typ 2) zeichneten sich durch ihre geringe Löslichkeit in reiner Form aus, was sich als bedeutend für die Synthese und Analytik der Stoffe auswirkte. Klassische Verfahren ließen sich nur in abgewandelter Form anwenden und die Synthese einfacher Verbindungen erforderte langwierige Versuchsreihen, um derartige Probleme zu bewältigen. Die besonders geringe Löslichkeit der Stoffe ist vermutlich auf die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, die zu sehr starken kohäsiven Wechselwirkungen führen. Diese Vermutung wird im Weiteren genauer begründet.

Die Quaternisierung wurde in allen Fällen durch Umsetzung mit einem Bromid, bzw. Dibromid durchgeführt, andere nucleofuge Gruppen erwiesen sich als problematisch und führten teilweise zu instabilen Verbindungen. Schwierigkeiten, die sich bei der Analytik der Stoffe ergaben, beeinflussten die synthetischen Arbeiten enorm. Nach den experimentellen Synthesen erforderte die einfache Analyse der Rohprodukte einen sehr hohen praktischen Aufwand, wobei es in den meisten Fällen nicht um die Beurteilung der Reinheit der Stoffe, sondern um die Frage ging, ob überhaupt das gewünschte Produkt nachgewiesen werden konnte. In vielen Fällen blieben verschiedenste Versuche zur Lösung derartiger Probleme erfolglos, sodass offenblieb, ob ein Produkt synthetisiert wurde.

Die chromatographische Aufreinigung der Stoffe führte in vielen Fällen nicht zum erwünschten Effekt. Es wurde festgestellt, dass sich zum einen die Stoffe bei der Chromatographie auf Kieselgel oftmals völlig anders verhielten als bei Dünnschichtchromatographie, was die Wahl eines geeigneten Laufmittels erschwerte, zudem wurde ein besonderer Effekt festgestellt, der auf die besonders starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen hindeutet: Dünnschichtchromatographie zeigte, dass die Mischung zweier (oder mehrerer) Stoffe, etwa eines disubstituierten Produktes und eines monosubstituierten Nebenprodukts sich chromatographisch nicht oder kaum trennen lassen, und dass die Mischung dieser Komponenten einen anderen

R_F -Wert hatte als jede einzelne Komponente. In einigen Fällen ließ sich eine Trennung durch Zugabe von *N,N*-Dimethylformamid und geringen Mengen Ameisensäure erzielen. Das *N,N*-Dimethylformamid musste danach aufwändig entfernt werden.

Die im Allgemeinen zur Herstellung von Produkten mit sehr hoher Reinheit notwendige Umkristallisation wurde häufig durch die zu geringe Löslichkeit der Stoffe erschwert. Hier wurden oft stark verdünnte Lösungen als Mutterlauge hergestellt, die erst nach Monaten ausreichende Mengen an auskristallisiertem Produkt lieferten. Dies galt noch verstärkt für die Bromide, die nach der Quaternisierung erhalten wurden.

2.3.3 Analytik der neuen Verbindungen

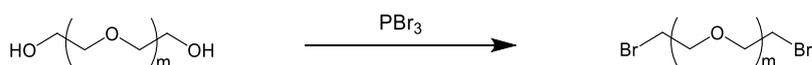
Die ohnehin durch das starke Adsorptionsverhalten kationischer Tenside erschwerte Analytik [32], wurde durch die besonderen Eigenschaften dieser neuen Stoffklasse deutlich beeinträchtigt. NMR-Spektroskopie wurde durch das besonders starke Aggregationsverhalten, insbesondere bei reinen Verbindungen, beeinträchtigt und es resultierte eine deutliche Linienverbreiterung der Signale bei ^1H NMR Messungen, die die Auswertung der Spektren oftmals unmöglich machte. Es wurde schließlich gefunden, dass sich die starke Linienverbreiterung durch Zugabe von deuterierter Ameisensäure verringern ließ. Häufig war es dann sogar möglich, ^{13}C NMR Spektren auszuwerten. In der Regel war es jedoch nicht möglich, bei ^1H NMR Messungen Kopplungskonstanten zu ermitteln; allerdings konnte die Kopplung der Signale häufig durch COSY-Messungen nachgewiesen werden.

Flüssigchromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (LC/MS) konnte in manchen Fällen erfolgreich eingesetzt werden, um die Herstellung von Produkten nachzuweisen. Jedoch lieferte auch diese Methode nicht immer verlässliche Ergebnisse. Problematisch war vor allem auch die starke

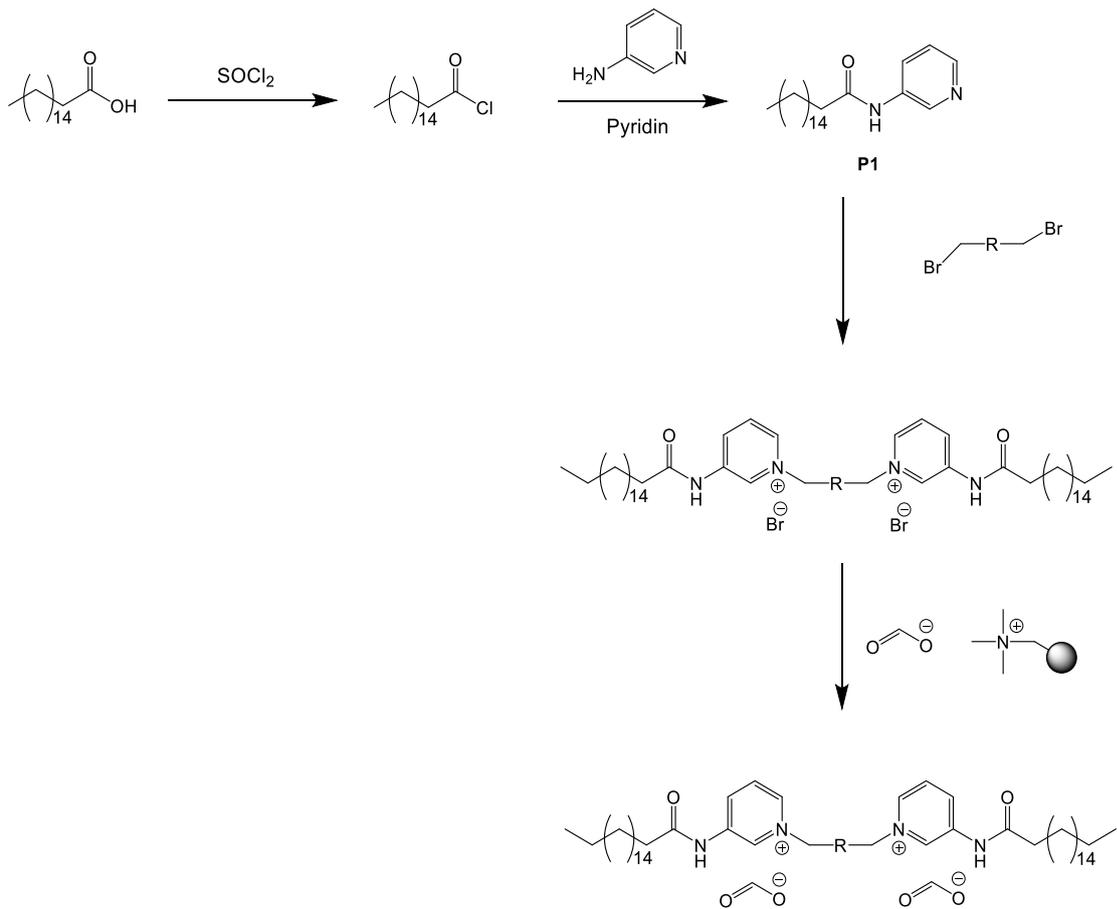
Adsorptionsneigung der Verbindungen, die gegebenenfalls zu Schäden bei den Analyseinstrumenten, wie z.B. bei Gaschromatographen führen können.

2.3.4 Synthese von Carbonsäureamid Pyridinium-Geminitensiden von Typ 1 mit verschiedenen Verbrückungen

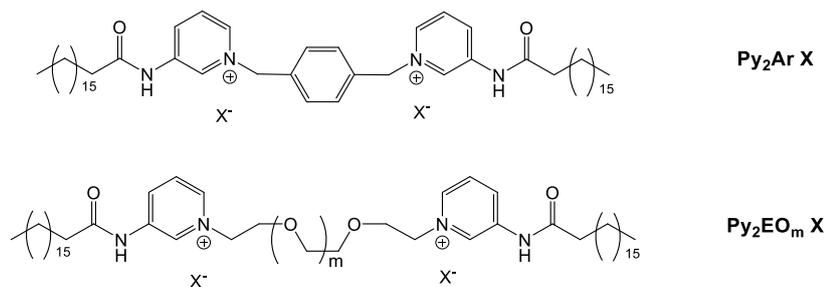
Um den Einfluss der Verbrückung nach Länge und Struktur untersuchen zu können, wurde eine Reihe neuartiger Geminitenside hergestellt, die durch Umsetzung eines langkettigen Carbonsäureamid-Pyridins mit einem Dibromid erhalten wurden (Typ 1). Die Herstellung des Pyridins erfolgte durch eine *Schotten-Baumann*-Methode und wurde in Anlehnung an Brahmachari [140] durchgeführt. Die Geminitenside sollten zum einen durch flexible Ethylenoxidether mit verschiedenen Längen verbrückt werden und im Vergleich dazu mit einer starren *p*-Xylol-Einheit. Als Dibromide wurde daher das kommerziell erhältliche α, α' -Dibrom-*p*-Xylol eingesetzt und zum anderen verschiedene Ethylenoxiddibromide, die aus oligomeren Glycolen hergestellt wurden.



Schema 9: Umsetzung eines Polyethylenglycols mit Phosphortribromid.



Schema 10: Darstellung der Geminitenside von Typ 1, bezeichnet mit $\text{Py}_2\text{Ar X}$ und $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{X}$, mit verschiedenen verbrückenden Gruppen und Ionenaustausch zum Formiat.



Schema 11: Struktur und Benennung der Geminitenside mit verschiedenen verbrückenden Einheiten.

Bei der Synthese wurde zunächst Stearinsäure durch Umsetzung mit Thionylchlorid in das Säurechlorid überführt. Darauf wurde die Amidbindung durch Anwendung der *Einhorn-Variante* hergestellt. Das erhaltene langkettige Pyridin wurde dann durch Erwärmen mit einem Dibromid über längere Zeiträume in das entsprechende Geminitensid

umgesetzt. Dieses zeichnete sich durch seine geringe Löslichkeit aus. Es wurde festgestellt, dass sich die Löslichkeit durch Ionenaustausch von Bromid zu Formiat in verschiedenen Lösungsmitteln deutlich verbesserte, weshalb für die weiteren Forschungen vor allem das Formiat eingesetzt wurde. Der Ionenaustausch erfolgte über den stark basischen Ionentauscher, der zuvor in das Formiat überführt worden war.

Darstellung der Geminitside $\text{Py}_2\text{Ar X}$ und $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{X}$

Die Polyoxyethylendibromide wurden wie in Schema 9 dargestellt mit 20 % Überschuss an Phosphortriomid hergestellt. Die Synthese wurde unter Argon durchgeführt, dazu wurde das entsprechende Polyethylenglycol in einem Zweihalskolben mit Septum, Magnetprüher und Trockenrohr vorgelegt und in trockenem Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf $-95\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, dabei wurde Argon durch eine Kanüle eingeleitet. Anschließend wurde Phosphortribromid zugetropft und die Lösung bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt. Sodann wurde die Reaktion durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser abgebrochen. Die Lösung wurde anschließend filtriert, in einen Scheidetrichter überführt und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, anschließend mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und darauf erneut mit Wasser. Danach wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeuten lagen bei etwa 90 % d. Th.

Die Herstellung von P1 erfolgte nach Brahmachari et al. [140]. Zur Herstellung der $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{Br}$ wurde das Dibromid mit 1,2 Äquivalenten P1 in Acetonitril unter Argon zum Rückfluss erhitzt. Nach 5 Tagen wurde der Reaktionsfortschritt durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Als Laufmittel wurde eine Mischung aus 94 Vol.% Methanol, 3,5 Vol.% *N,N*-Dimethylformamid und 0,5 Vol.% Ameisensäure verwendet. Abhängig von der Länge der verbrückenden Einheit dauerte die Reaktion bis zu drei Wochen. Es wurde immer wieder Acetonitril nachgefüllt, weil die Menge im

Reaktionskolben sich über längere Zeiträume deutlich verringerte. Die Dauer der Reaktion variierte zwischen fünf Tagen bei Py_2EO_7 Br und drei Wochen bei Py_2EO_1 Br. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Rohprodukte bei 10 °C abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Die Rohprodukte wurden dann viele Male in Methanol umkristallisiert, um die Bromidformen zu erhalten. Die Ausbeuten lagen um 7 % d. Th. nach etwa acht Kristallisationsschritten. Die Mutterlaugen und das Filtrat aus den vorherigen Schritten wurden vereinigt und anschließend auf eine Chromatographiesäule mit Methanol/Kieselgel geleitet. Die Lösung wurde langsam eluiert und die Säule anschließend mit so viel Methanol gespült, bis sich kein Edukt im Eluat nachweisen lies. Die Säulen wurden darauf mit Ameisensäure eluiert, um die aufgereinigten Tenside zu erhalten. Ameisensäure wurde dann bei vermindertem Druck entfernt. Schaumbildung wurde durch Einleiten von Luft unterbunden. Im Anschluss wurde in Methanol der Ionenaustausch zum Formiat, wie zuvor beschrieben, durchgeführt. Die Ausbeuten für den zweiten Schritt lagen zwischen 18 % d. Th. für Py_2EO_1 HCOO und 73 % d. Th. für Py_2EO_7 HCOO. Die Synthesen für Verbindung mit noch kürzerer Verbrückung (Umsetzung mit Diethylenglycoldibromid) gelang unter diesen Bedingungen nicht. $\text{Py}_2\text{Ar X}$ wurde durch Rühren des α, α' -Dibrom-*p*-Xylol bei 70 °C in *N,N*-Dimethylformamid für 12 Stunden mit 1,2 Äquivalenten P1 hergestellt. Der erhaltene Feststoff wurde anschließend mehrfach in Methanol im Ultraschallbad behandelt und filtriert. Nach Ionenaustausch zum Formiat konnte eine verbesserte Löslichkeit in Methanol beobachtet werden.

NMR-Spektroskopie

Einige Vorstufen ließen NMR-Messungen in klassischen Lösungsmitteln zu, insbesondere bei den Geminitensiden mussten verschiedenen Kombinationen von NMR-Lösungsmitteln durch langwierige Versuchsreihen gewählt werden, um brauchbare Spektren zu erhalten. In einigen Fällen

konnten in deuteriertem Chloroform, *N,N*-Dimethylformamid und Ameisensäure erfolgreich gemessen werden. Das einzige Geminitensid, welches in reinem Chloroform brauchbare Spektren lieferte, war Py_2EO_7 HCOO.

P1:

N-(Pyridin-3-yl)stearamid

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 25 °C 400MHz) δ = 0,85 (t, 3 H); 1,2-1,34 (m, 28 H); 1,66-1,75 (m, 2 H); 2,37 (t, 2 H), 7,27-7,21 (m, 1 H); 7,55-7,64 (br, 1 H); 8,14-8,20 (m, 1 H); 8,27-8,33 (m, 1 H); 8,5-8,53 (m, 1 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 25 °C 125,75MHz) δ = 14,11; 22,67; 25,46; 29,68; 31,90; 37,57; 123,80; 127,32; 135,08; 140,72; 144,76; 172,13

Py_2EO_1 HCOO:

1,1'-((Ethan-1,2-diylbis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(3-stearamidopyridin-1-ium)dimethanoat

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , DCOOD, DMF- d_7 25 °C 400MHz) δ = 0.66-0,74 (3H) 1,06-1,17 1,44-1,56 2,25-2,39 3,34-3,50 3,73-3,87 4,51-4,72 7,71-7,48 8,29-8,53 9,35-9,50

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , DCOOD, DMF- d_7 25 °C 100.64MHz) δ = 13,64; 22,21; 24,63; 29,23; 31,44; 36,42; 61,77; 68,67; 70,03; 127,62; 134,23; 134,50; 138,67; 139,45; 173,86

Py₂EO₂ HCOO:

1,1'-(((Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(3-stearamidopyridin-1-ium)dimethanoat

¹H-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz) δ= 072-078 (6 H); 112-126 (56 H); 152-161 (4 H); 234-241 (4 H); 341-343 (8 H); 382-389 (4 H); 460-468 (4 H); 779-785 (2 H); 839-845 (4 H); 941-948 (2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 100.64MHz) δ= 13,78; 22,36; 24,79; 29,39; 31,60; 36,63; 61,87; 68,62; 69,77; 70,00; 127,75; 134,58; 134,69; 139,05; 139,42; 174,43

Py₂EO₃ HCOO:

1,1'-[Poly(oxyethylen)]bis(3-stearamidopyridin-1-ium)dimethanoat (*n* = 3)

¹H-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz) δ = 0,69-0,77 (6 H); 1,09-1,25 (56 H); 1,48-1,57 (4 H); 2,29-2,38 (4 H); 3,35-3,55 (12 H); 3,81-3,91 (4 H); 4,63-4,75 (4 H); 7,82-7,88 (2 H); 8,36-8,44 (2 H); 8,46-8,54 (2 H); 9,40-9,55 (2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 100.64MHz) δ = 12,97; 21,57; 24,03; 28,08-28,59; 30,82; 35,73; 61,02; 68,11; 69,20; 69,40; 126,99; 133,30-138,34; 138,94; 172,68

Py₂EO₇ HCOO:

1,1'-[Poly(oxyethylen)]bis(3-stearamidopyridin-1-ium)dimethanoat ($n = 7$)

¹H-NMR (CDCl₃, 25 °C 400MHz) $\delta = 0,82-0,87$ (6 H); 1,20-1,36 (56 H); 1,63-1,72 (4 H); 2,82-2,59 (4 H); 3,40-3,77 (28 H); 3,90-4,04 (4 H); 4,64-4,77 (4 H); 7,68-7,79 (2 H); 8,31-8,60 (2 H); 8,73-8,85 (2 H); 9,09-9,40 (2 H); 9,90-10,60 (2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃, 25 °C 127,71MHz) $\delta = 14,08; 22,65; 25,13; 29,20-29,67; 31,89; 36,92; 61,55; 69,08; 69,22; 69,35; 70,30; 70,48; 70,61; 127,29; 134,26; 134,10; 139,69; 139,01; 169,02; 175,11$

Py₂Ar HCOO:

1,1'-(1,4-Phenylenbis(methylen))bis(3-stearamidopyridin-1-ium)dimethanoat

¹H-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 500MHz) $\delta = 0,65-0,71$ (6 H); 1,05-1,19 (56 H); 1,44-1,53 (4 H); 2,30-2,37 (4 H); 5,63-5,70 (4 H); 7,37-7,41 (4 H); 7,82-7,87 (2 H); 8,29-8,35 (2 H); 8,46-8,52 (2 H); 9,43-9,47 (2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 100.64MHz) $\delta = 13,39; 22,05; 24,58; 28,52-29,09; 31,35; 36,69; 64,30; 128,42; 129,87; 134,39; 135,00; 138,87; 139,16; 175,16$

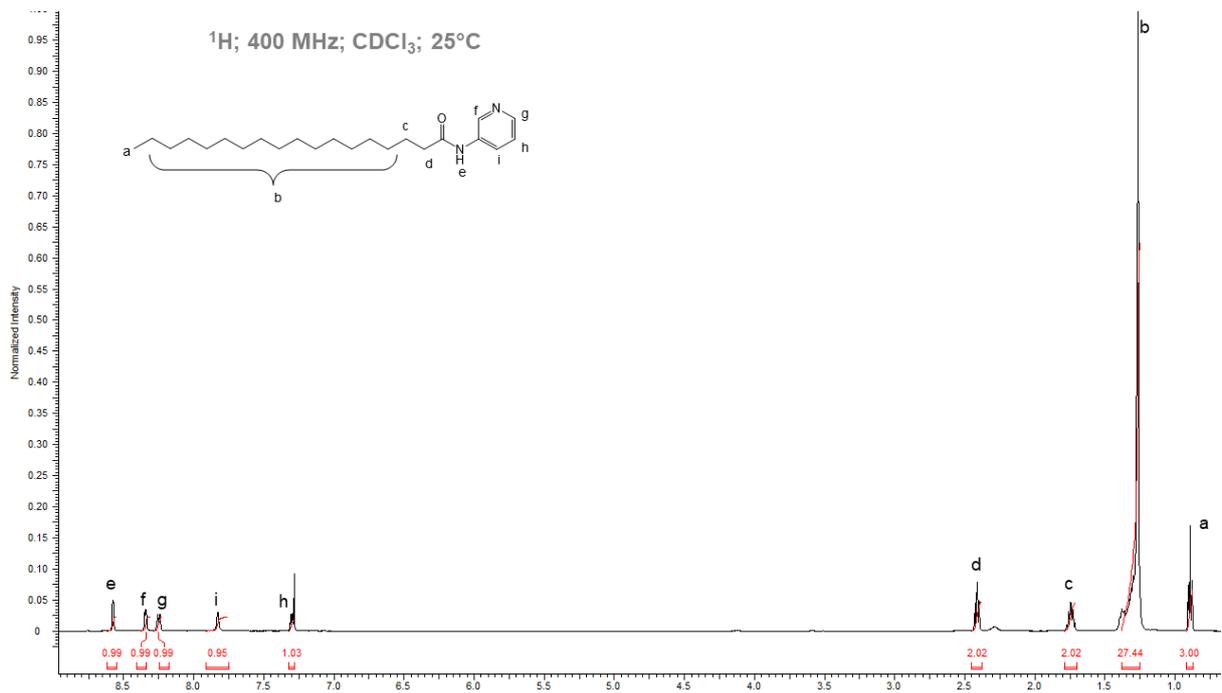


Abbildung 34: ¹H-NMR-Spektrum von P1.

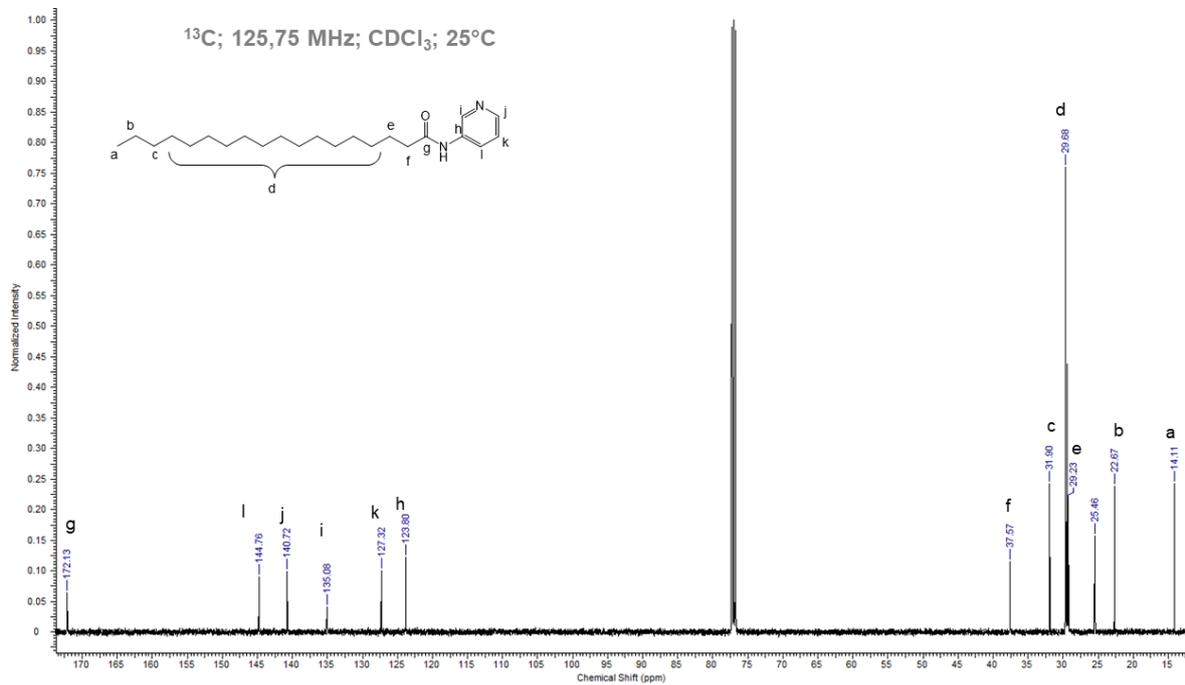


Abbildung 35: ¹³C-NMR-Spektrum von P1.

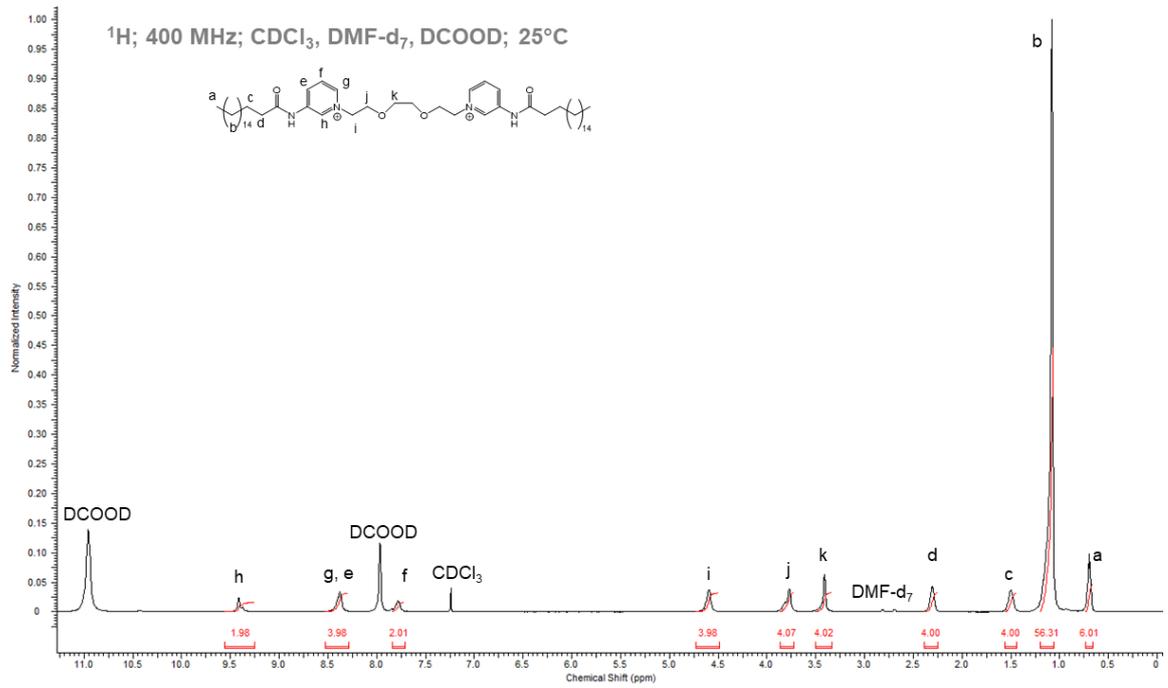


Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_1 \text{HCOO}$.

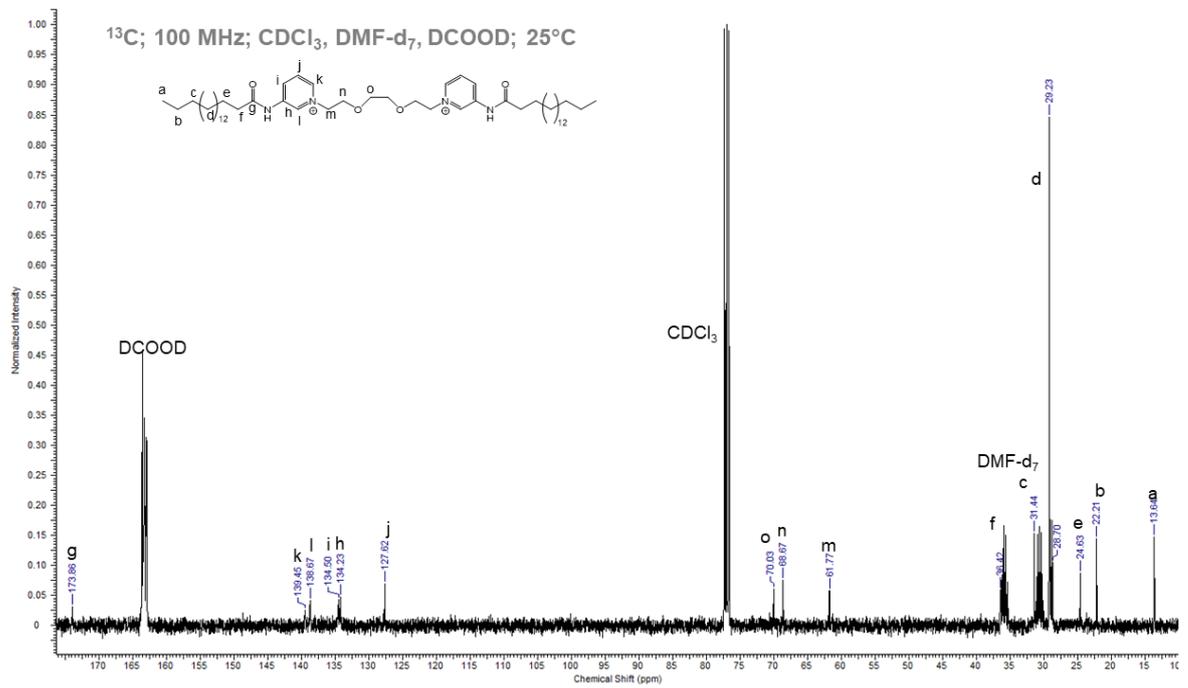


Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_1 \text{HCOO}$.

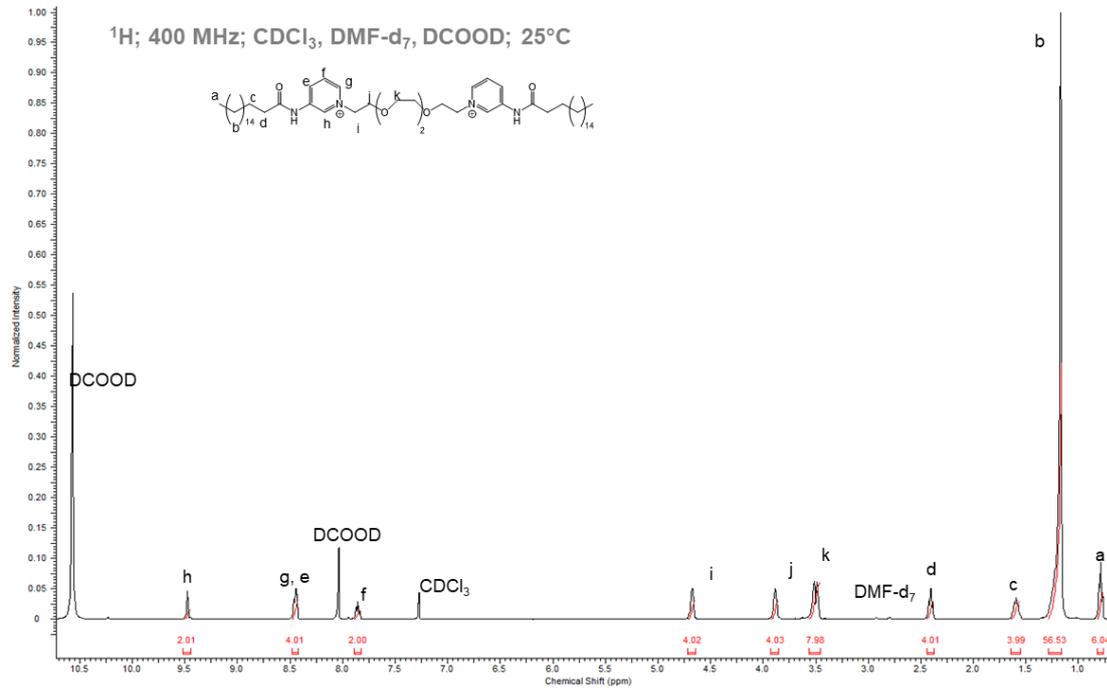


Abbildung 38: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_2\text{HCOO}$.

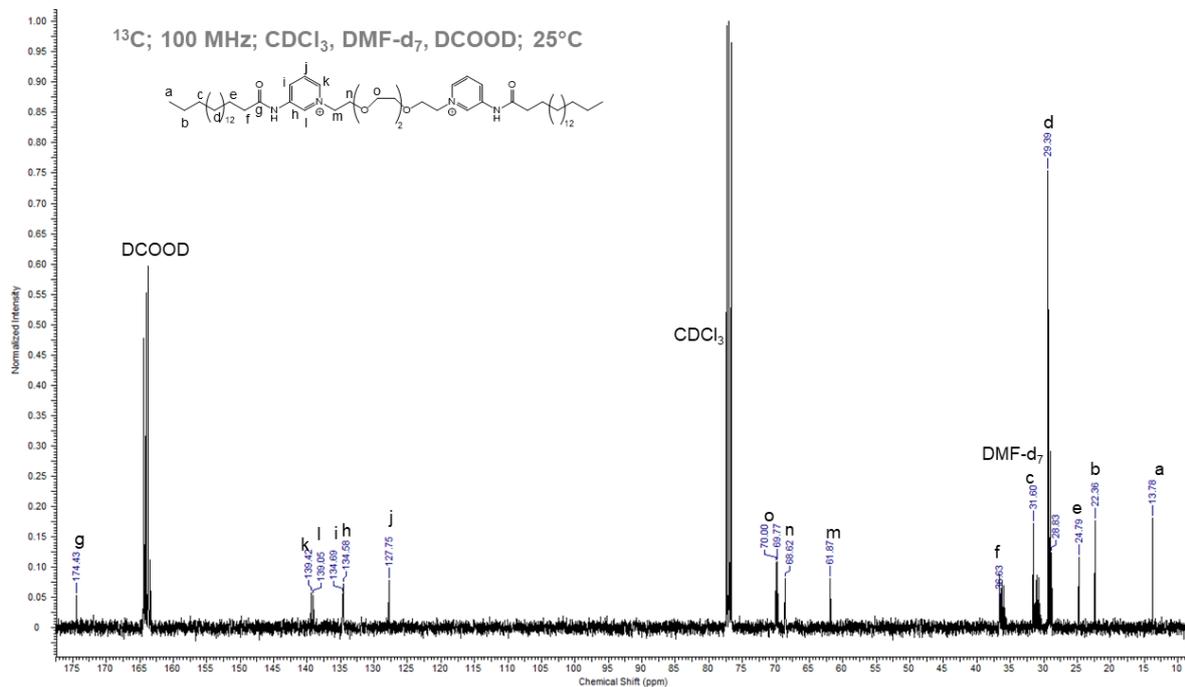


Abbildung 39: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_2\text{HCOO}$.

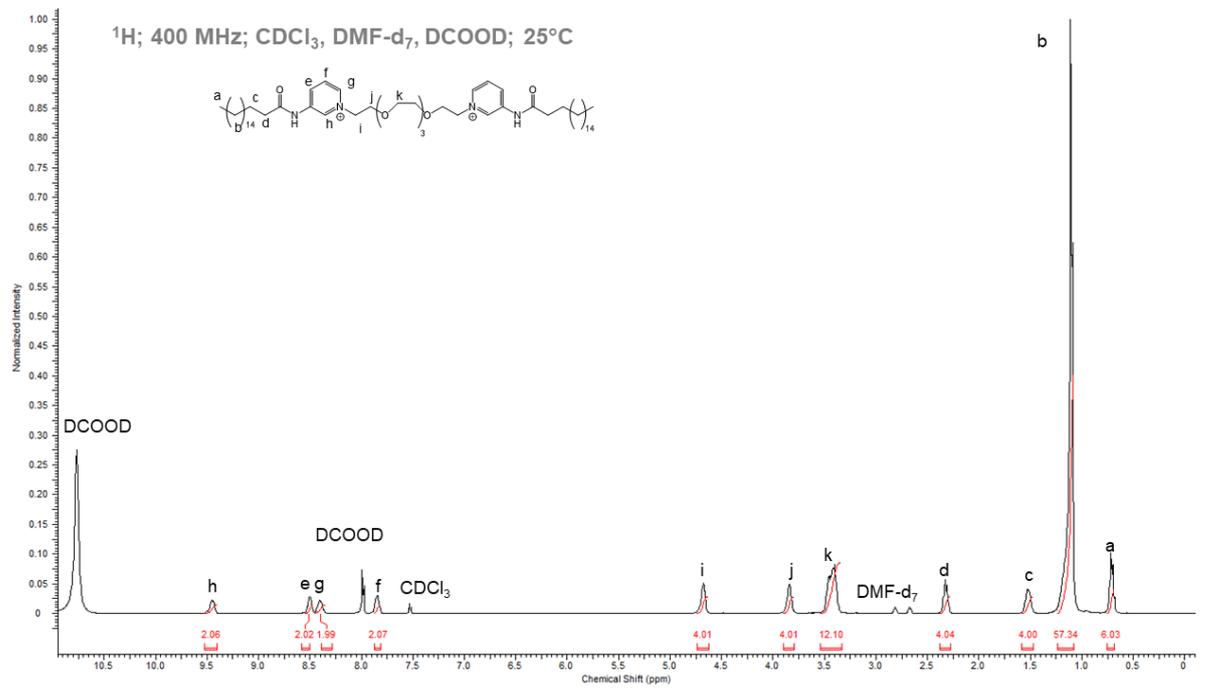


Abbildung 40: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_3 \text{HCOO}$.

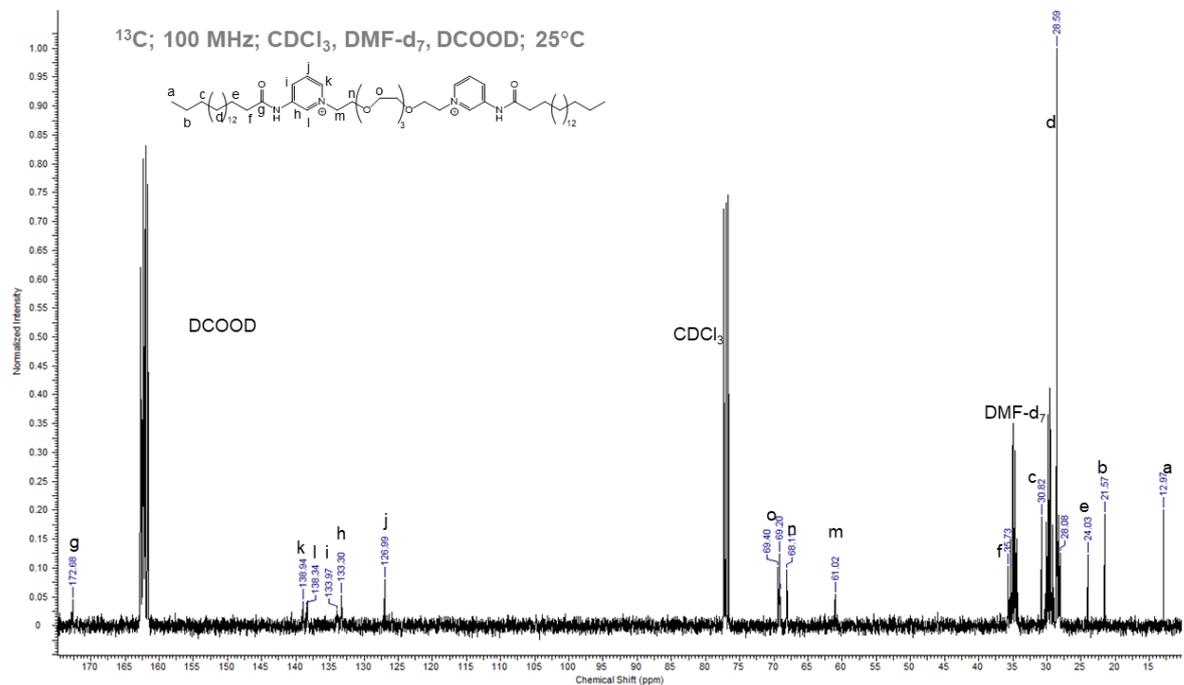


Abbildung 41: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_3 \text{HCOO}$.

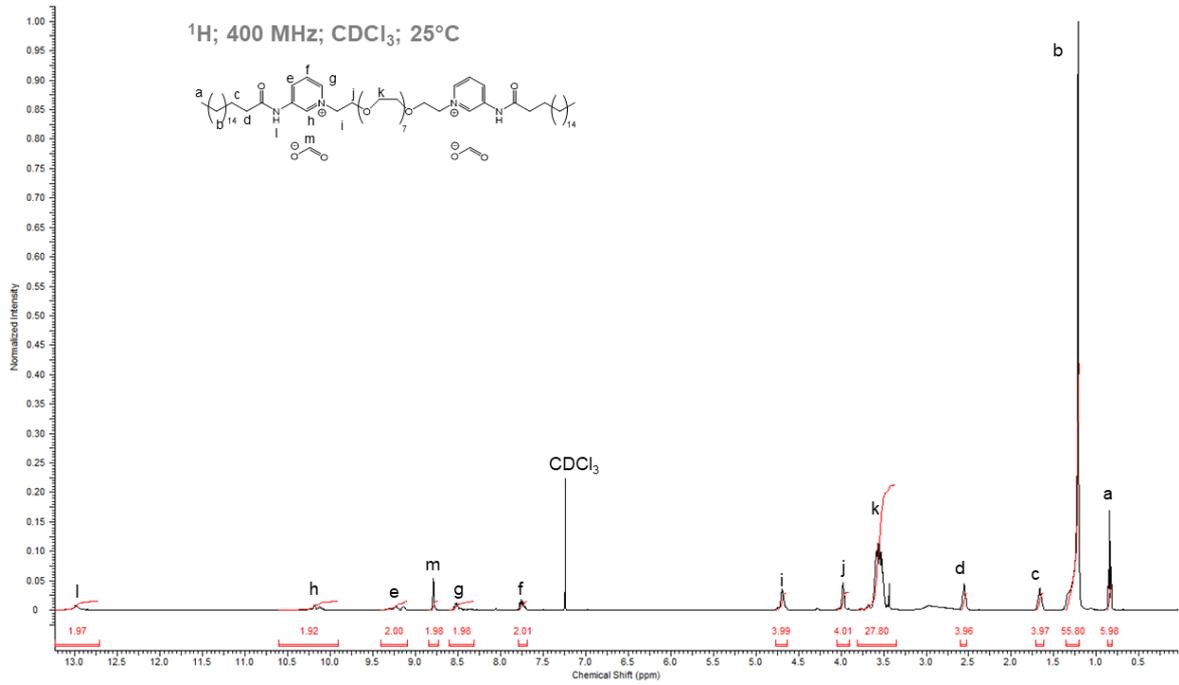


Abbildung 42: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_7 \text{HCOO}$.

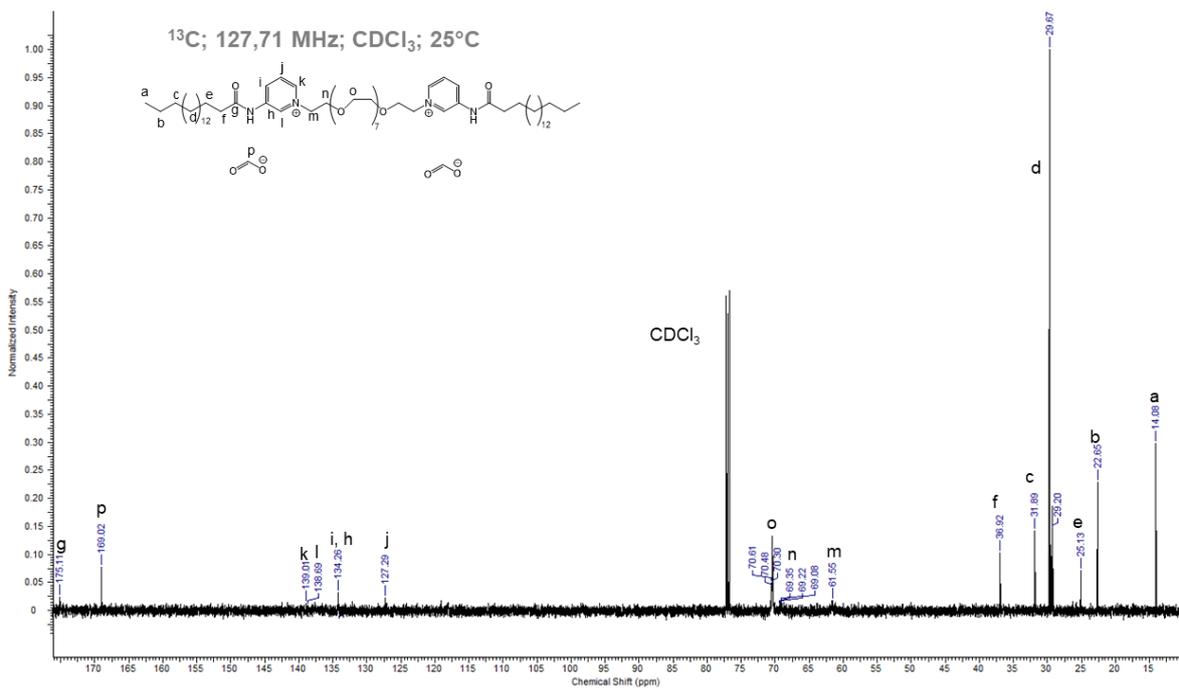


Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Py}_2\text{EO}_7 \text{HCOO}$.

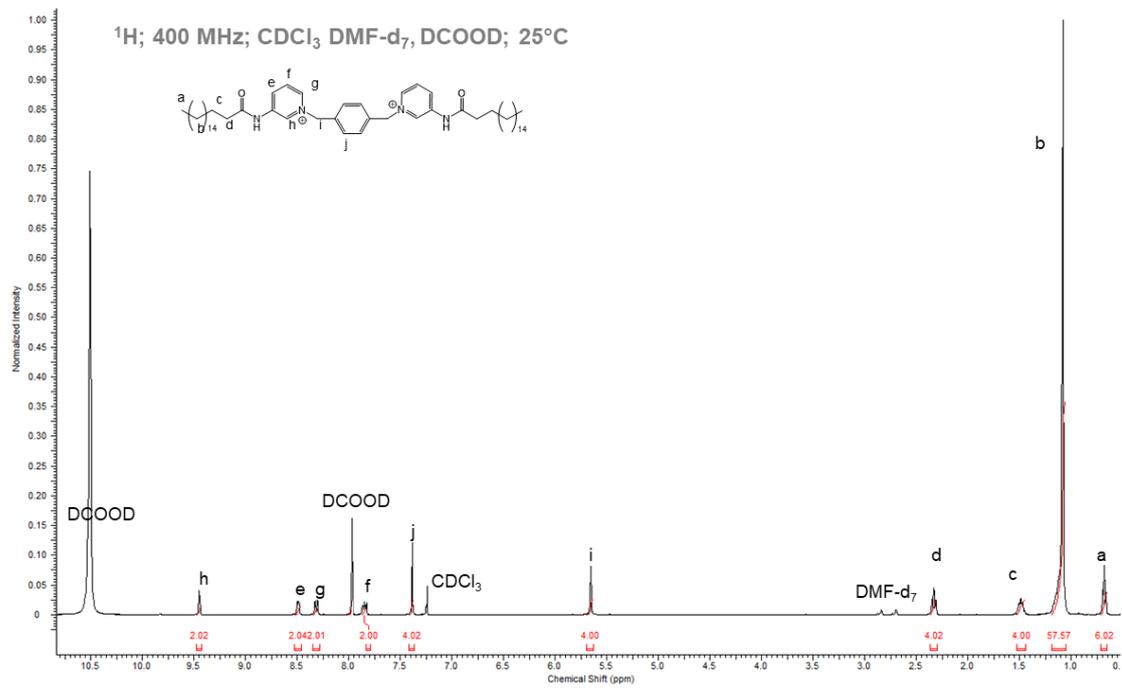


Abbildung 44: ¹H-NMR-Spektrum von Py₂Ar HCOO.

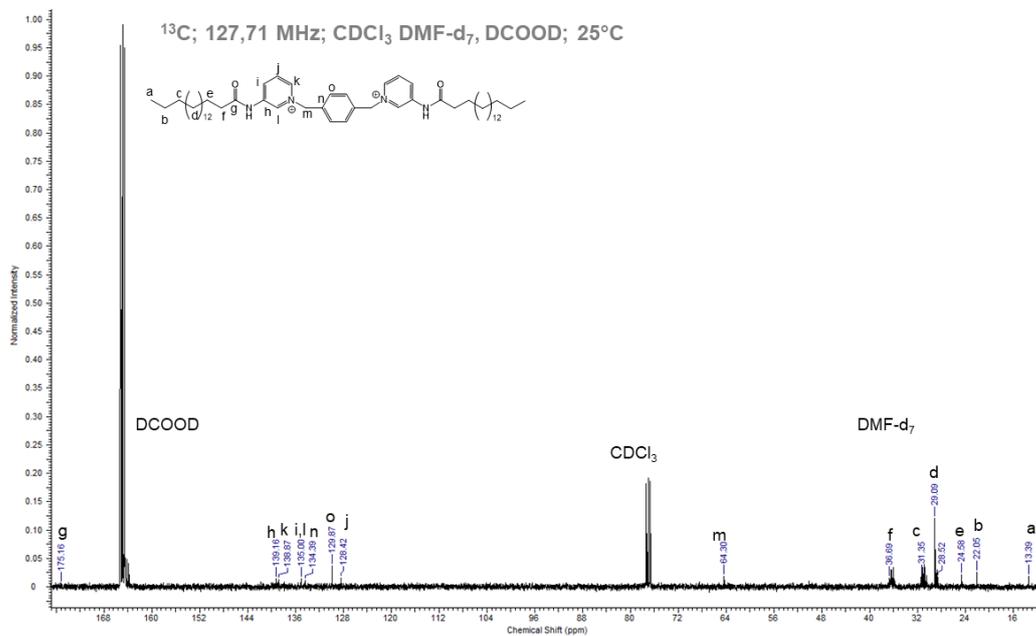


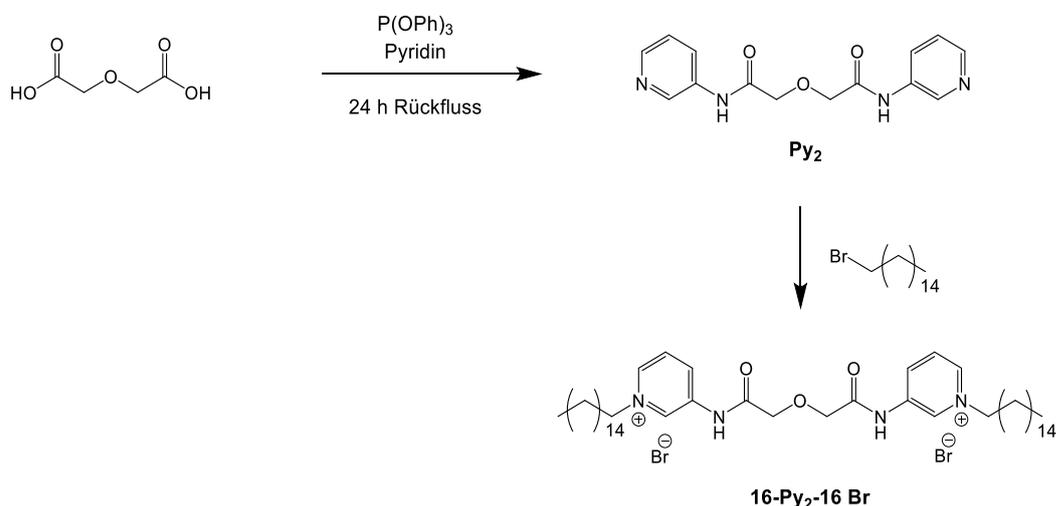
Abbildung 45: ¹³C-NMR-Spektrum von Py₂Ar HCOO.

2.3.5 Synthese von Carbonsäureamid Pyridinium-Geminitensiden von Typ 2 ausgehend von Dicarbonsäuren

Für alle weiteren Geminitenside wurde die Synthese nach Typ 2 durchgeführt. In diesem Fall mussten als Vorstufe die schwerlöslichen Dicarbonsäureamid- und Tricarbonsäureamid-Pyridine hergestellt werden.

Geminitenside basierend auf Diglycolsäure

Durch Umsetzung von Diglycolsäure mit β -Aminopyridin ließ sich das Geminitensid 16-Py₂-16 Br herstellen, welches strukturelle Ähnlichkeit zu Py₂EO₁ Br besitzt. Für die Synthese der Vorstufe wurden alle drei Varianten zur Herstellung der Amidbindung (Schema 6 bis 8) getestet, dabei konnte nur durch Umsetzung mit Triphenylphosphit in Anlehnung an Rajput und Biradha [184] das gewünschte Produkt (Py₂) hergestellt werden.



Schema 12: Herstellung von 16-Py₂-16 Br.

Es wurden 5 g Diglycolsäure in einem Zweihalskolben mit Magnetrührer und Rückflusskühler in 50 ml Pyridin gelöst, darauf wurden 7,01 g Aminopyridin und 23,1 g Triphenylphosphit hinzugegeben. Im Anschluss wurde das

Reaktionsgemisch drei Tage zum Rückfluss erhitzt. Das Rohprodukt der Vorstufe Py₂ wurde chromatographisch auf Kieselgel als Laufmittel aufgereinigt. Dabei wurde die Polarität schrittweise erhöht, um eine möglichst gute Stofftrennung zu erhalten. Zunächst wurde Ethylacetat eingesetzt, danach wurde schrittweise die mobile Phase durch *iso*-Propanol ersetzt und schließlich Methanol, um das Produkt vollständig zu eluieren. Anschließend wurde das Produkt in Ethylacetat umkristallisiert, wobei bei -20 °C nach etwa zwei Wochen Kristallisation einsetzte. Die Quaternisierungsreaktion erfolgte mit 1,2 Äquivalenten *N*-Hexadecylbromid in durch Erhitzen zum Rückfluss in *N,N*-Dimethylformamid über 8 Stunden. Der Reaktionsfortschritt wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt. Dabei wurde eine zweidimensionale Variante zur genaueren Ermittlung der Stoffe verwendet, da es auch hier zu einer sehr starken Wechselwirkung der Komponenten miteinander kam. Zunächst wurde eine 2:1 (v/v) Lösung Methanol / *N,N*-Dimethylformamid verwendet und nach Trocknung der Dünnschichtplatte und Drehung der Laufseite eine Mischung aus 64 Vol.% Methanol, 33 Vol.% *N,N*-Dimethylformamid und 3 Vol.% Ameisensäure. Nachdem durch Dünnschichtchromatographie kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr zu erkennen war wurde die Reaktion abgebrochen und das Rohprodukt chromatographisch aufgereinigt. Dieser Schritt wurde erschwert durch die Tatsache, dass das Kieselgel offenbar als Kristallisationskeim wirkte und sich bei Kontakt sofort ein Feststoff bildete, der von geringer Reinheit war. Die Fällung auf der Säule wurde dann verhindert, indem das Rohprodukt zunächst in 20 Vol.% *N,N*-Dimethylformamid, 3 Vol.% Ameisensäure und 77 Vol.% Methanol aufgetragen wurde. Daraufhin wurde eine 2:3 (v/v) Mischung von Methanol und *N,N*-Dimethylformamid verwendet, um eine Stofftrennung zu erreichen. Nachdem die erste Fraktion, die das Edukt enthielt, entfernt wurde, kam eine Mischung aus Methanol mit 5 Vol.% Ameisensäure zum Einsatz um mono und disubstituiertes Produkt zu trennen. Das monosubstituierte Produkt wurde als nächste Fraktion erhalten. Anschließend wurde die Säule mit Methanol eluiert, um *N,N*-Dimethylformamid vollständig zu entfernen.

Es wurde dann reine Ameisensäure verwendet, um das Produkt zu erhalten. Die beschriebene chromatographische Aufreinigung wurde mehrfach verbessert, jedoch zeigte sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, dass sich größere Mengen des monosubstituierten Produkts nicht vollständig entfernen ließen. Aufgrund des hohen Aufwands musste letztlich auf weitere Experimente verzichtet werden. Durch Integration und Bestimmung der Signalverhältnisse wurde ermittelt, dass sich das Produkt zu etwa gleichen Teilen aus Geminitensid und monosubstituiertem Produkt zusammensetzte (vgl. NMR-Spektrum).

Py₂:

2,2'-Oxybis(*N*-(pyridin-3-yl)acetamid)

$^1\text{H-NMR}$ (MeOD- d_4 25 °C 400MHz) δ = 4,36 (4 H); 7,43 (2 H); 8,17 (2 H); 8,29 (2 H); 8,82 (2 H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (MeOD- d_4 25 °C 100,64MHz) δ = 70,7; 124,0; 128,1; 135,3; 140,9; 144,3; 169,5

16-Py₂-16 Br:

3,3'-((2,2'-Oxybis(acetyl))bis(azanediyl))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , DCOOD, DMF- d_7 25 °C 500MHz) δ = 0,70-0,79; 1,07-1,31; 1,87-1,97; 4,32-4,36; 4,47-4,33; 7,85-7,92; 8,41-8,48; 8,86-8,98; 9,49-9,53; 9,57-9,62

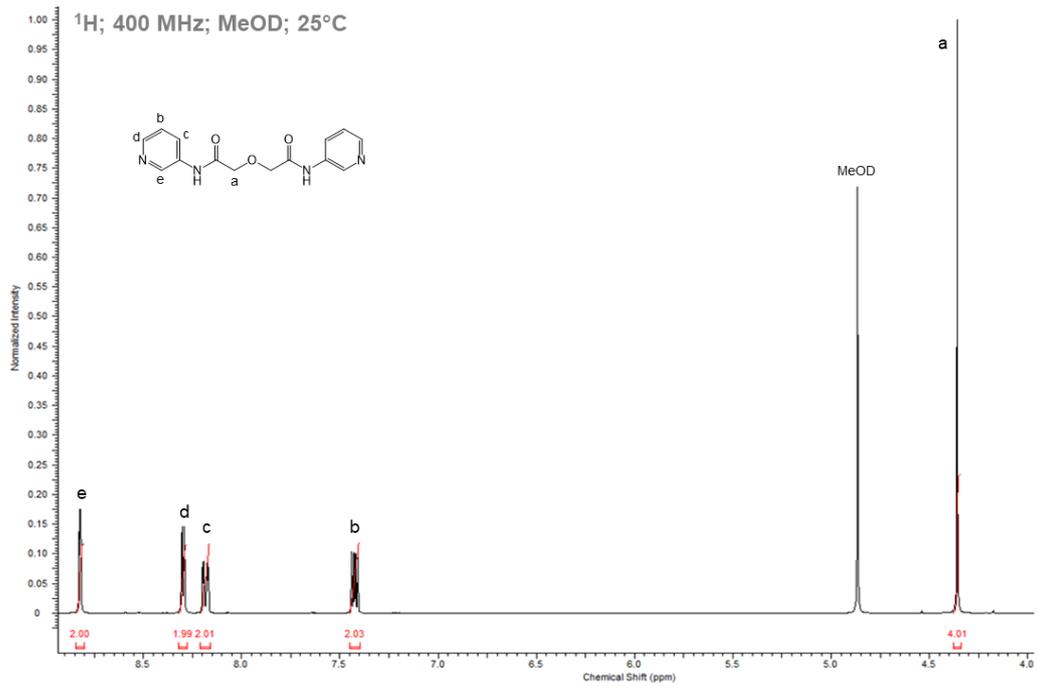


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektrum von Py₂.

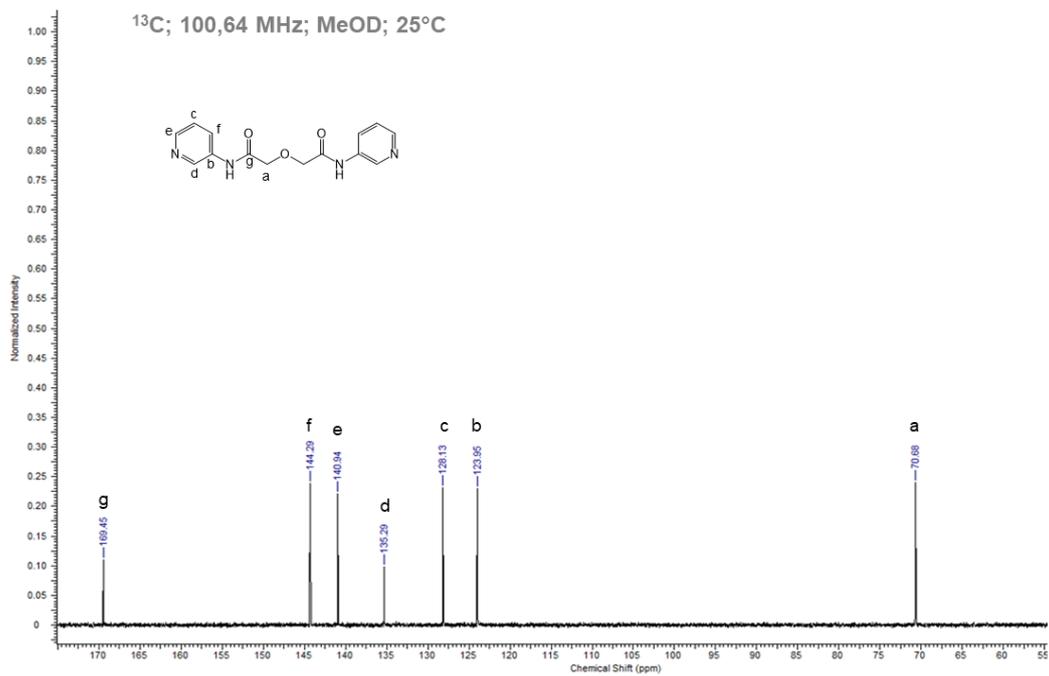


Abbildung 47: ^{13}C -NMR-Spektrum von Py₂.

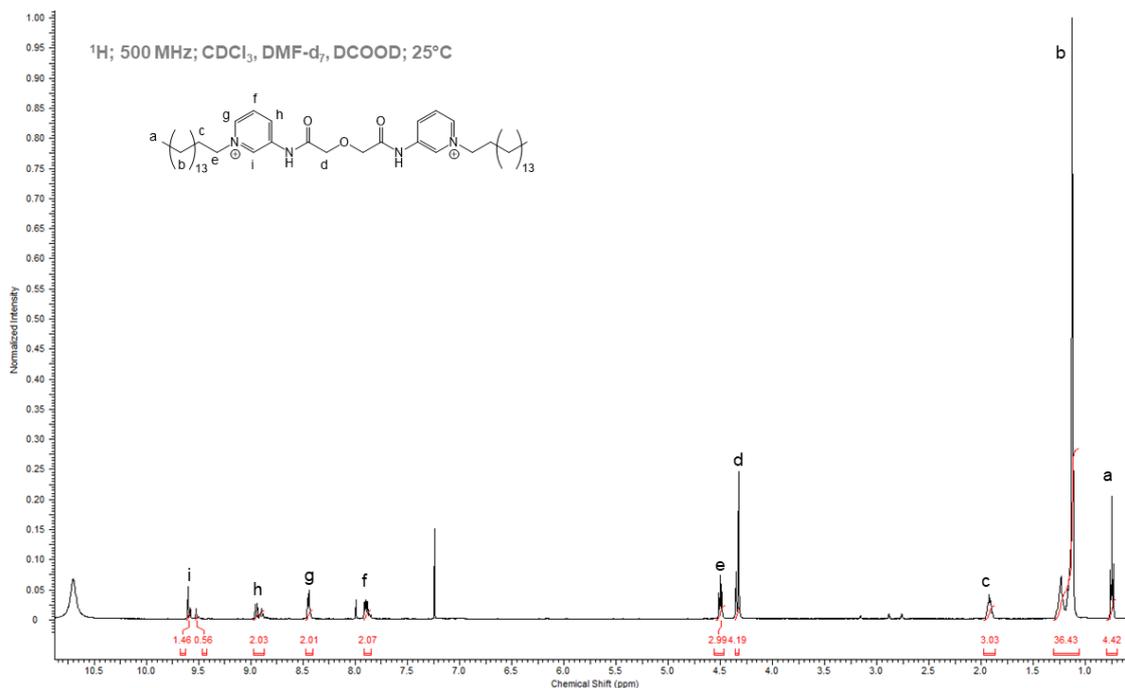
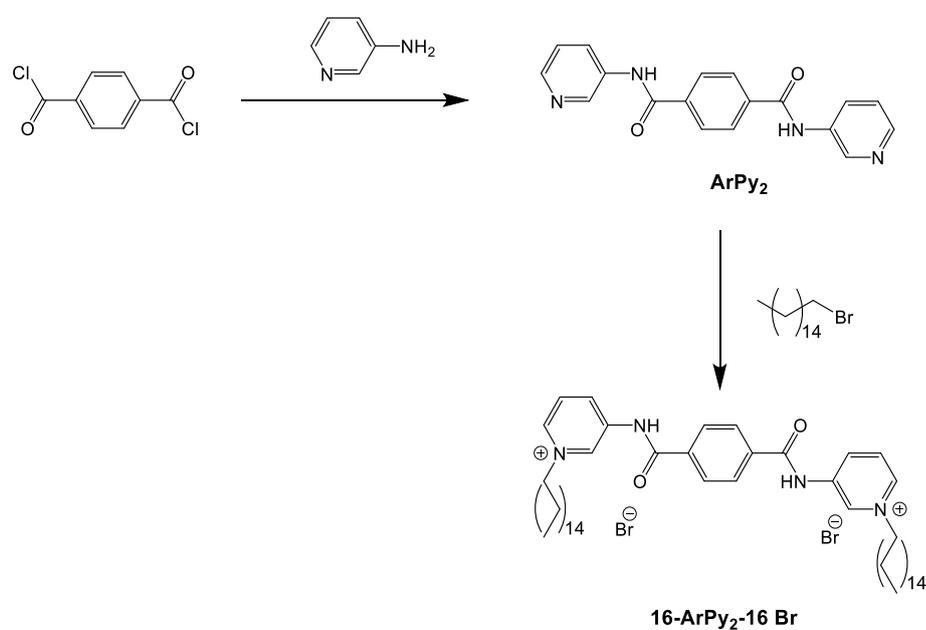


Abbildung 48: ¹H-NMR-Spektrum von einem Gemisch von 16-Py₂-16 Br und monosubstituiertem Nebenprodukt.

Geminitenside basierend auf Terephthalsäure

Zur weiteren Untersuchung von Geminitensiden mit starren verbrückenden Einheiten wurde das in Schema 13 dargestellte Geminitensid 16-ArPy₂-16 Br hergestellt. Die Synthese der Vorstufe nach Ghosh et al. [185], verlief erfolglos, stattdessen wurde eine *Einhorn*-Variante der *Schotten-Baumann*-Synthese verwendet, die das Produkt in hoher Reinheit lieferte. Dabei wurde unter Argon β -Aminopyridin in Pyridin gelöst und anschließend Tetrahydrofuran zugegeben. Die Lösung wurde auf -95 °C gekühlt und das Säurechlorid wurde langsam durch eine Spritze zugegeben. Das sehr schwer lösliche Produkt wurde mit *iso*-Propanol und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die Quaternisierungsreaktion wurde durch Erhitzen in *N,N*-Dimethylformamid bei 70 °C über sechs Tage erreicht. Das Produkt wurde etwa siebenmal in Methanol unter Erwärmen im Ultraschallbad behandelt und der Feststoff abfiltriert. Der sehr schwer lösliche Stoff wurde in großen Mengen Methanol bei -26 °C umkristallisiert, um das Bromid zu erhalten. In höheren Konzentrationen ließ sich der Stoff

leichter durch Zugabe von Ameisensäure umkristallisieren, was jedoch einen partiellen Ionenaustausch mit sich führte. Im Anschluss konnte dann der vollständige Ionenaustausch durch Anwendung des Ionentauschers vervollständigt werden. Sowohl das Bromid als auch das Formiat zeichneten sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit aus.



Schema 13: Herstellung von 16-ArPy₂-16 Br.

16-ArPy₂-16 HCOO:

3,3'-(Terephthaloylbis(azanediy))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)

¹H-NMR (CDCl₃, MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz) δ = 0,78-0,83 (6 H); 1,17-1,35 (54 H); 1,96-2,04 (4 H); 4,54-4,61 (4 H); 7,95-7,99 (2 H); 8,47-8,51 (4 H); 8,97-9,02 (2 H); 9,77(br) (2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃, MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 100,64MHz) δ = 13,94; 22,52; 25,95-31,67; 77,20; 128,64; 135,24; 135,74; 136,01; 138,42; 140,09; 164,66; 166,57

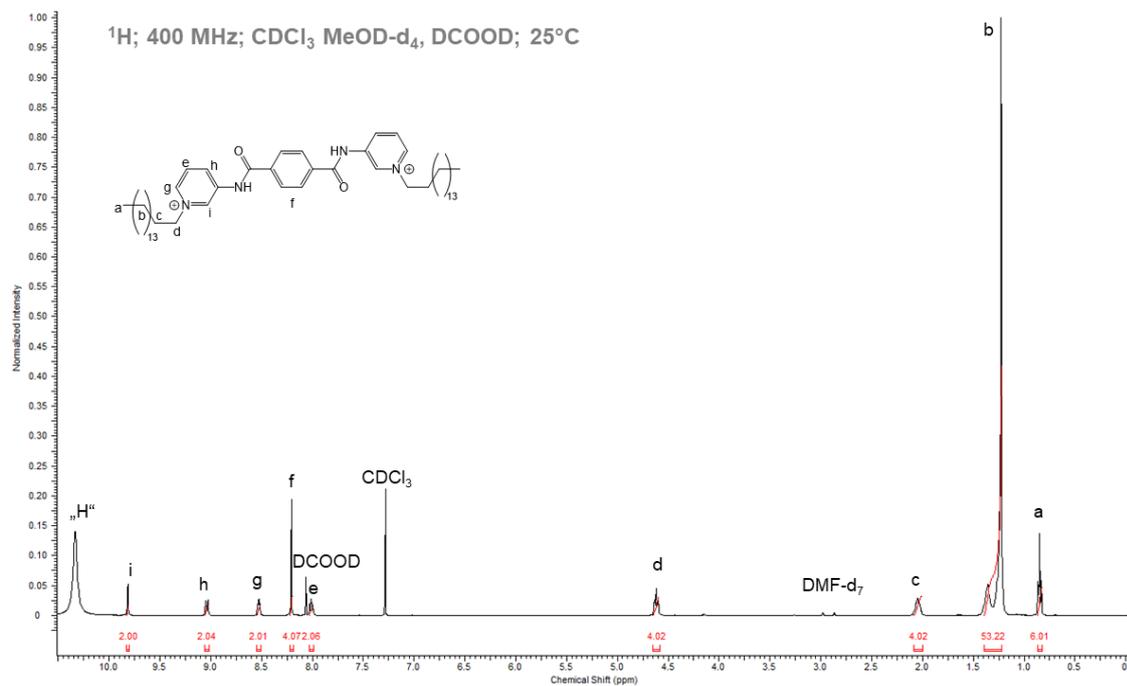


Abbildung 49: ^1H -NMR-Spektrum von 16-ArPy₂-16 Br.

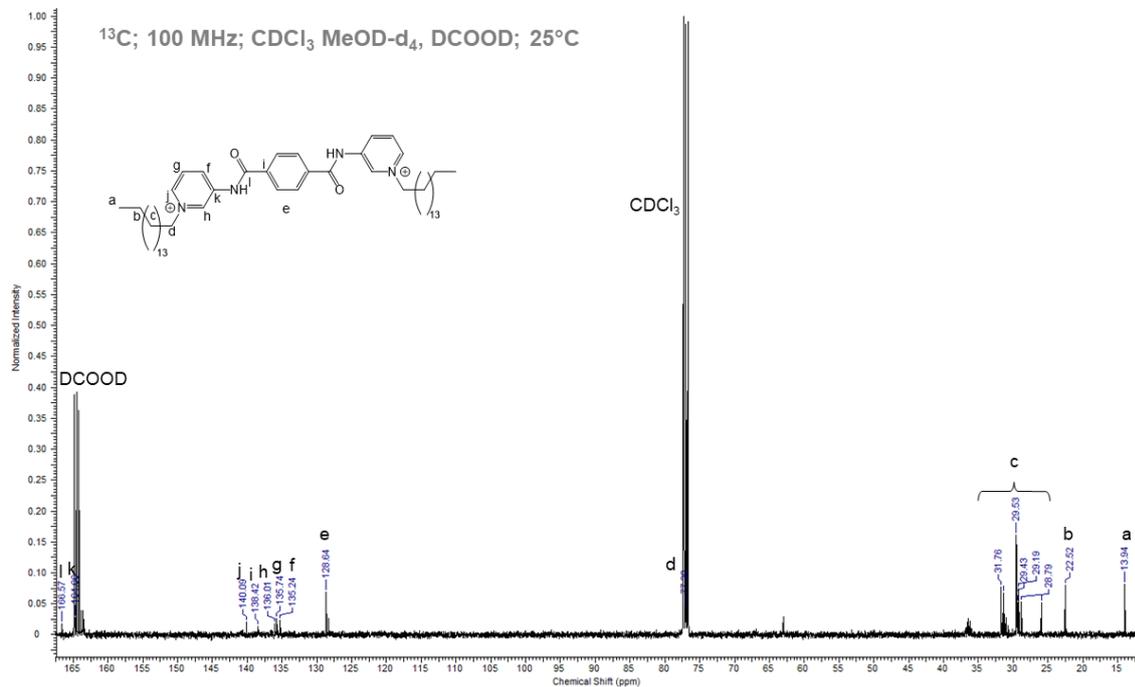


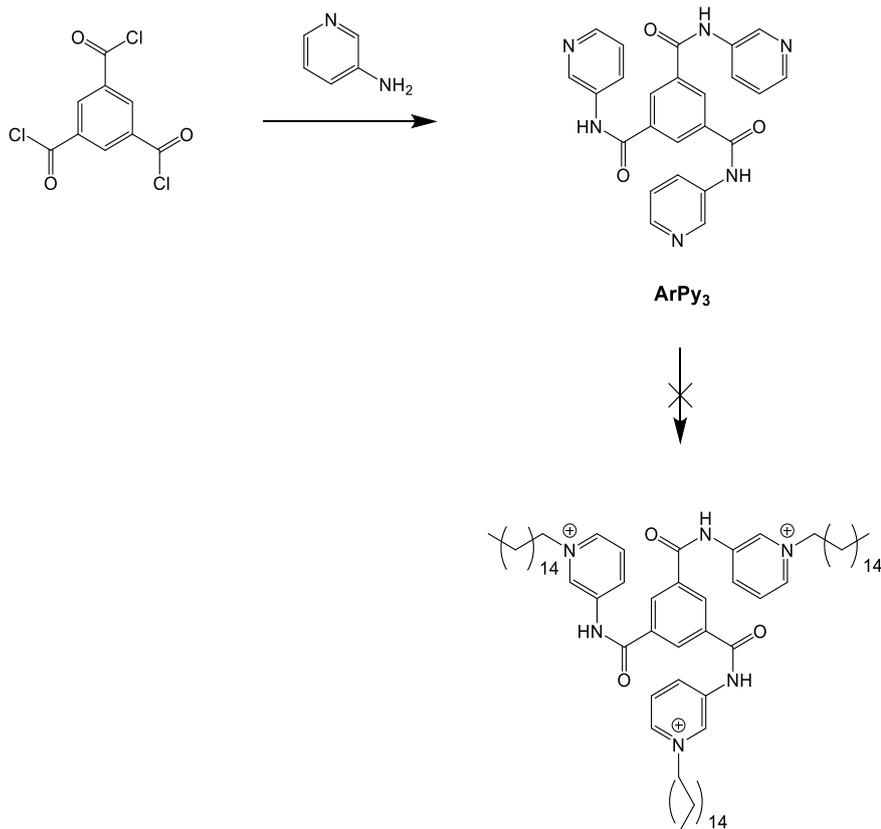
Abbildung 50: ^{13}C -NMR-Spektrum von 16-ArPy₂-16 Br.

Versuche zur Darstellung trimerer Tenside basierend auf Trimesinsäure

Neben der Herstellung von klassischen Geminitensiden wurden auch Versuche zur Herstellung von trimeren Tensiden durchgeführt. Die Synthesen dieser Verbindungen erwiesen sich jedoch als äußerst schwierig.

Weiterhin bedeutet die Herstellung dreifacher kationischer Ladungen, die eng beieinander liegen, zudem auch einen beträchtlichen Beitrag an elektrostatischer Abstoßung, die überwunden werden muss. Es ließ sich aufgrund der großen Hindernisse in der Analytik zudem nicht klären, inwieweit eine partielle Substitution erfolgreich war.

Die Quaternisierungsreaktion wurde unter Variation von Lösungsmittel und Dauer beim Erhitzen zum Rückfluss durchgeführt. Analytische Messungen hierzu lieferten keine positiven Ergebnisse, sodass auf weitere Versuche verzichtet werden musste. Die Vorstufe ArPy_3 hingegen zeigte interessante Eigenschaften: Beim Lösen in Ameisensäure konnte Gelierung beobachtet werden. Allerdings zeigte sich eine nur begrenzte Reproduzierbarkeit der Gelierung, in vielen Fällen fiel ArPy_3 in Ameisensäure nach kurzer Zeit aus. Die Gründe für dieses Verhalten konnten nicht geklärt werden, daher musste auch hier auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden.



Schema 14: Beispielhafte Darstellung der geplanten Synthese eines trimeren Tensids von Typ 2.

Aufgrund der Schwierigkeiten wurde auf weitere Versuche zur Herstellung von höherwertigen Tensiden verzichtet.

Py₃:

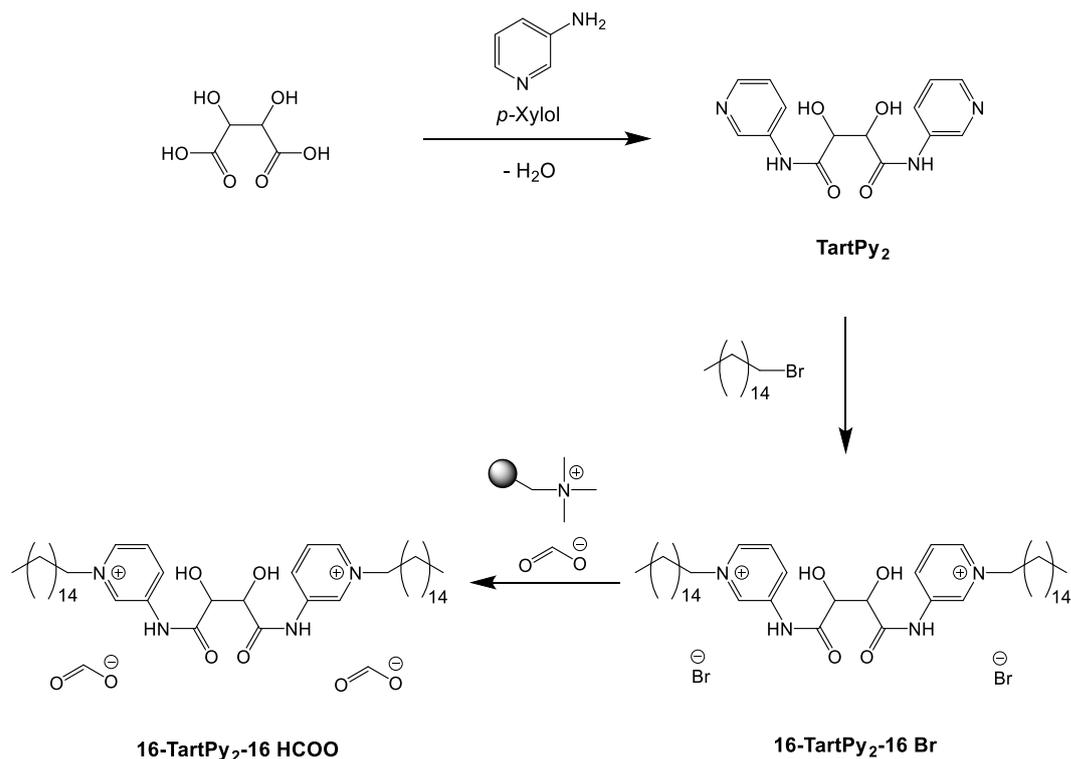
*N*¹,*N*³,*N*⁵-Tripyridin-3-yl)benzene-1,3,5-tricarboxamid

¹H-NMR (D₂O 25 °C 400MHz) δ = 7,98 (3 H); 8,51 (3 H); 8,72 (3 H); 8,79 (3 H); 9,51 (3 H)

¹³C-NMR (D₂O 25 °C 100,64MHz) δ = 127,08; 130,56; 132,24; 133,14; 136,29; 136,76; 137,45; 165,13

Chirale und pseudo-chirale Geminitenside basierend auf Weinsäure

Chirale Verbindungen, basierend auf Weinsäure, bieten aus synthetischer Sicht die Möglichkeit, chirale Zentren durch den kostengünstigen Rohstoff *L*-Weinsäure herzustellen; gleichwohl besteht die Möglichkeit die chirale mit der *meso*-Form zu vergleichen.



Schema 15: Darstellung von TartPy₂ und 16-TartPy₂-16 X; es wurde sowohl die *L*-Form als auch die *meso*-Form von Weinsäure eingesetzt.

Darstellung von TartPy₂ und 16- TartPy₂-16 X

2 g Weinsäure wurden in der kleinstmöglichen Menge *N,N*-Dimethylformamid gelöst und 2,5 Äquivalenten β-Aminopyridin (3,13 g) wurden mit 500 ml *p*-Xylol zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann mit einem Wasserabscheider für drei bis vier Stunden zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde anhand der sich abscheidenden Wassermenge verfolgt. Nachdem die Reaktion abgeklungen war, wurde die Lösung auf

Raumtemperatur herabgekühlt und es wurde Ethylacetat zugegeben. Anschließend wurde das Produkt abfiltriert und der Filtrerrückstand in Methanol im Ultraschallbad behandelt. Dieser Vorgang wurde etwa achtmal wiederholt. Die Reinheit des Produkts wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt, benutzt wurde *iso*-Propanol als Laufmittel. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von Das und Dastidar überein [186]. Ausbeute: 64 % d. Th.

2,9 g *n*-Hexadecylbromid und 2,4 g TartPy₂ wurden in 250 ml *N,N*-Dimethylformamid gelöst und bei 110 °C fünf Tage lang gerührt. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und Ethylacetat wurde zugegeben. Der Filtrerrückstand wurde ebenso im Ultraschallbad in Ethylacetat bei 50 °C für 30 Minuten behandelt und abschließend abfiltriert. Dieser Vorgang wurde viermal in Ethylacetat wiederholt und anschließend siebenmal in Methanol. Ausbeute: 39 % d. Th.

Der Ionenaustausch mit stark basischem Ionentauscher zur Darstellung des Formiats wurde analog zu den bereits genannten Schritten ausgeführt. Ausbeute: 32 % d. Th.

Es wurde der spezifische Drehwert von der chiralen Form von 16-TartPy₂-16 HCOO in Methanol ermittelt, wodurch bewiesen werden konnte, dass die Chiralität die eher harschen Bedingungen der Reaktion überdauert.

$$[\alpha]_D^{20} = +80,56^\circ \text{ ml}/\text{dm} \cdot \text{g MeOH} (\beta = 30 \text{ mg/ml})$$

16-TartPy₂-16 HCOO:

3,3'-((2,3-Dihydroxysuccinyl)bis(azanediyl))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)dimethanoat

¹H NMR (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 500 MHz) δ = 0,82 (t, 6 H); 1,18 (52 H); 1,93 (4 H); 4,56 (4 H); 4,89 (2 H); 7,86 (2 H); 8,66 (2 H); 8,75 (2 H); 9,52 (2 H)

¹³C NMR (MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 100 MHz) δ = 14,58; 23,79; 27,20; 30,16; 30,84; 32,53; 33,12; 63,87; 74,81; 129,57; 136,39; 136,76; 140,50; 140,83; 173,92

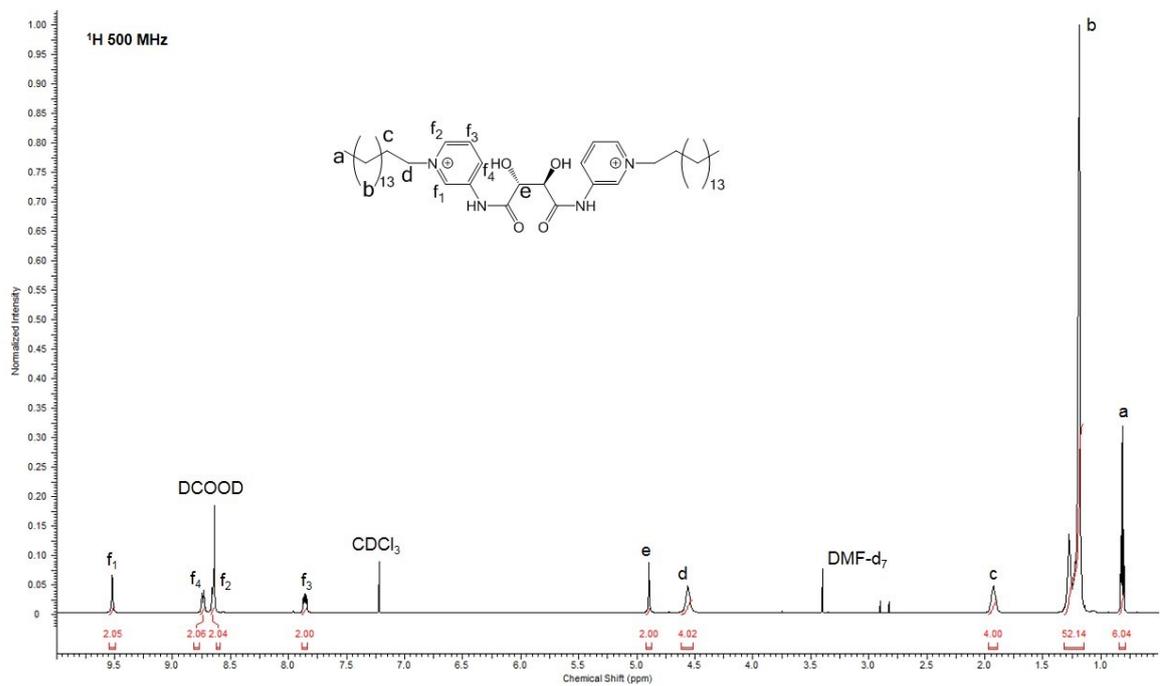


Abbildung 53: ¹H-NMR-Spektrum von 16-TartPy₂-16 HCOO (chirale Form).

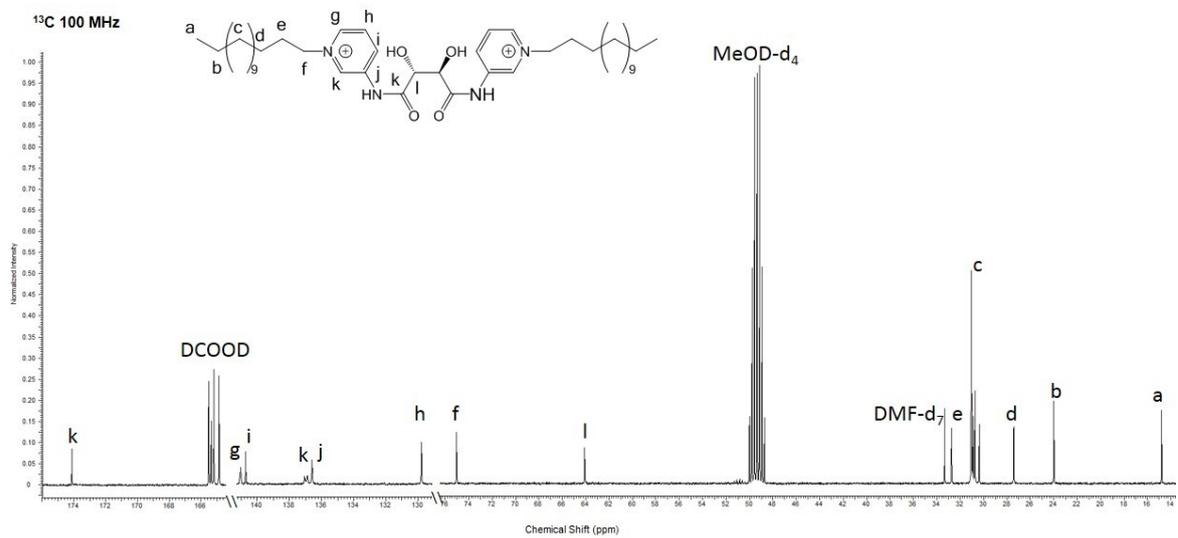


Abbildung 54: ¹³C-NMR-Spektrum von 16-TartPy₂-16 HCOO (chirale Form).

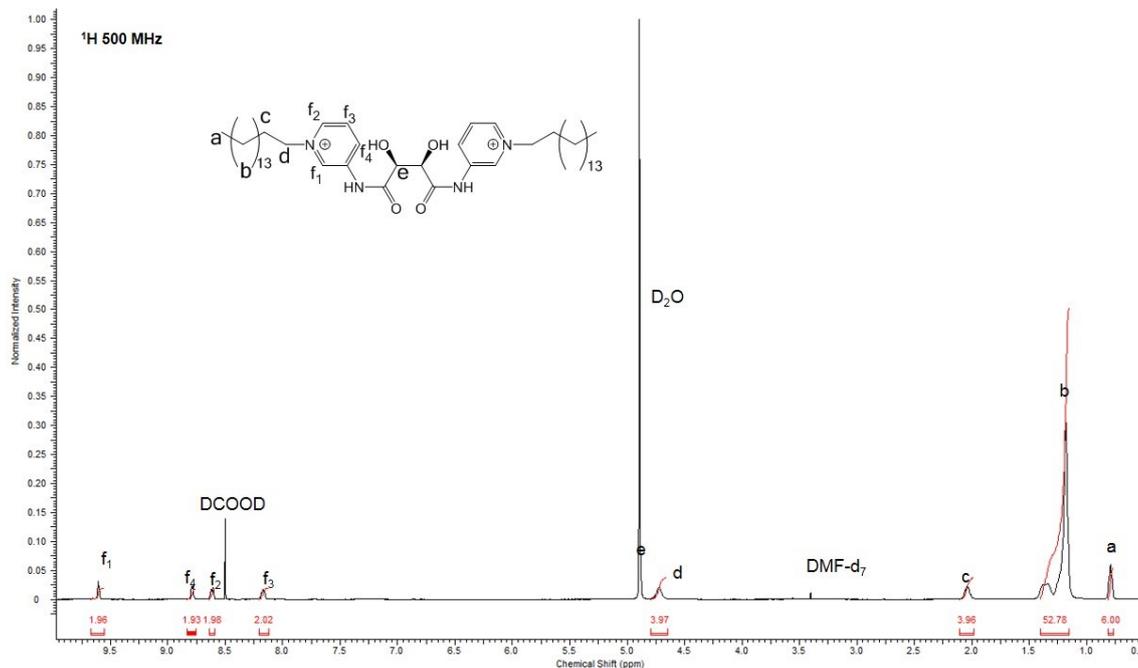
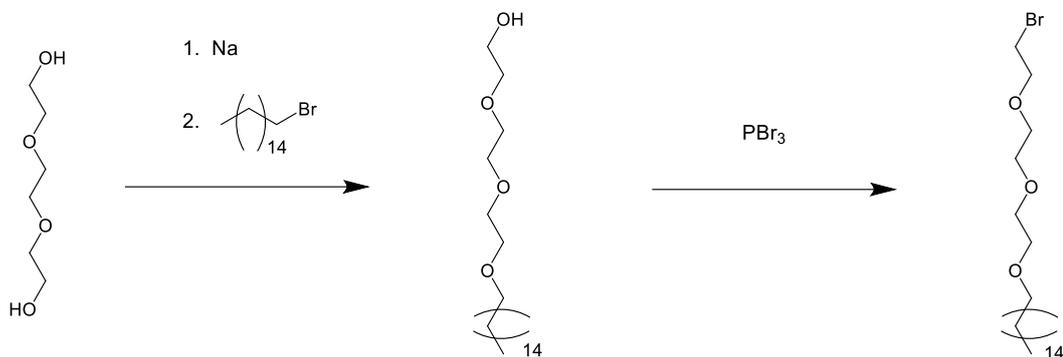


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrum von 16-TartPy₂-16 HCOO (*meso*-Form).

Darstellung von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16

Um weitere Einflüsse der Kopfgruppenmodifikation und ihren Einfluss auf das Aggregationsverhalten zu untersuchen wurde die Umgebung der Kopfgruppe durch das Vorhandensein von Ethergruppen modifiziert. Dadurch wurde zudem die Flexibilität, mit der sich die Alkylgruppen orientieren können, erhöht.



Schema 16: Herstellung von 1-(2-(2-(2-Bromethoxy)ethoxy)ethoxy)hexadecan.

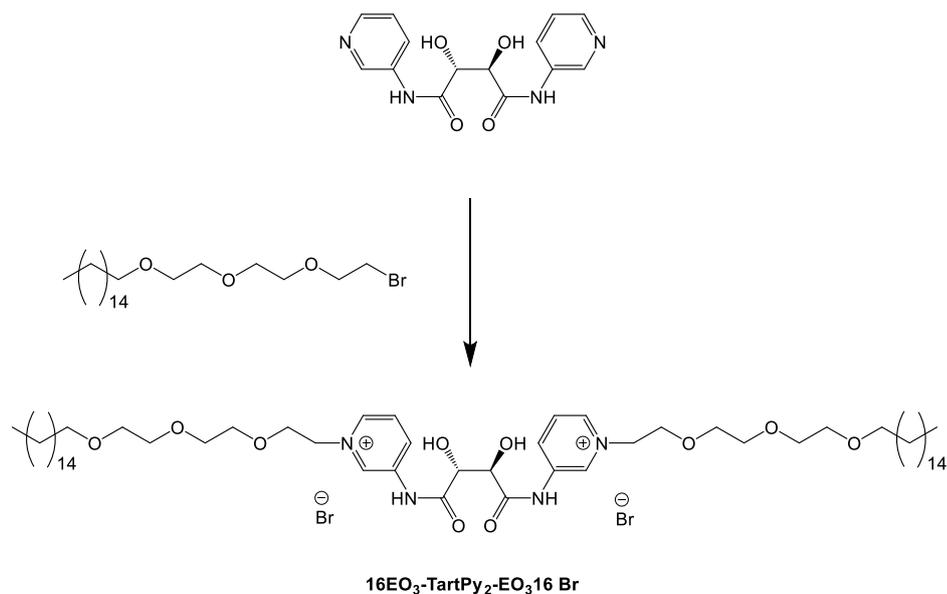
Die Herstellung der ethoxilierten Alkylgruppe wurde in Anlehnung an Wrigley et al. [187] durchgeführt. Triethylenglycol wurde für 4 Wochen über

Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend wurden 40 ml Triethylenglycol in trockenem Tetrahydrofuran einem Zweihalskolben unter Argon mit einem Magnetrührer gelöst; im Argon-Gegenstrom wurden 5 g Natrium zugegeben. Die Lösung wurde für drei Tage gerührt, bis sich das Natrium vollständig gelöst hatte. Anschließend wurden 66 g *n*-Hexadecylbromid im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die Reaktion wurde für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert, Kopftemperatur beim Übergang: 270 °C. Im Anschluss wurde das Produkt mit 1,2 Äquivalenten Phosphortribromid umgesetzt, um das Bromid zu erhalten.

Ausbeute: 65 % d. Th.

Darstellung von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16

TartPy₂ wurde mit 1,2 Äquivalenten *1-(2-(2-(2-Bromethoxy)ethoxy)ethoxy)hexadecan* in *N,N*-Dimethylformamid bei 100 °C über zehn Tage gerührt. Das Rohprodukt ist ein unlöslicher Feststoff. Versuche zur chromatographischen Trennung blieben erfolglos, es ergaben sich sehr starke Effekte, bei denen der *R_F*-Wert durch die Zusammensetzung der Probe deutlich variierte. Schließlich wurde entdeckt, dass sich das Geminensid in reiner Form durch wiederholtes Umkristallisieren in *N,N*-Dimethylformamid herstellen ließ. Im Anschluss wurde das Tensid mit Ethylacetat gewaschen. Das Tensid war schließlich das Einzige der amidgebundenen Geminenside, welches als Bromid wasserlöslich war. Durch Zugabe von TartPy₂ wurde die Stoffmischung wieder wasserunlöslich. Die Ausbeute der nicht weiter optimierten Synthese betrug nur 4 % d. Th., sodass auf eine vollständige Charakterisierung der grenzflächenaktiven Eigenschaften verzichtet werden musste.



Schema 17: Darstellung von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br.

16EO₃-TartPy₂-EO₃16:

3,3'-(((2*R*,3*R*)-2,3-Dihydroxysuccinyl)bis(azanediyl))bis(1-(2-(2-(2-(hexadecyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)pyridin-1-ium)dibromid

¹H-NMR (MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz) δ = 0,87-0,91 (6 H); 1,26-1,33 (54 H); 1,50-1,59 (4 H); 3,42-3,48 (4 H); 3,55-3,86 (16 H); 3,98-4,06 (4 H); 4,84-7,88 (4 H); 8,06-8,11 (2 H); 8,71-8,81 (4 H); 9,59-9,86 (2 H)

¹³C-NMR (MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 100.64MHz) δ = 14,61; 23,83; 27,30; 30,57; 30,81; 63,49; 70,39; 71,19; 71,49; 71,54; 71,61; 71,77; 72,58; 129,23; 136,63; 137,50; 140,21; 141,63; 173,85

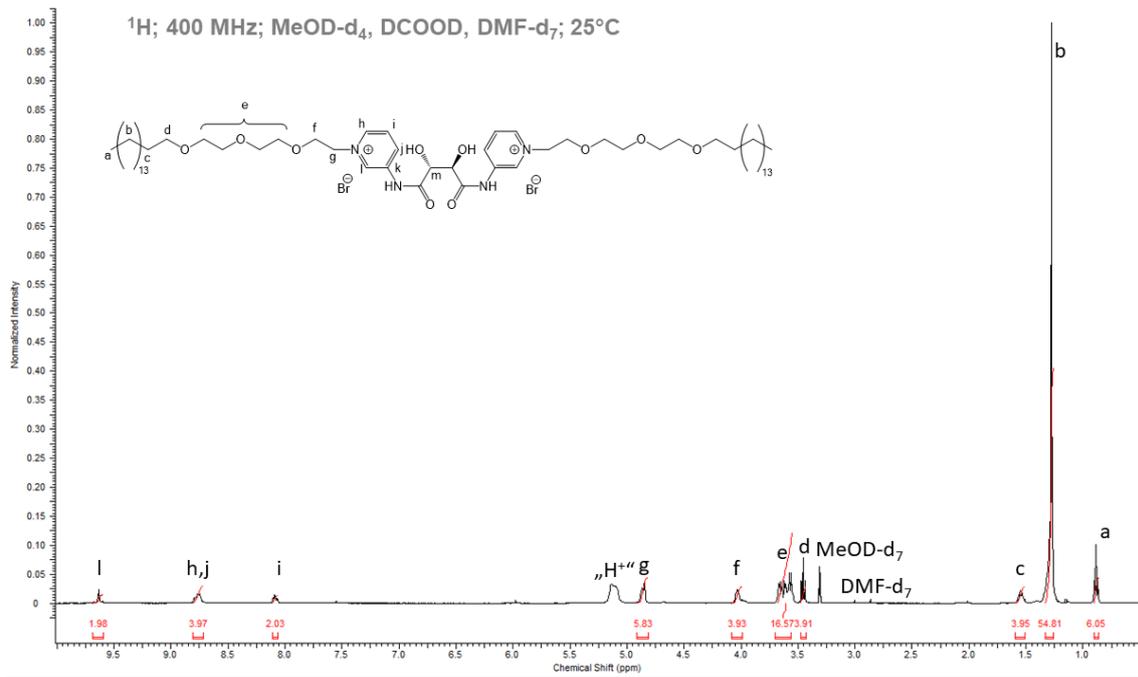


Abbildung 56: ¹H-NMR-Spektrum von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br.

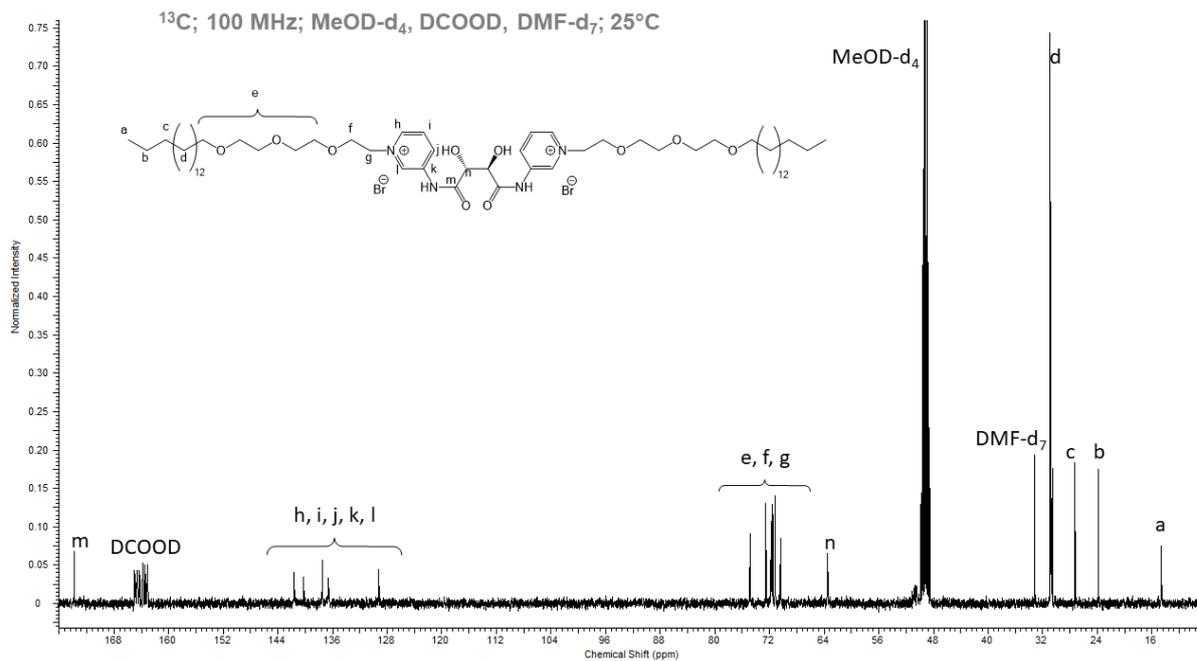


Abbildung 57: ¹³C-NMR-Spektrum von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br.

2.3.6 Charakterisierung und Diskussion

Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften neuartiger amidfunktionalisierter Pyridine: Unlösliche Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche

Ein klarer Hinweis auf die völlige Unlöslichkeit eines Stoffs in Wasser ist die Fähigkeit, stabile monomolekulare Filme an der Wasseroberfläche auszubilden. Es konnte gezeigt werden, dass die aus dimeren und trimeren Säuren hergestellten Pyridinderivate unlösliche, monomolekulare Filme an der Wasser-Luft-Grenzfläche ausbilden, obwohl keine Alkylketten vorhanden sind, die für stabilisierende Effekte an der Grenzfläche sorgen. Dies ist umso bemerkenswerter bei Betrachtung der Struktur der Stoffe, die über viele Wasserstoffbrückenakzeptoren und -donoren verfügen, die mit dem Umgebungswasser leicht interagieren sollten. Dabei ist Pyridin in jedem Verhältnis mit Wasser löslich, β -Aminopyridin sogar stark hygroskopisch. Die gebildeten Filme sind labil gegen laterale Krafteinwirkungen und neigen bei höheren Kompressionsraten sowie bei höheren Filmdrücken zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen.

Die Stammlösungen, die zur Herstellung der Filme auf der Wasseroberfläche aufgespreitet wurden, wurden durch Lösen der Einwaage in geringen Mengen Methanol und anschließendes Auffüllen mit Chloroform hergestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurden geringe Konzentrationen von 0,1 g/l verwendet, sodass das Spreitungsverhalten der Stoffe nicht beachtet werden musste.

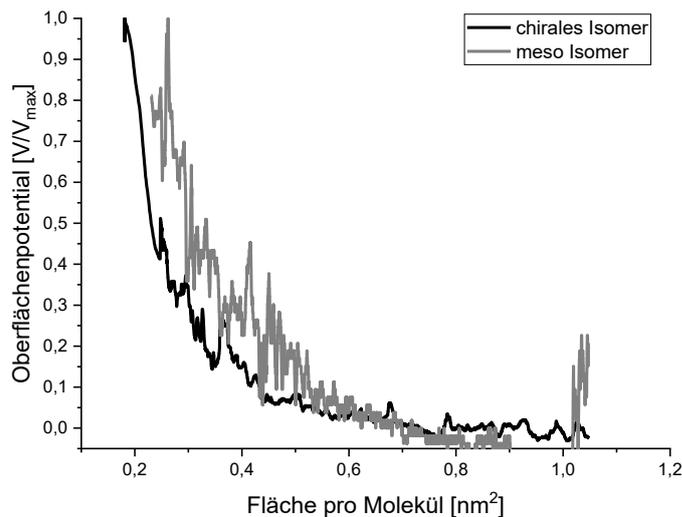


Abbildung 58: Messung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit der Fläche pro Molekül für die chirale und achirale Isomer von TartPy₂. Es lässt sich ein starker Anstieg des Oberflächenpotentials mit Verringerung der Fläche erkennen, der dem für eine Isotherme typischen Verlauf ausweist. Kompressionsrate: 5 cm²/min.

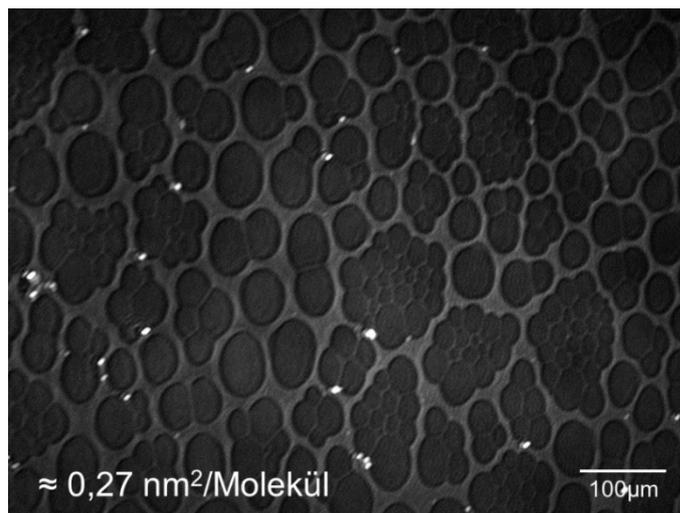


Abbildung 59 Brewster-Winkel-Mikroskopie und Oberflächenpotentiale dünner Filme von der chiralen Form von TartPy₂. Kompressionsrate: 5 cm²/min.

Wie Abbildung 59 und 60 zeigt, bilden alle dargestellten Stoffe zweidimensionale Schaumstrukturen aus, die auf das Vorhandensein zweier Phasen hindeuten und flüssiganaloges Verhalten einer der Phasen voraussetzen. Sowohl die chirale als auch die *meso*-Form von TartPy₂ zeigen die Ausbildung von Filmen, obwohl durch das Vorhandensein von Hydroxygruppen die Löslichkeit stark erhöht werden sollte. Nicht verwunderlich ist daher, dass auch Ar Py₂ derartige Strukturen an der

Oberfläche ausbildet. Das aus Trimesinsäure hergestellte ArPy_3 zeigt auch die Ausbildung von Schaumstrukturen, jedoch bilden sich auch bei niedrigen Kompressionsraten schnell dreidimensionale Aggregate, die in Abbildung 60 als helle Punkte zu erkennen sind, was ebenso bei Py_2 der Fall ist.

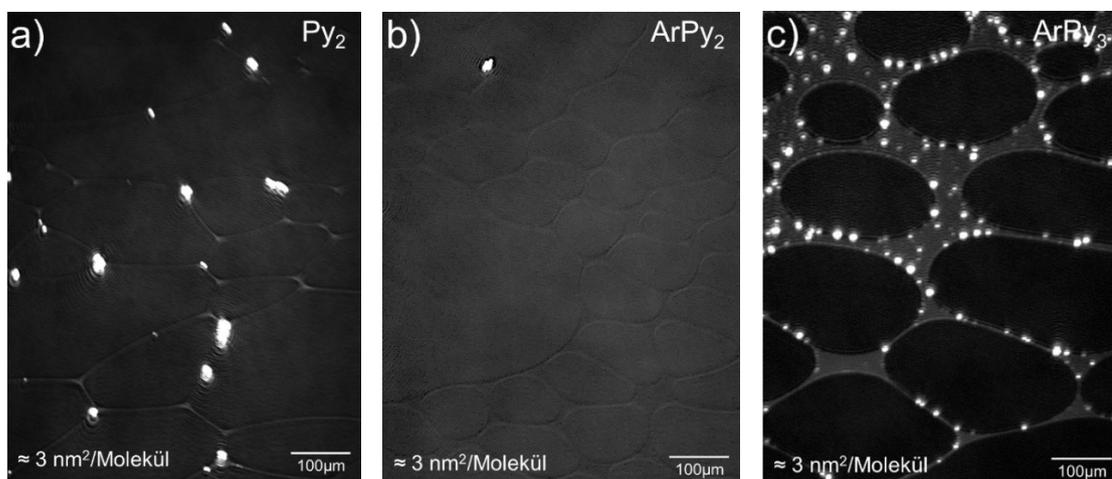


Abbildung 60: Die verschiedenen Monofilme der Pyridinamide. Es lassen sich schaumanaloge Texturen erkennen.

Die Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet sollten durch weitere Untersuchungen verifiziert werden. Es ist anzumerken, dass nicht mit absoluter Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die gefundenen Filme mit einer sehr verdünnten Lösung im Gleichgewicht stehen, was als analoge Gibbs-Filme zu verstehen wäre, oder ob es sich tatsächlich um absolut unlösliche Filme, d.h. analoge Langmuir-Filme handelt. Für die weiteren Ergebnisse dieser Arbeit ist jedoch die demonstrierte Unlöslichkeit der Substanzen in Wasser von Bedeutung, die auch bei den Halogeniden der Verbindungen nach Quaternisierung festgestellt wurde.

Sowohl die Eigenschaften der Stoffe, die sich bei den präparativen Arbeiten feststellen ließen, wie die Abhängigkeit der R_F -Werte von der Zusammensetzung, als auch die an der Wasser-Luft-Grenzfläche erhaltenen Daten dünner Filme deuten auf die sehr starken Adhäsionskräfte der Stoffe hin, die sich vermutlich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerken ergeben und die freie Hydratationsenthalpie der Stoffe muss aufgrund der Fähigkeit zur

Ausbildung von monomolekularen Filmen positiv sein. Derartige Effekte fließen auch in die Eigenschaften der aus den Verbindungen erhaltenen Geminitside ein.

Untersuchung des Einflusses chiraler Zentren auf das Aggregationsverhalten amidgebundener kationischer Geminitside

Die Beeinflussung des Aggregationsverhaltens von ionischen Geminitsiden durch das Vorhandensein starker Wasserstoffbrückenbindungsdonoren und -akzeptoren in Verbindung mit chiralen Zentren stellt einen interessanten Forschungsgegenstand dar, da die hergestellten Geminitside gewisse Ähnlichkeit mit strukturellen Elementen biologischer Systeme aufweisen [80] [188], die in diesen Systemen kombiniert werden.

Die untersuchten 16-TartPy₂-16 X Geminitside können als künstliche Modellsysteme verstanden werden, um den Einfluss der Chiralität zu untersuchen, indem die chirale Form mit der *meso*-Form verglichen wird. Die Möglichkeit, die sich durch die Struktur des Tensids eröffnet, chirale und pseudo-chirale Formen vergleichen zu können, ist von Vorteil, weil anders als beim Vergleich von chiraler Form und einem racemischen Gemisch kein Zweikomponentensystem vorhanden ist. Im Rahmen dieses Kapitels wurde der Einfluss der Chiralität auf Langmuir-Filme und das Aggregationsverhalten in wässrigen Medien untersucht. Das Fließverhalten konzentrierter Lösungen wurde durch rheologische Messungen untersucht und die Eigenschaften langer wurmartiger Mizellen wurden in Abhängigkeit der Stereochemie erforscht.

Langmuir-Filme von 16-TartPy₂-16 Br

Während die durch Ionenaustausch hergestellten Formiate hervorragende Löslichkeit in Wasser besitzen, ließen sich durch die Bromide stabile Langmuir-Filme herstellen. Der Verlauf der π -A-Isothermen und des Oberflächenpotentials der chiralen und der *meso*-Form unterscheidete sich nicht wesentlich voneinander. Beide Isothermen zeigten den für ionische Geminitside typischen frühen Anstieg des Filmdrucks. Dabei ließ sich bei den chiralen Filmen bei fortlaufender Kompression ein etwas späterer Anstieg des Filmdrucks erkennen. Anhand der Isothermen ließen sich keine Phasenübergänge erkennen. Durch Brewster-Winkel-Mikroskopie wurden jedoch deutliche Unterschiede der Texturen der Langmuir-Filme deutlich: schon bei geringen Filmdrücken bildeten sich bei der chiralen Form zweidimensionale kristallanaloge Strukturen aus, die die gesamte Oberfläche bedeckten. Die Kristallinität der Strukturen ließ sich anhand der winkelabhängigen Reflektivität der Strukturen erkennen. Die *meso*-Form hingegen zeigte keine kristallinen Strukturen, stattdessen waren bei höheren Filmdrücken nichtkristalline, fraktalähnliche Aggregate erkennbar.

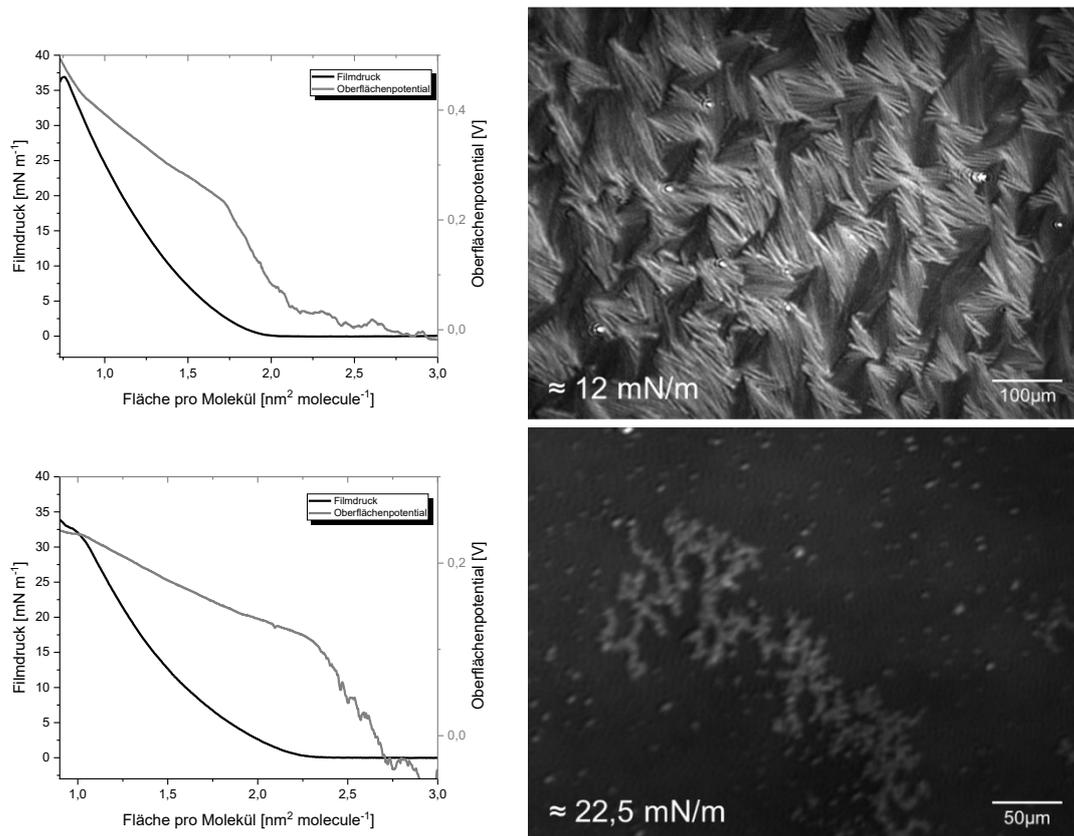


Abbildung 61: π -A Isothermen und Oberflächenpotential der Langmuir-Filme (links) und Brewster-Winkel-Mikroskopieaufnahmen der Texturen der Filme (rechts). Obere Reihe: chirale Verbindung, untere Reihe: *meso*-Verbindung. Kompressionsrate: $10 \text{ cm}^2/\text{min}$.

Charakterisierung wässriger Lösungen von 16-TartPy₂-16 HCOO

Das Aggregationsverhalten wässriger Lösungen von 16-TartPy₂-16 HCOO wurde durch tensiometrische Messungen, Leitfähigkeitsmessungen und Lichtstreuungsmessungen untersucht. Das Auftreten von Mizellen wurde durch Kleinwinkel Röntgenbeugung verifiziert.

Tensiometrische Messungen

Die Untersuchung der Erniedrigung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration, wie in Abbildung 62 gezeigt wird, verdeutlicht die starke Grenzflächenaktivität der Geminitenside durch die deutliche Absenkung der Oberflächenspannung von Wasser bereits bei sehr geringen Konzentrationen. Bei derart niedrigen Konzentrationen dauerte die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts viele Stunden, was die experimentelle Durchführung behinderte und bei ionischen Geminitensiden häufig auftritt [8]. Die Gibbs-Filme sind äußerst empfindlich gegenüber Erschütterungen und die Proben müssen für die Dauer der Lagerung abgedeckt werden, um Verdunstungseffekte zu minimieren. Die Gibbs-Isothermen zeigen für beide Tenside kein Minimum vor Erreichen der CMC, was für eine ausreichende Reinheit der Tenside spricht. Die Stereochemie scheint keinen Einfluss auf die Gibbs-Adsorption zu haben. Die Grenzflächenspannung wird nur auf maximal 41 mN/m abgesenkt, was sich durch die starke elektrostatische Abstoßung der Kopfgruppen erklären lässt [189], die dazu führt, dass die Dichte der Tenside an der Grenzfläche herabgesetzt wird.

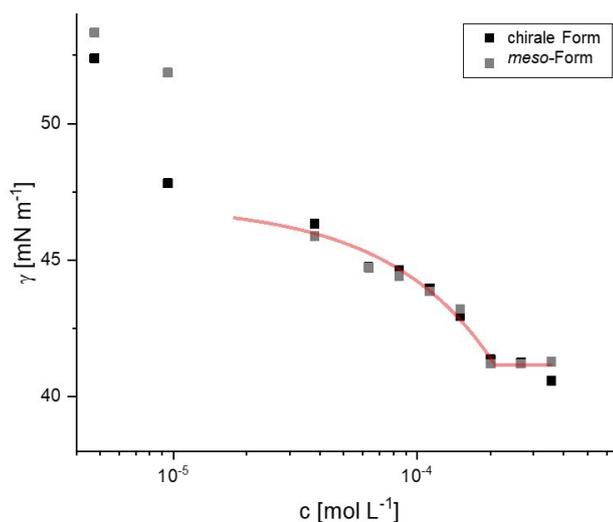


Abbildung 62: Messung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration von 16-TartPy₂-16 HCOO.

Leitfähigkeitsmessungen

Zur weiteren Untersuchung des Aggregationsverhaltens wurden Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Bei der Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration wurden zwei Übergangsbereiche sichtbar, die auf die Ausbildung von zwei verschiedenen CMC-Werten, bezeichnet als CMC_1 und CMC_2 , zurückgeführt wurden.

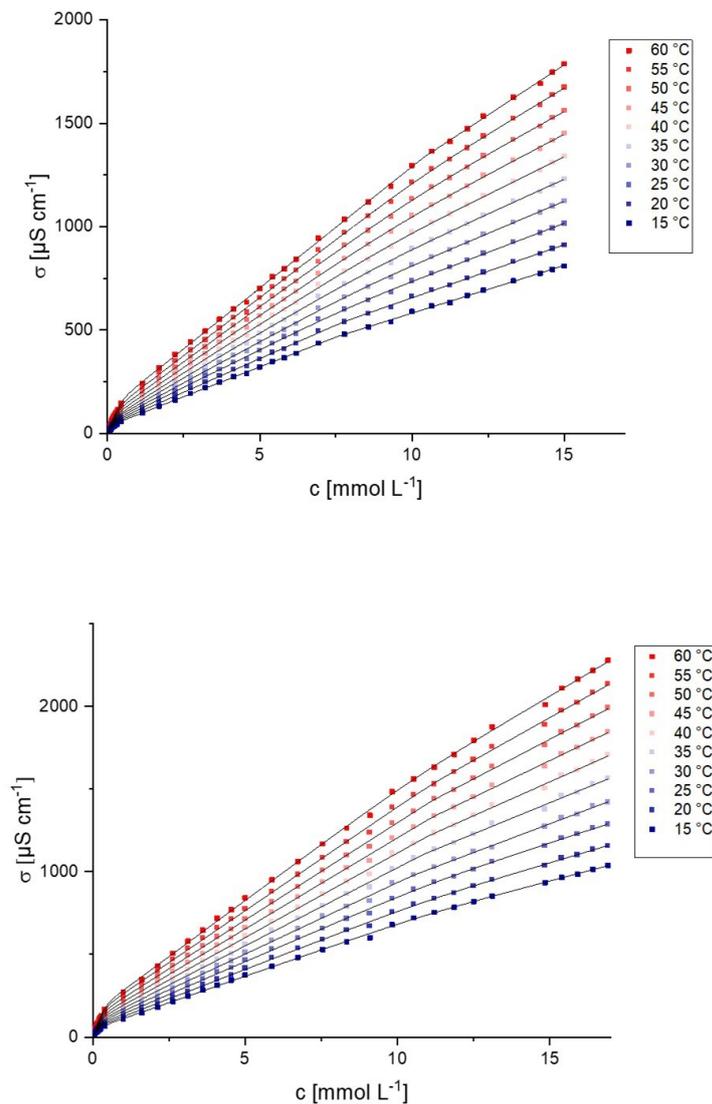
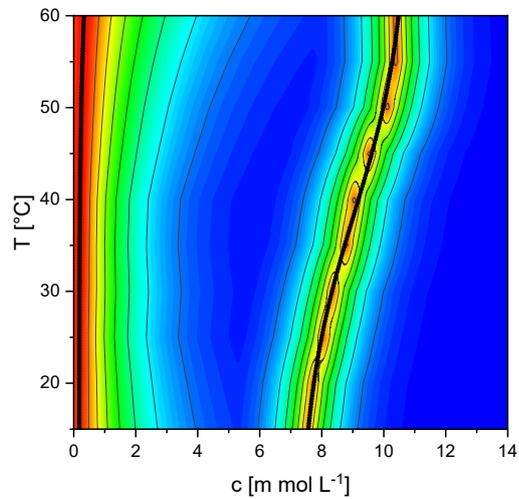


Abbildung 63: Messungen der spezifischen Leitfähigkeit der Tenside bei verschiedenen Temperaturen für die chirale Form (oben) und die *meso*-Form (unten) mit Anpassung der Messwerte durch die modifizierte Carpena-Anpassung (siehe 2.1.2). Bestimmtheitsmaß: 0.999874 für die chirale Form und 0.999765 für die Messungen der *meso*-Form.

a)



b)

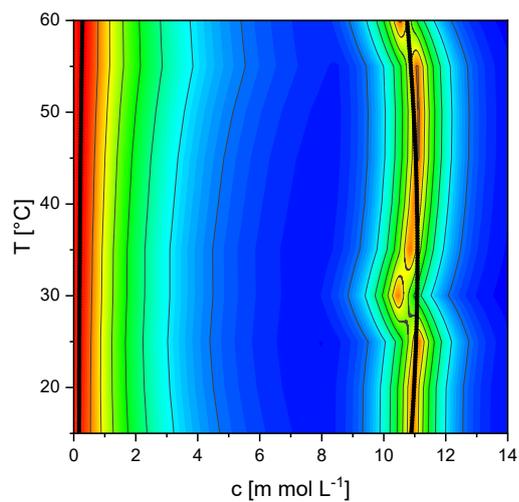


Abbildung 64: Phasendiagramme: **a)** chirale Form **b)** *meso*-Form in verdünnten wässrigen Lösungen. Die Farbgebung entspricht der Abweichung von linearem Verhalten, dabei bedeutet rot eine deutliche Abweichung und blau keine Abweichung von linearem Verhalten.

Um die Daten der Messung der spezifischen Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Übergangsbereichen der Mizellbildung darstellen zu können, wurde die in 2.1.2 beschriebene Modifikation der Carpena-Methode verwendet. Die temperaturabhängigen Messungen wurden dann durch

Auftragung von $\sqrt[4]{|f'(x)|}$ gegen Temperatur und Konzentration des Tensids aufgetragen, um die Phasendiagramme zu erhalten. Durch Nutzung der temperaturabhängigen Daten wurden verschiedene Parameter der Mizellbildung berechnet. Dabei wurden die in 1.4 beschriebenen Methoden verwendet.

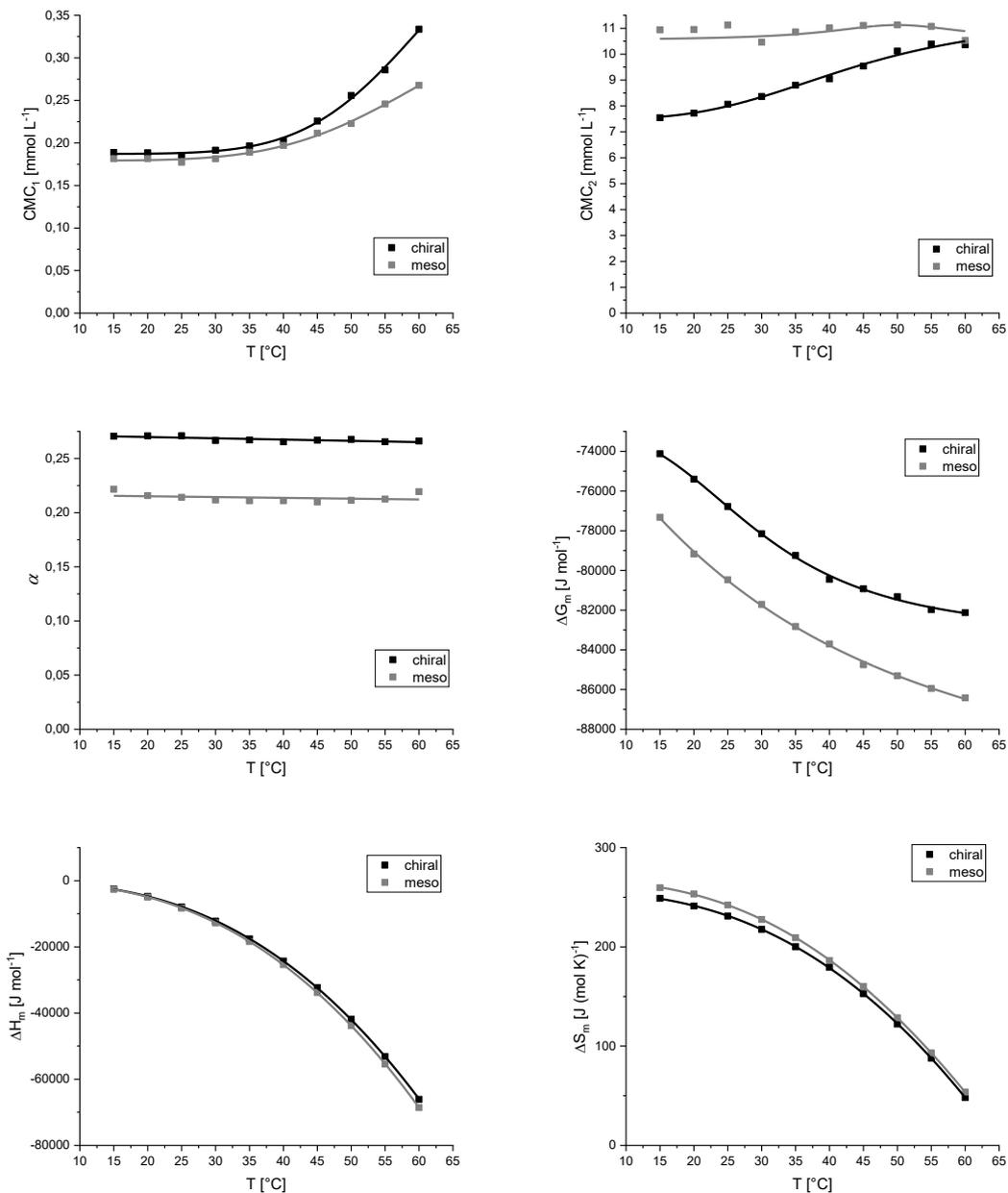


Abbildung 65: Parameter der Mizellbildung, die durch temperaturabhängige Messungen der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen erhalten wurden.

Die CMC_1 -Werte der beiden Isomere sind sehr niedrig, was typisch für Geminitenside ist und zeigen keinen signifikanten Unterschied. Die Übergangsbereiche der CMC_1 erstrecken sich über einen sehr weiten Bereich, was die starke Neigung zur Aggregation der Tenside verdeutlicht. Bei Betrachtung der Ionisation der Mizellen fällt auf, dass die Werte der *meso*-Form etwas niedriger lagen als die der chiralen Form; deutlichere Unterschiede werden bei Betrachtung der CMC_2 gefunden: die CMC_2 -Werte der chiralen Form sind deutlich niedriger als die der *meso*-Form, wenngleich der Unterschied bei höheren Temperaturen verringert wurde. Die chirale Form zeigte folglich eine stärkere Neigung zur Bildung höherer Aggregate.

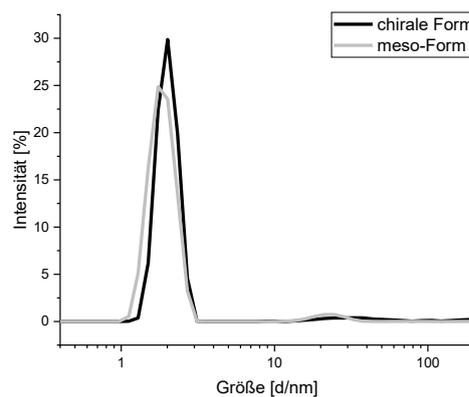


Abbildung 66: DLS Messung mit Größenbestimmung einer wässrigen Lösung von 16-TartPy₂-16 HCOO bei 25 °C (1,2 CMC) im submizellaren Bereich wurden keine Mizellen gefunden, die Messung ist daher nicht dargestellt.

Rheologische Messungen

Sowohl die chirale als auch die achirale Form zeigen einen deutlichen Einfluss auf das Fließverhalten bei höheren Konzentrationen. Es wurden temperaturabhängige Oszillationsexperimente durchgeführt, um die rheologischen Eigenschaften und das Auftreten höherer Aggregate zu untersuchen.

Es zeigte sich, dass die chirale Form einen deutlich stärkeren Effekt auf die Viskosität besaß als die *meso*-Form. Die Sol-Gel Übergänge, wie in Abbildung 67 gezeigt wird, lagen bei der chiralen Form trotz geringerer Temperatur deutlich höher als bei der *meso*-Form.

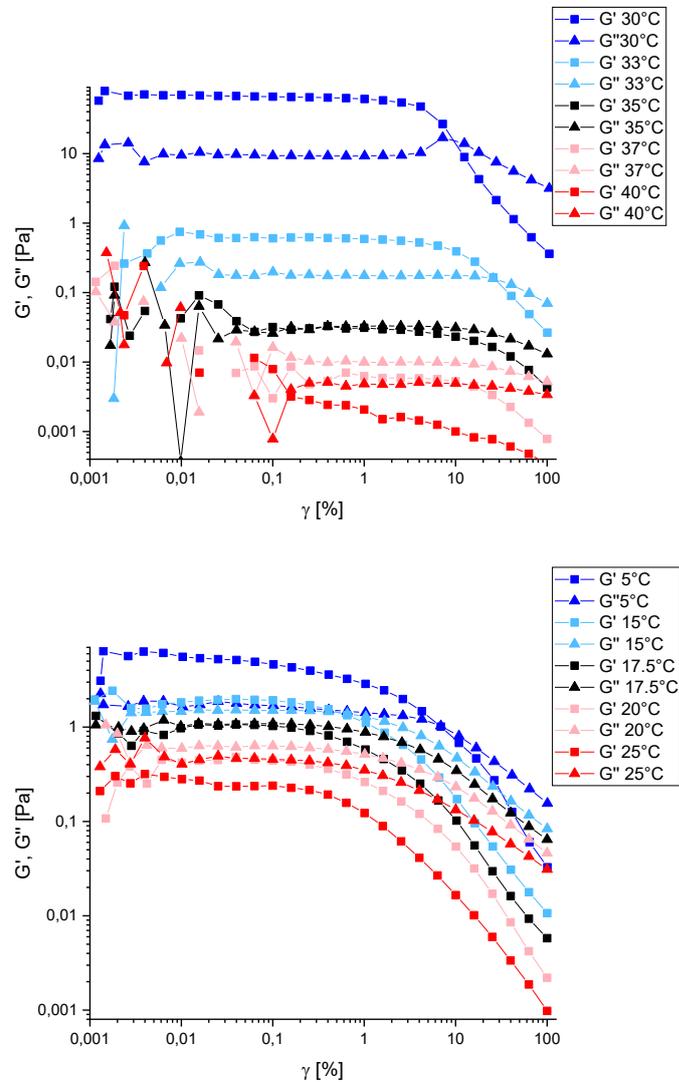


Abbildung 67: Amplitudentests einer 12,5 wt.% Lösung der chiralen Form bei 1 rad/s (oben) und einer 16,4 wt.% Lösung der *meso*-Form (unten) bei verschiedenen Temperaturen.

Im Allgemeinen wird die Erhöhung der Viskosität durch die Bildung größerer Aggregate hervorgerufen. Die Lösungen zeigen deutliches viskoelastisches Verhalten innerhalb eines großen Temperaturbereichs, was die Stabilität der Aggregate anzeigt.

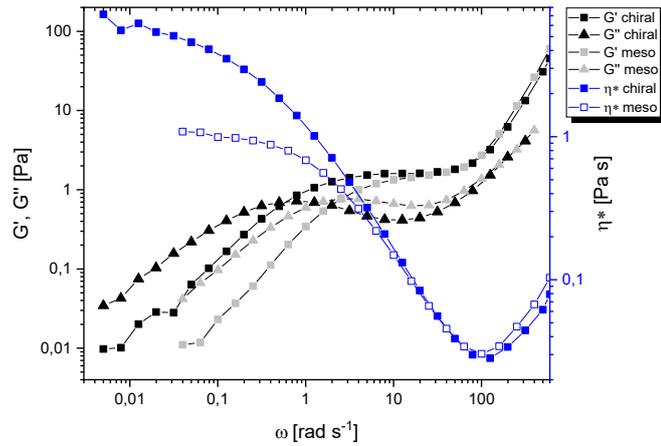


Abbildung 68: Frequenztests wässriger Lösungen von 4 wt.% der chiralen Form und 16,4 wt.% der *meso*-Form bei 4% Deformation bei 22,5 °C.

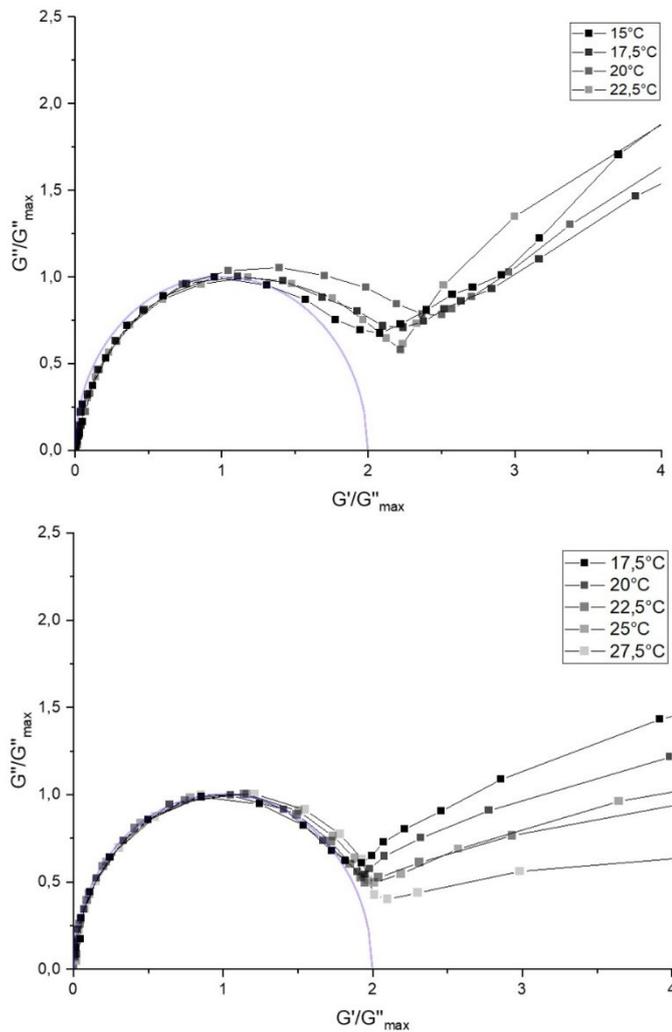


Abbildung 69: normierte Cole-Cole-Auftragungen wässriger Lösungen von 4 wt.% der chiralen Form von (oben) und 16,4 wt.% der *meso*-Form (unten) bei 0,4% Deformation.

Mithilfe der durch die Frequenztests erhaltenen Werte wurden Cole-Cole-Diagramme erstellt, die auf G''_{max} normiert in Abbildung 69 dargestellt sind. Die Relaxationszeit λ ist durch den reziproken Wert der Kreisfrequenz gegeben, bei dem G' und G'' denselben Betrag erreichen. Wie in den Cole-Cole-Diagrammen zu erkennen ist, liegen im Bereich niedrigerer G' -Werte monoexponentielles Relaxationsverhalten vor, was durch das Vorhandensein der halbkreisförmigen Messkurve erkennbar ist. Das vor dem Anstieg von G' erreichte Minimum von G'' wurde dann genutzt, um die Verschlaufungen und die Gestalt der Matrix der Mizellen zu untersuchen. Durch Bestimmung des Ruheschermoduls G_0 als Plateauwert von G' und des Minimums G''_{min} wurde durch Formel (30) die Konturlänge L grob abgeschätzt. Für die Persistenzlänge l_p wurde der wie bei ähnlichen Tensidsystemen ermittelte Wert von 20 nm eingesetzt. Die Ergebnisse temperaturabhängiger Messungen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 Parameter verschlaufter mizellarer Aggregate, die durch Auswertung nach Granek und Cates [148] von Cole-Cole-Auftragungen erhalten wurden.

a) chirale Form

T [°C]	G''_{min} [Pa]	G_0 [Pa]	l_e [nm]	L [nm]
15	0,37	1,54	496	2100
17,5	0,39	1,99	432	2200
20	0,40	2,83	365	2500
22,5	0,41	3,46	320	2700

b) meso-Form

T [°C]	G''_{min} [Pa]	G_0 [Pa]	l_e [nm]	L [nm]
17,5	0,40	1,17	580	1700
20	0,39	1,60	490	2000
22,5	0,41	2,28	400	2300
25	0,46	2,29	405	2000
27,5	0,43	3,28	330	2500

Die auf diese Weise ermittelten Werte für L stimmen mit den Ergebnissen für vergleichbare viskoelastische Geminitside überein [190]. Man stellt fest, dass die Konturlänge bei der chiralen Form länger ist, die Verschlaufungsdichte enger (vgl. l_e) und die Plateauwerte G'_0 höher sind als bei der *meso*-Form.

Adsorption von 16-TartPy₂-16 HCOO an Glasoberflächen

Während der experimentellen Arbeiten wurde bei wässrigen Lösungen von 16-TartPy₂-16 HCOO eine deutliche Hydrophobierung der benetzten Glasoberflächen sichtbar. Um diese Eigenschaften experimentell zu untersuchen, wurden pyrolytisch gereinigte Mikroskopieglasplättchen für einige Minuten in 0,25 mM wässrige 16-TartPy₂-16 HCOO Lösung getaucht und anschließend gründlich mit Reinstwasser gespült. Der Kontaktwinkel eines aufgesetzten Wassertropfens wurde anschließend ermittelt. Es wurde sowohl bei der chiralen, als auch bei der *meso*-Form ein Winkel von etwa 81° ermittelt. Auch nach Lagerung in Reinstwasser für zwei Tage wurde derselbe Wert für beide Isomere erhalten. Nach einer zweiminütigen Behandlung im Ultraschallbad wurde eine Abnahme auf etwa 77° ermittelt.

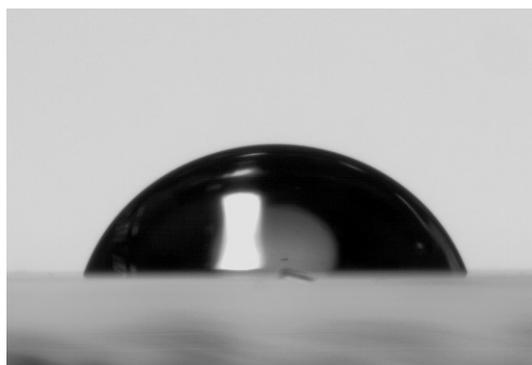


Abbildung 70: Wassertropfen auf einer mit Adsorptionsschicht von 16-TartPy₂-16 HCOO bedeckten Glasoberfläche.

Die geringe Desorptionsneigung der Oberflächenfilme kann mit einem Ionenaustausch an der Grenzfläche erklärt werden [2], der zur Ausbildung eines unlöslichen Adsorptionsfilms führt. Die Messungen sind im Kontext der Arbeit jedoch nur am Rande behandelt worden, sodass sich keine spezifischeren Aussagen über diese besonders starken Adsorptionseigenschaften treffen lassen.

Einfluss von Ethergruppen nahe der kationischen Ladung auf das Aggregationsverhalten amidgebundener kationischer Geminitside

Wie anfänglich erwähnt, führt das Einführen von Polyoxyethylengruppen zu einer Erhöhung der Flexibilität gegenüber Alkylketten; zudem besteht die Möglichkeit der Ethergruppen, als Wasserstoffbrückenakzeptoren zu fungieren und damit die Hydratation der Kopfgruppe zu beeinflussen. Hier erscheint es wichtig, die Bedeutung der Konformation einer Ethergruppe zu betonen. Besonders deutlich wird dies – als Beispiel – beim Vergleich der Wasserlöslichkeit von Diethylether und Tetrahydrofuran. Die Anwesenheit von Polyethylenoxidgruppen alleine, ohne die endständigen Hydroxygruppen genügt auch für längere Polyethylenglycole nicht um Wasserlöslichkeit zu erreichen, wie die Wasserunlöslichkeit von der halogenierten Form von Polyethylenglycol 400 zeigt (siehe Syntheseteil). Die Modifikationen der Kopfgruppe wurden aufgrund der Schwierigkeiten bei der Optimierung der

Synthese auf das Einfügen von je drei Ethylenoxidgruppen beschränkt. Das chirale Geminitensid 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br zeigte als einziges amidgebundenes Pyridiniumtensid hervorragende Wasserlöslichkeit in Form eines Bromids. Ein weiterer Ionenaustausch war daher nicht notwendig.

Das Aggregationsverhalten wurde durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht und die Ergebnisse durch dynamische Lichtstreuung bestätigt.

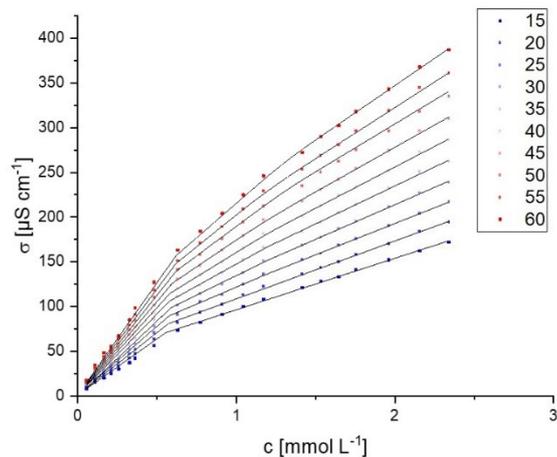


Abbildung 71: Spezifische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br, Anpassung der Messwerte durch modifizierte Carpena Methode, Bestimmtheitsmaß: 0,99929.

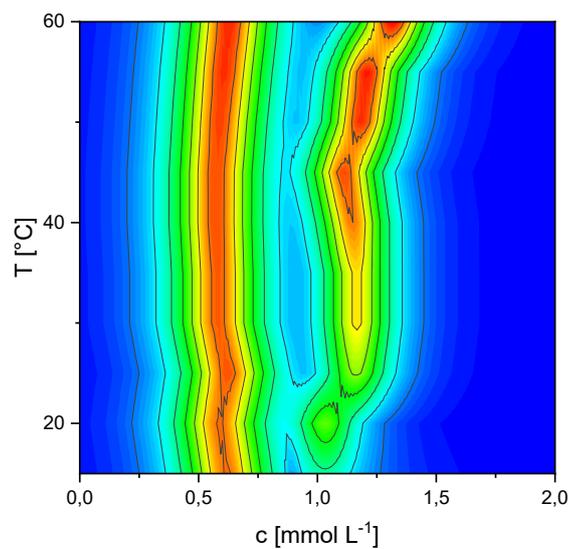


Abbildung 72: Phasendiagramm von 16-TartPy₂-16 HCOO. Die Farbgebung hat dieselbe Bedeutung wie zuvor beschrieben.

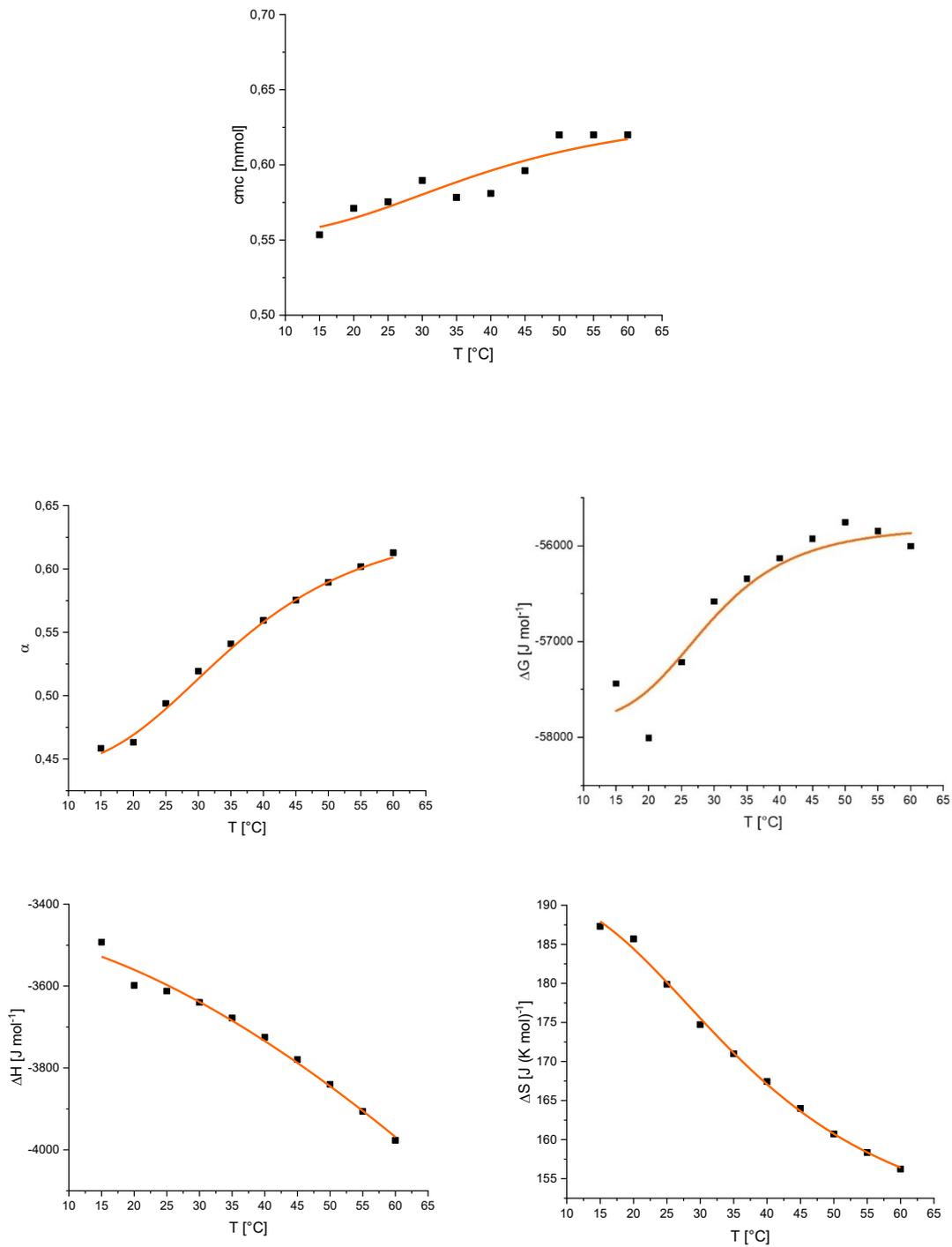


Abbildung 73: Parameter der Mizellbildung von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br, die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnen wurden.

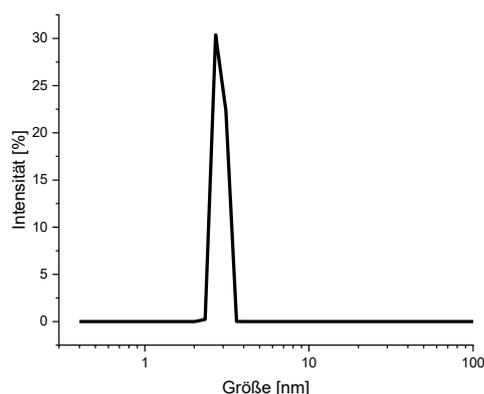


Abbildung 74: DLS-Messung von 16EO₃TartPy₂EO₃16 Br bei 25 °C; c=1,2 CMC.

Auch bei 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br ließen sich zwei Übergangsbereiche erkennen. Die CMC weicht deutlich von den ähnlichen 16-TartPy₂-16 HCOO ab. Bei Betrachtung der Parameter der Mizellbildung wird deutlich, dass der mizellare Ionisationsgrad bei 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br deutlich höher ist als bei 16-TartPy₂-16 HCOO. Daneben fällt auf, dass die ΔH_m -Werte deutlich geringer sind, was durch andere ionische Wechselwirkungen erklärbar ist.

Bei den präparativen Arbeiten stellte sich vor allem die Trennung der Vorstufe und des Geminitsids als große Schwierigkeit heraus. Es zeigte sich, dass ein 1:1 Verhältnis des chiralen 16-TartPy₂-16 HCOO und des chiralen TartPy₂ (beide basierend auf *L*-Weinsäure) zu einer unlöslichen Mischung führt, die stabile Langmuir-Filme ausbildet.

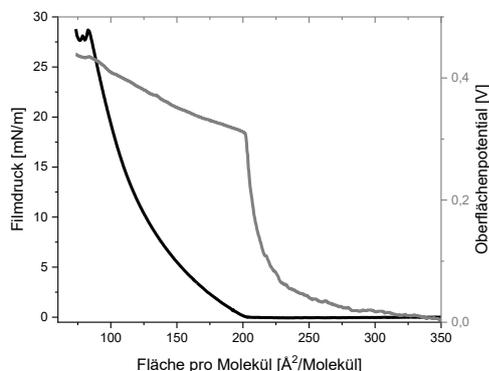


Abbildung 75: π -A Isotherme und Brewster-Winkel-Mikroskopieaufnahme eines Langmuir-Film eines 1:1 Gemischs von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br und TartPy₂. Die

Flächen pro Molekül beziehen sich auf ein Tensidion. Kompressionsrate: 10 cm²/min.

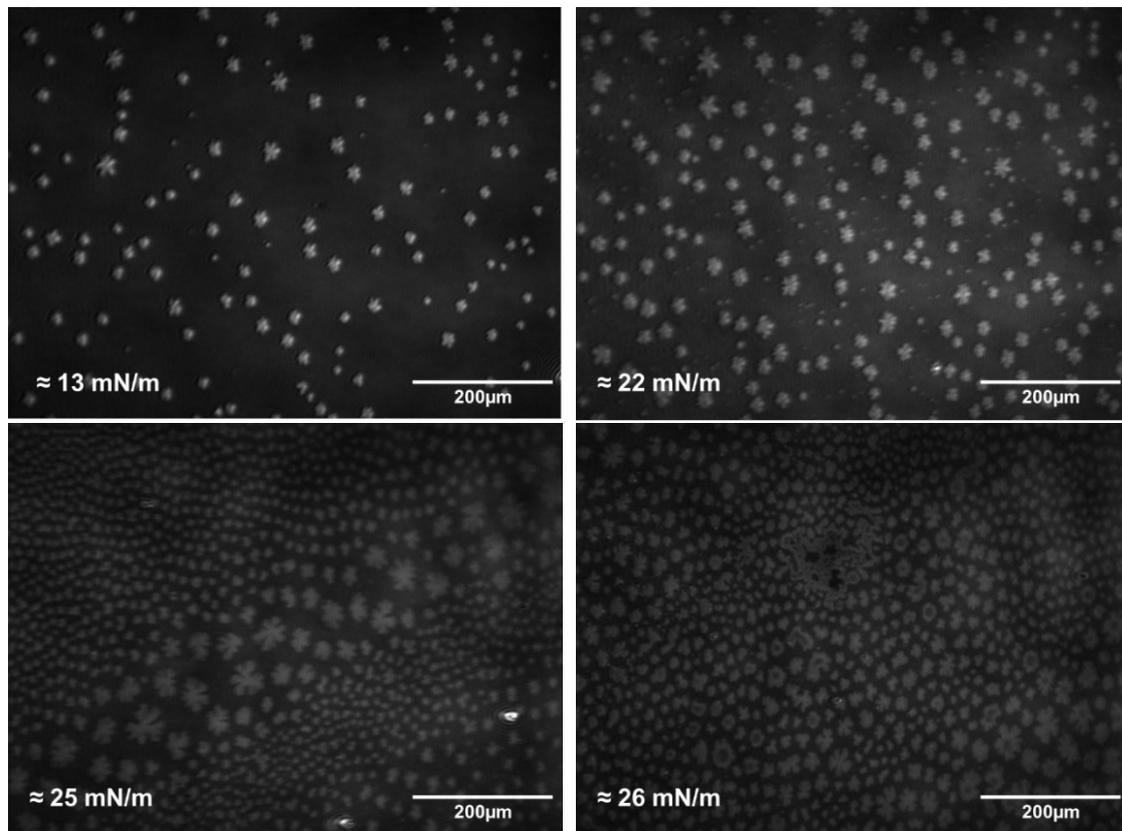


Abbildung 76: Brewster-Winkel-Mikroskopieaufnahmen der Langmuir-Filme einer 1:1 Mischung von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br und TartPy₂.

Die völlige Unlöslichkeit des Stoffgemischs, die durch Ausbildung stabiler Langmuir-Filme belegt wird, deutet auf starke nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br und TartPy₂ hin, wodurch die Eigenschaften des Stoffgemischs stark beeinflusst werden. Die experimentellen Daten und die Struktur der Tenside lassen auf ein komplexes Zusammenspiel von elektrostatischen Wechselwirkungen und möglicherweise auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Tensidion und TartPy₂ schließen, die die Kopfgruppeneigenschaften von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br stark beeinflussen. Um die Ursachen für dieses Verhalten mit Sicherheit zu klären, wären jedoch weitere Experimente vonnöten.

Einfluss der Länge und der Natur der verbrückenden Einheit amidgebundener kationischer Geminitside auf das Aggregationsverhalten

Um über weitere Erkenntnisse des Effekts der verbrückenden Einheit auf die Eigenschaften neuartiger Geminitside zu gelangen, wurden die Tenside $\text{Py}_2\text{Ar X}$ und $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{X}$ hergestellt und charakterisiert. Die Tenside werden im Weiteren als Steramid-Geminitside bezeichnet, um sie von den Typ-2-Tensiden abzugrenzen. Durch den Syntheseweg sind Variationen der verbrückenden Einheit leicht zugänglich und ermöglichen eine systematische Untersuchung der Effekte. Es ist bekannt, dass die Art der verbrückenden Einheit maßgeblich die Eigenschaften von Geminitsiden beeinflussen [6] [9] [191]. Von Bedeutung ist dabei, ob es sich um flexible oder starre Einheiten handelt, ob spezielle Effekte durch das Vorhandensein funktioneller Gruppen entstehen, sowie die Länge der Verbrückung. Dies beeinflusst die Struktur von Aggregaten in Lösung [83] [84] [85] und in Langmuir-Filmen [192]. Die flexiblen Polyethylenverbrückungen tragen nicht zu den hydrophoben Effekten der Tenside bei und beeinflussen die Eigenschaften kationischer Geminitside entsprechend ihrer Länge [79] [86] [111] [112], was in Emulsionspolymerisation ausgenutzt werden konnte, um die Partikelgröße von Polymeren zu steuern [112]. Die Packungsparameter [177] der Tenside, die die Mizelleigenschaften beeinflussen und Effekte, die sich aus der Konformation der verbrückenden Einheiten ergeben, haben ebenso großen Einfluss auf das Aggregationsverhalten und beeinflussen die ionischen Wechselwirkungen der Kopfgruppen [83] [193]. Zudem wird die Form und Stabilität der Aggregate beeinflusst. [194] Der Ionisationsgrad der Mizellen α ist ebenfalls stark von Länge und Art der Verbrückung abhängig [79] [195] [196].

Bei anderen kationischen Geminitsiden wurde bereits festgestellt, dass *p*-Xylyl-Verbrückungen die Löslichkeit der Tenside herabsetzen und zu höheren CMC-Werten führen [83], während Polyethylenoxidgruppen die Mizellbildung erleichtern [18] [79]. Die Natur der verbrückenden Einheiten der Steramid-Geminitside, die hier untersucht wurden, unterscheiden sich

deutlich. Dabei werden die Eigenschaften, die sich aus starren *p*-Xylyl-Verbrückungen ergeben, mit denen von flexiblen, hydrophilen Polyethylenoxidgruppen als Verbrückung, unter Variation der Länge, verglichen.

Löslichkeit und Gegenion

Wie bereits bei den anderen Vertretern von Typ 2 beschrieben, haben die Gegenionen einen großen Einfluss auf die Löslichkeit der Tenside. Bei den Ethylenoxid-Verbrückungen sowie bei den *p*-Xylyl-Verbrückungen werden unlösliche Verbindungen erhalten. Nach Ionenaustausch zum Formiat lösen sich die ethoxylierten Tenside leicht in Wasser, während $\text{Py}_2\text{Ar HCOO}$ bei Raumtemperatur unlöslich bleibt. Die $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{HCOO}$ bildeten bei sehr hohen Konzentrationen flüssigkristalline Phasen, die sich durch ihre Textur unter polarisiertem Licht erkennen ließen.

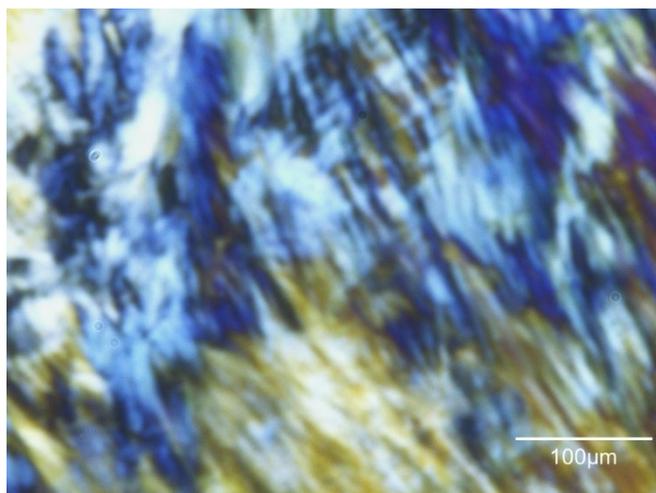


Abbildung 77: Flüssigkristalline Phase von einer wässrigen 80 wt.% Py₂EO₇ HCOO Mischung.

Langmuir-Filme der unlöslichen Bromide

Die Bromide wurden anschließend genutzt, um Langmuir-Filme herzustellen und zu charakterisieren. Bei den ethoxylierten Geminitsiden ließ sich vor Anstieg des Filmdrucks die Ausbildung von zweidimensionalen schaumanalogen Zweiphasenbereichen erkennen. Im Anschluss wurden homogene Filme durch Brewster-Winkel-Mikroskopie beobachtet. Aufgrund der fehlenden elektrostatischen Abstoßung bei neutralen pH-Werten, ermöglichte die Untersuchung der Vorstufe P1, Einflüsse, die allein durch die Funktionalisierung der Stearinsäure resultieren, zu untersuchen. Das langkettige Pyridin P1 wurde genutzt, um Langmuir-Filme herzustellen. Anders als die langkettigen Alkohole und Fettsäuren zeigte P1 bereits bei geringen Filmdrücken die Neigung zur Ausbildung zweidimensionaler kristalliner Aggregate, wie durch die Winkelabhängigkeit der Textur in Abbildung 78 b) zu erkennen ist. Dies kann als Hinweis auf die strukturgebenden Wechselwirkungen durch die Anwesenheit von Amidgruppen gewertet werden. Dieser Effekt wird durch die Anwesenheit der ionischen Kopfgruppen bei den ethoxylierten Geminitsiden offenbar verringert. Im Gegensatz dazu zeigte das durch eine starre Gruppe

verbrückte Geminittensid Py₂Ar Br nicht die Ausbildung von schaumanalogen Strukturen.

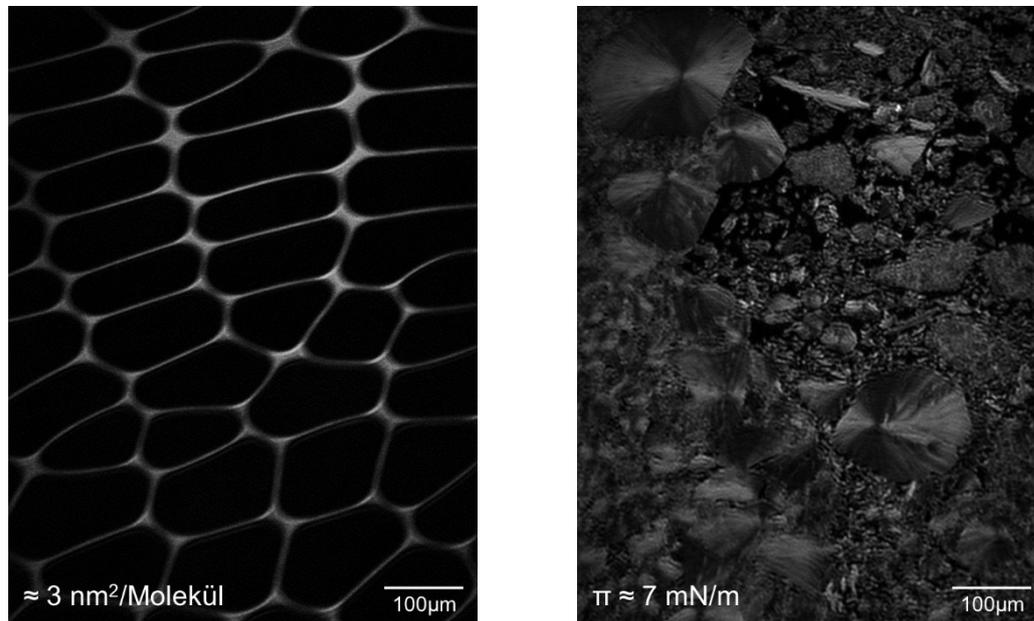


Abbildung 78: Texturen verschiedener unlöslicher Filme: Py₂EO₇ Br (links); P1 (rechts). Py₂EO₇ Br zeigt typische flüssiganaloge Schaumstrukturen, wie auch die anderen ethoxylierten Geminittenside; die Vorstufe P1 zeigt die Ausbildung zweidimensionaler kristalliner Strukturen, die anhand der Winkelabhängigkeit der Reflektivität erkennbar wird.

Vor Anstieg des Filmdrucks ließ sich bei hohen Flächen pro Molekül die Ausbildung von fraktalähnlichen Aggregaten erkennen, die auf die geringe Fähigkeit zur lateralen Verschiebung innerhalb der Aggregatstrukturen zurückzuführen sind. Die Aggregate können daher als feststoffanalog verstanden werden, wobei jedoch keine Kristallinität gefunden wird. Die kohäsiven Wechselwirkungen erscheinen daher hier besonders stark ausgeprägt zu sein. Das strukturähnliche 16-ArPy₂-16 Br zeigt dagegen ebenso die Ausbildung von schaumanalogen Strukturen vor Anstieg des Filmdrucks. Beim Vergleich der Isothermen der beiden Stoffe wird zudem deutlich, dass Py₂Ar Br deutlich stärker zur Ausbildung komprimierter Filme neigt als 16-ArPy₂-16 Br. Als mögliche Einflussfaktoren sind die Abstände der kationischen Ladung, die bei Py₂Ar Br kürzer sind, zu

identifizieren, wie auch die Orientierung der Alkylketten und Amidbindungen. Beide Langmuir-Filme zeigen vergleichsweise starke Hystereseeffekte.

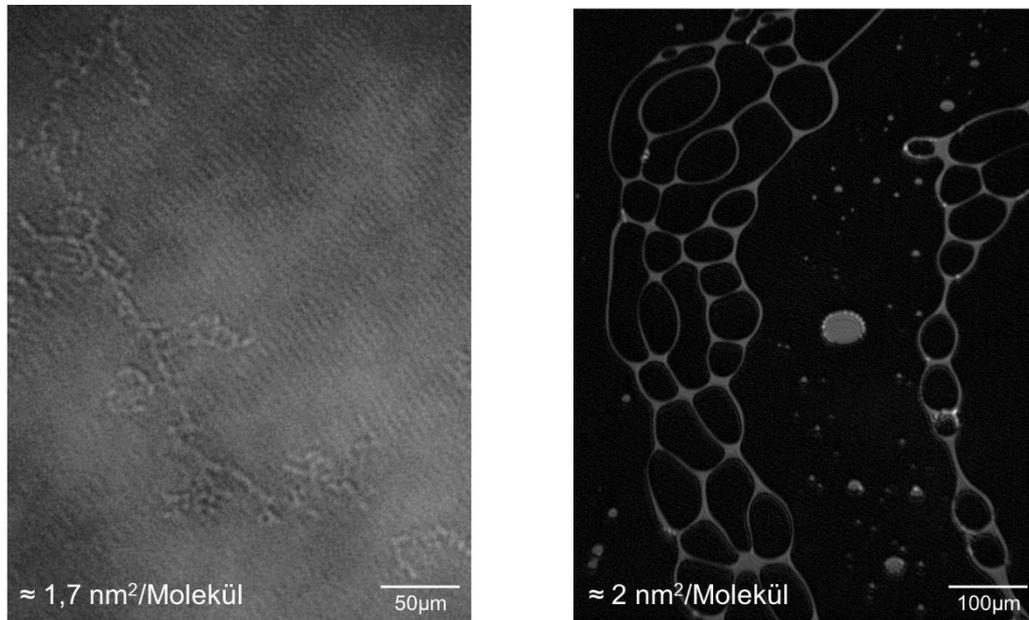


Abbildung 79: Brewster-Winkel-Mikroskopieaufnahmen der Langmuir-Filme von den beiden, durch Aromaten verbrückten Geminitsiden bei geringen Filmdrücken Py₂Ar Br (links); 16-ArPy₂-16 Br (rechts). Beide Systeme zeigen die Ausbildung zweidimensionaler Aggregate. Py₂Ar Br zeigt deutlich die Bildung von fraktalähnlichen Aggregaten, die als festkörperanaloge Domänen zu verstehen sind; dagegen zeigt 16-ArPy₂-16 Br die Bildung von schaumanalogen Strukturen, die als flüssiganaloge Aggregate angesehen werden können.

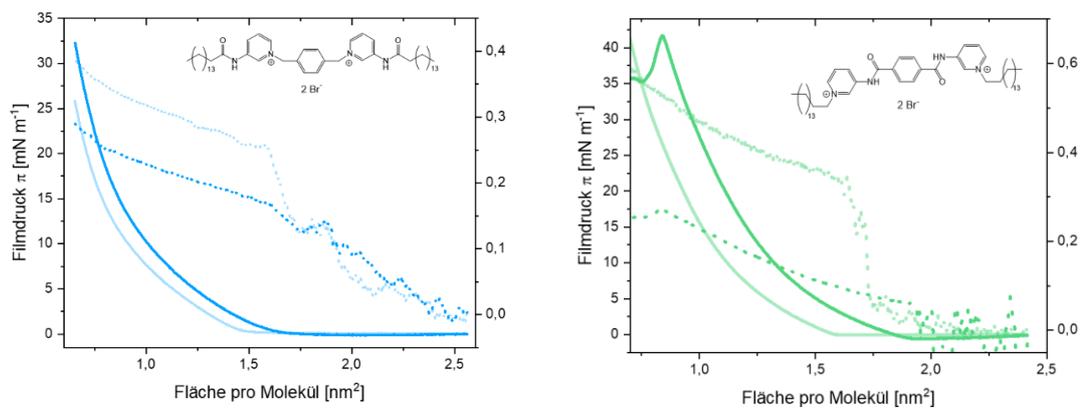


Abbildung 80: Gegenüberstellung der π -A Isothermen (durchgezogene Linien) und Oberflächenpotentiale (gestrichelte Linien) in Abhängigkeit der Oberfläche pro Molekül von Py₂Ar Br und 16-ArPy₂-16 Br; Kompressionsrate: 10 cm²/min In

hellerer Farbe sind die Hysteresemessungen dargestellt, die nach einer Filmerholungsphase in vollständig expandiertem Zustand von 45 Minuten durchgeführt wurden.

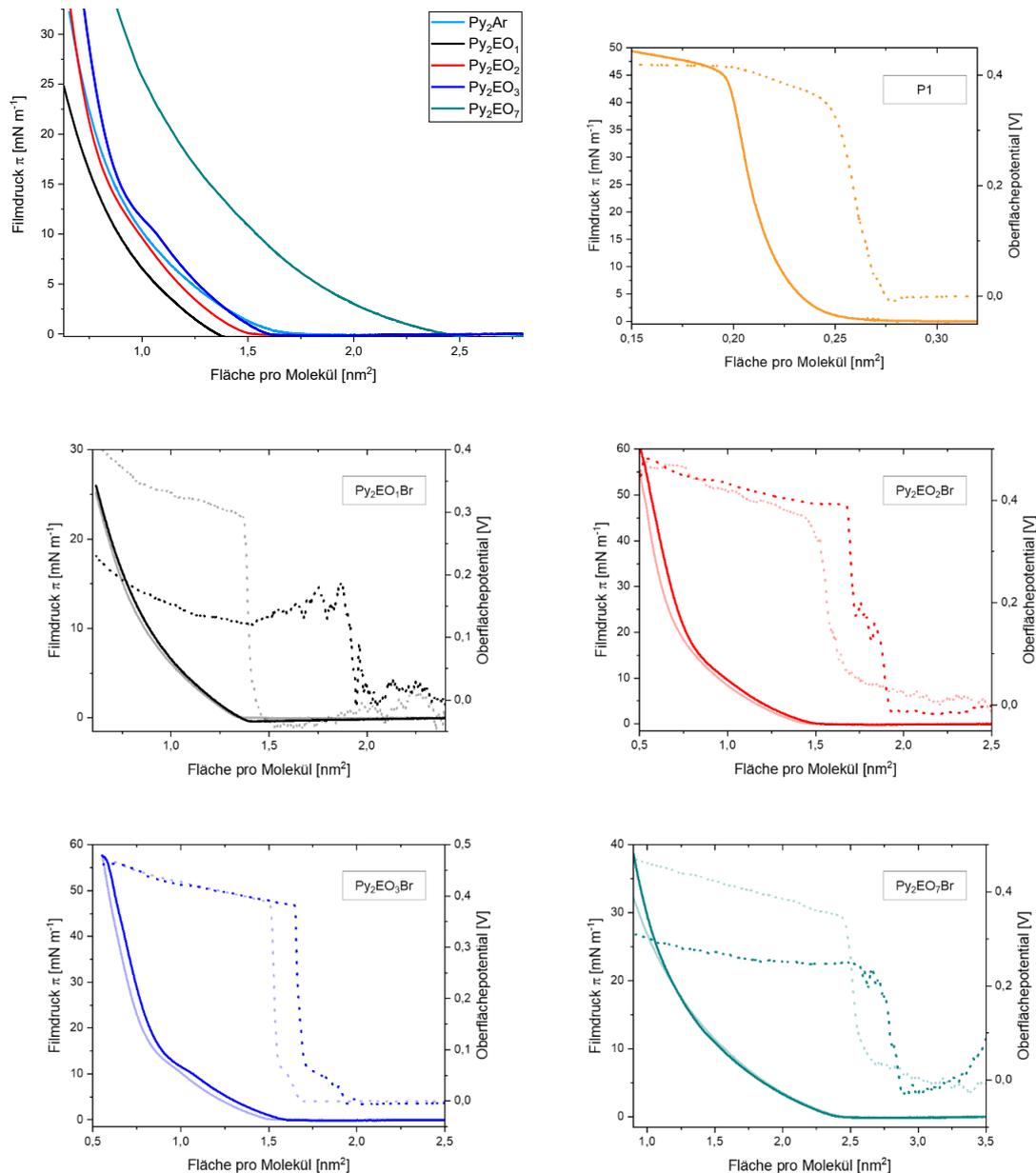


Abbildung 81: π -A Isothermen (durchgezogene Linie) und Oberflächenpotential (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit der Oberfläche pro Molekül von P1 und der Steramid- Geminitside; Kompressionsrate: $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ In hellerer Farbe sind die Hysteresemessungen dargestellt, die nach einer Filmerholungsphase in vollständig expandiertem Zustand von 45 Minuten durchgeführt wurden.

Bei der Betrachtung der Isothermen der Steramid-Geminitside wird deutlich, dass die *p*-Xylyl-Verbrückung, obwohl kürzer, bereits bei höheren

Flächen pro Molekül einen Anstieg des Filmdrucks bewirkt, mit Ausnahme des über die lange Brücke verknüpften Py_2EO_7 Br. Dies kann durch die Ausbildung feststoffanaloger Netzwerkstrukturen erklärt werden, die weniger durch ihre wenig kompakte Struktur zu einem frühen Anstieg des Filmdrucks führen. Bei Vergleich der Hysteresemessungen wird zudem deutlich, dass Hystereseeffekte bei der starren Verbrückung am deutlichsten ausgeprägt sind, was durch ein geringes Spreitungsvermögen und starke laterale Wechselwirkungen des Stoffs erklärbar ist.

Einfluss der verbrückenden Einheit auf das Aggregationsverhalten in wässriger Lösung

Der Ionenaustausch zum Formiat führt zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit. Die Löslichkeit des *p*-Xylyl-verbrückten Geminitsids bleibt jedoch gering, wie durch Messung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur für eine stark verdünnte Probe anzeigt (siehe Abbildung 82). Ebenso verhielt sich das strukturell ähnliche 16-ArPy₂-16 Br.

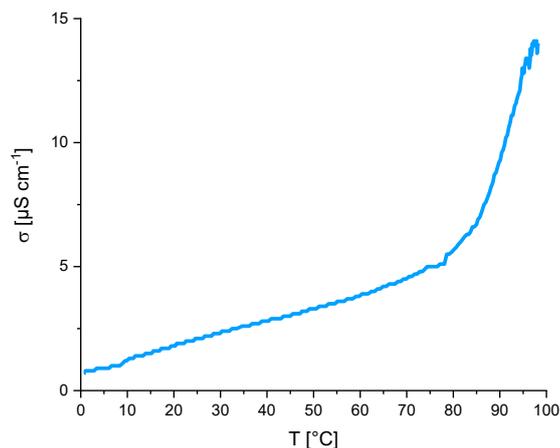


Abbildung 82: Spezifische Leitfähigkeit einer 20 mg L^{-1} Lösung von $\text{Py}_2\text{Ar HCOO}$ in Abhängigkeit der Temperatur.

Wie man leicht sieht, liegt die Kraffttemperatur der Probe weit über $80 \text{ }^\circ\text{C}$, was die Untersuchung der Mizellbildung deutlich erschwert. Die

Mizellbildung wurde daher ausschließlich für die ethoxylierten Tenside untersucht.

Tensiometrie

Die Länge der Ethylenoxid-Verbrückung beeinflusst das Aggregationsverhalten an der Wasser-Luft-Grenzfläche maßgeblich. Es zeigte sich, dass kürzere Verbrückungen zu einer höheren Ladungsdichte führten, die die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen erhöhte [189]. Auch bei diesen Tensiden zeigte sich eine deutliche Reduktion der Oberflächenspannung bei sehr geringen Konzentrationen. Auch hier erstreckte sich die Dauer der Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, abhängig von der Konzentration, über sehr lange Zeiträume.

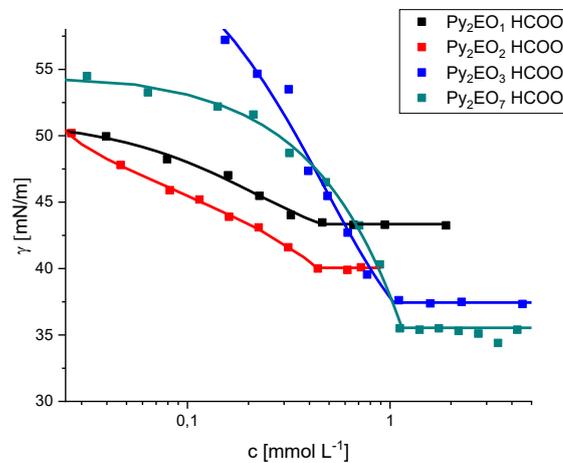


Abbildung 83: Messung der Oberflächenspannung γ von $\text{Py}_2\text{EO}_m \text{HCOO}$ gegen die Konzentration wässriger Lösungen bei einer Temperatur von 23 °C.

Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessdaten im Bereich geringer Konzentrationen wurden zwischen 10 °C und 60 °C durchgeführt, um weitere Parameter des Aggregationsverhaltens zu erhalten. Bei den konzentrationsabhängigen Messungen wurden bei sehr geringen Konzentrationen, weit unterhalb der CMC, bei erhöhten Temperaturen nichtlineare Bereiche gefunden. Bei geringeren Temperaturen hingegen lag lineares Verhalten der Leitfähigkeitsdaten vor.

Um das nichtlineare Verhalten bei geringen Konzentrationen beschreiben zu können, wurde eine weitere spezielle Modifikation der Carpena-Anpassung durchgeführt, die einen Übergangsbereich im Ursprung voraussetzt. Die Messwerte ergeben hervorragende Übereinstimmung (Bestimmtheitsmaß > 0.99998) mit den so ermittelten Anpassungen.

$$F(x) = \sigma_0 + (\sigma'_1 \cdot x) + \Delta x_1 \cdot (\sigma'_2 - \sigma'_1) \cdot \ln\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \exp\left(\frac{x}{\Delta x_1}\right)\right) + (\sigma'_2 \cdot x) + \Delta x_2 \cdot (\sigma'_3 - \sigma'_2) \cdot \ln\left(\frac{1 + \exp\left(\frac{x - cmc}{\Delta x_2}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-cmc}{\Delta x_2}\right)}\right). \quad (38)$$

Dabei ist σ_0 die spezifische Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels, σ'_1 ein Parameter, der den Anstieg der Leitfähigkeit mit der Konzentration bei sehr hohen Verdünnungen beschreibt, Δx_1 die Breite des Übergangsbereichs zu Beginn. σ'_2 beschreibt die Steigung im prä-mizellaren, linearen Bereich mit der Konzentration, σ'_3 die entsprechende post-mizellare Steigung; Δx_2 bemisst die Breite des Übergangsbereichs der CMC und cmc bedeutet die CMC der Tenside.

Die durch die Anpassung der Leitfähigkeitsdaten gewonnenen Parameter wurden dann genutzt um die Phasendiagramme für das Aggregationsverhalten im verdünnten Bereich zu erstellen. Auch hier wurde die zweite Ableitung der Anpassungsfunktion genutzt, um die Bereiche

linearen Verhalten von den Bereichen nichtlinearen Verhaltens zu unterscheiden.

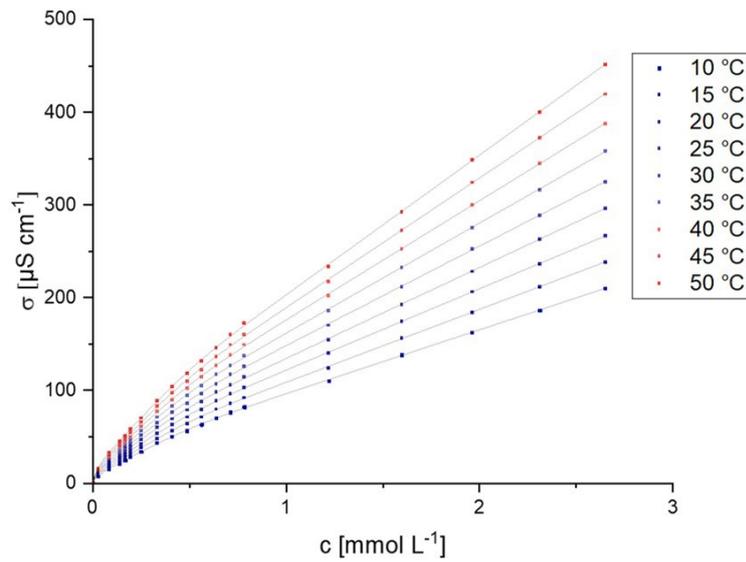


Abbildung 84: Messdaten der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration und die Temperatur $\text{Py}_2\text{EO}_1\text{HCOO}$.

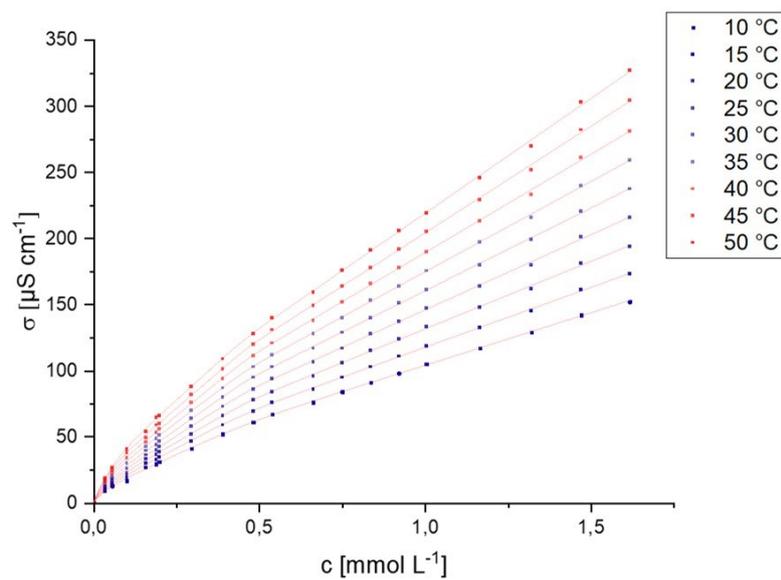


Abbildung 85: Messdaten der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration und die Temperatur $\text{Py}_2\text{EO}_2\text{HCOO}$.

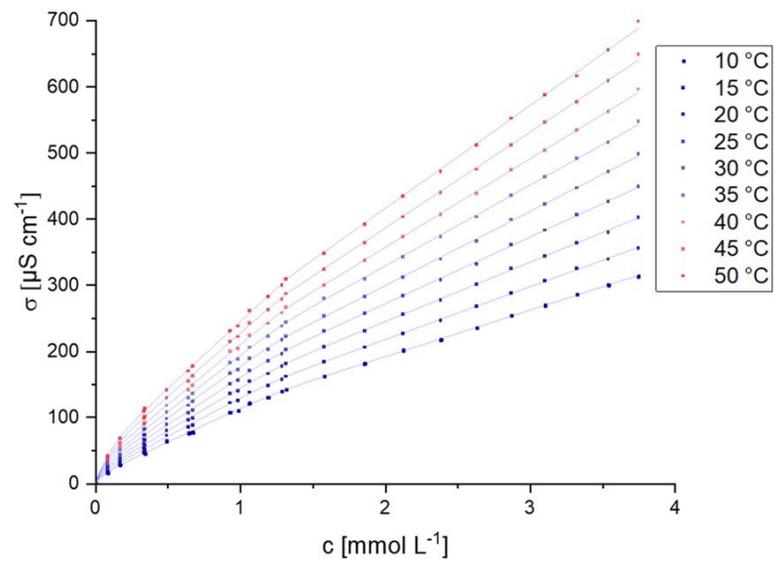


Abbildung 86: Messdaten der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration und die Temperatur $\text{Py}_2\text{EO}_3 \text{HCOO}$.

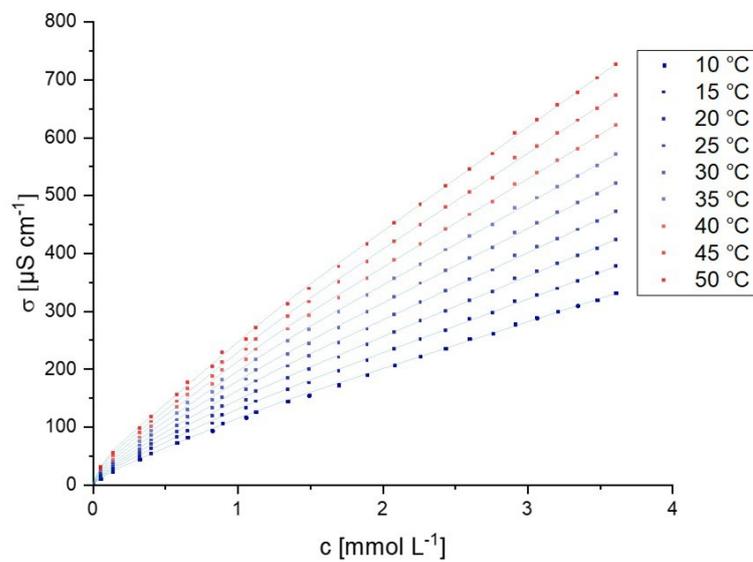


Abbildung 87: Messdaten der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration und die Temperatur $\text{Py}_2\text{EO}_7 \text{HCOO}$.

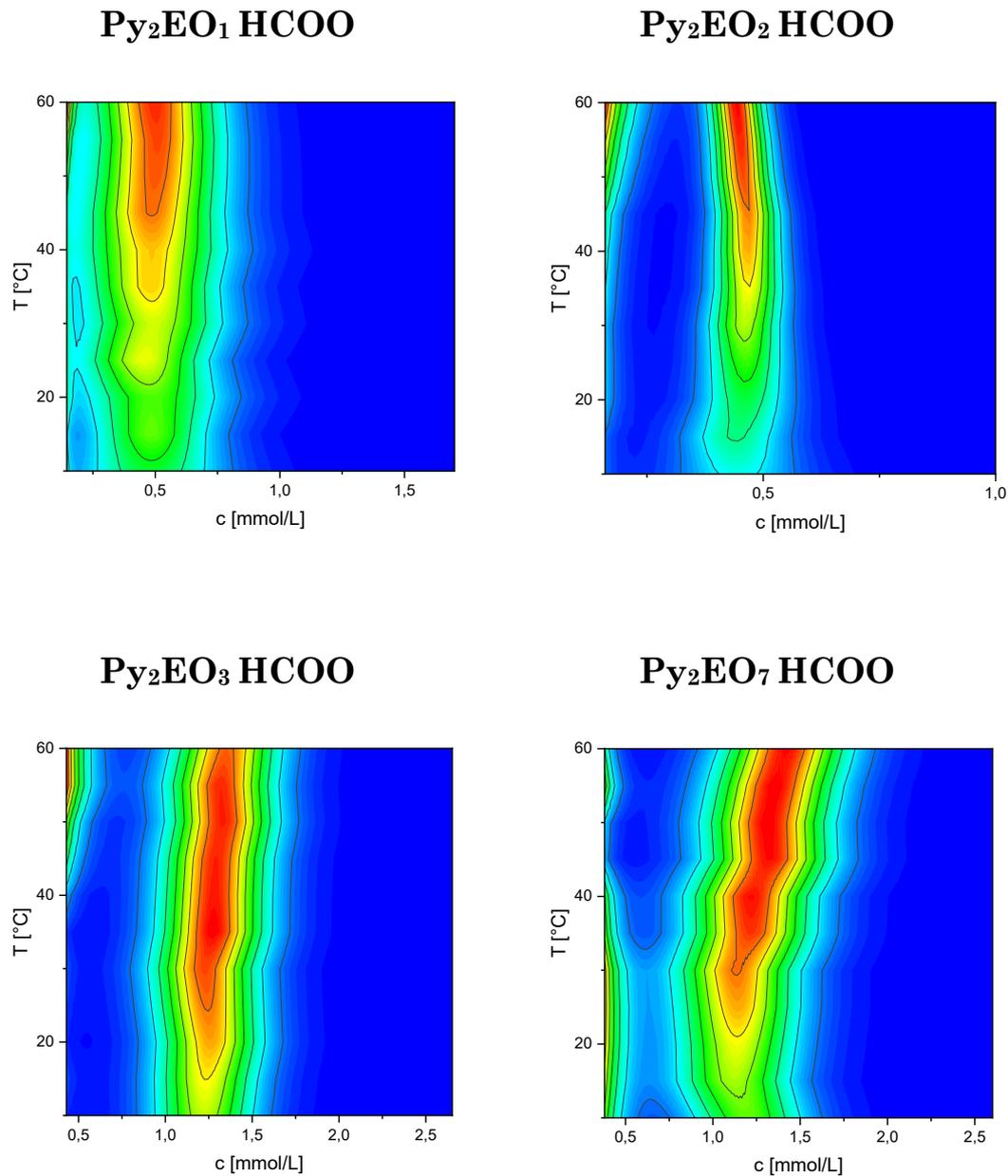


Abbildung 88: Phasendiagramme mit den entsprechenden Übergangsbereichen der Mizellbildung, abgeleitet aus Leitfähigkeitsmessungen.

Um die mizellaren Parameter bestimmen zu können, wurde in analoger Weise das Verhältnis der Steigungen der spezifischen Leitfähigkeit mit der Konzentration genutzt, um die Ionisation der Mizellen zu bestimmen. Die Mizellbildungsparameter sind in Abbildung 89 zusammengefasst. Die Daten der Leitfähigkeitsmessungen stimmen mit den tensiometrischen Messungen überein und wurden durch dynamische Lichtstreuung bestätigt.

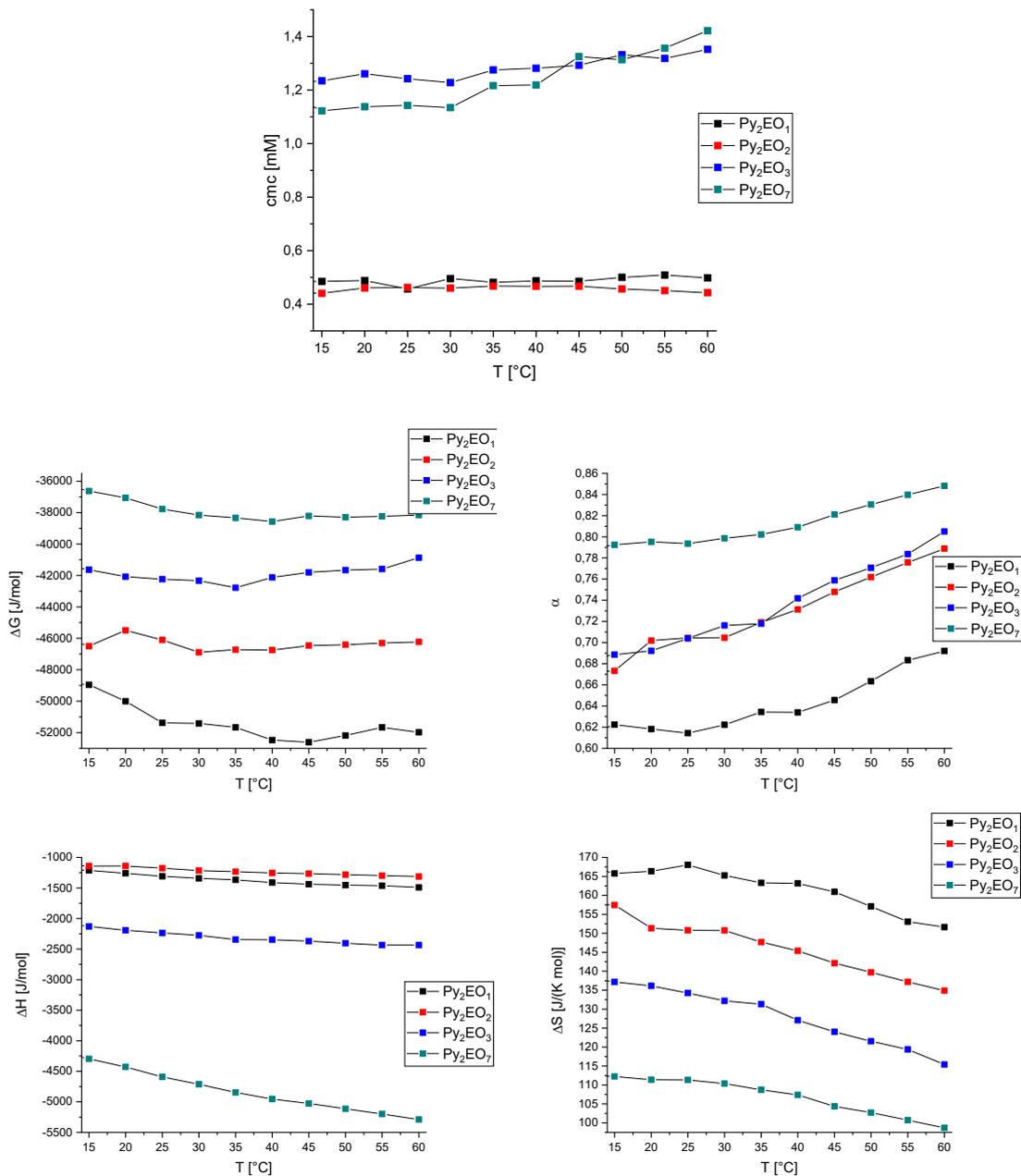


Abbildung 89: Parameter der Mizellbildung für EO-Geminitenside mit Variation der Länge der verbrückenden Einheit.

Die CMC der Py₂EO_m HCOO variierte um den Faktor drei je nach Länge der Verbrückung. Es ließ sich erkennen, dass die CMC mit steigender Kettenlänge anstieg, dabei waren die Werte der beiden kürzer gebundenen Geminitenside, Py₂EO₁ HCOO und Py₂EO₂ HCOO deutlich niedriger als die der beiden länger verbrückten. Die Temperaturabhängigkeit der Mizellbildung ist ebenso stark abhängig von der Länge der verbrückenden

Einheit: während $\text{Py}_2\text{EO}_1 \text{HCOO}$ und $\text{Py}_2\text{EO}_2 \text{HCOO}$ bei Erhöhung der Temperatur nur geringe Steigungen der CMC aufweisen, ist bei $\text{Py}_2\text{EO}_3 \text{HCOO}$ und $\text{Py}_2\text{EO}_7 \text{HCOO}$ ein deutlicher Anstieg der CMC zu erkennen. Der Ionisationsgrad der Mizellen α erhöhte sich mit wachsender Kettenlänge und Temperatur. Dies ist durch die höhere Ladungsdichte bei kürzeren Verbrückungen erklärbar, die zu einer stärkeren elektrostatischen Abstoßung der Kopfgruppen im Mizellverbund führen und zu einer stärkeren Bindung der Gegenionen führen. Die Unterschiede in der Ladungsdichte können auch als Erklärung für die niedrigeren – und damit stärker exothermen – ΔH_m -Werte der längeren verbrückenden Einheiten herangezogen werden. Die Entropie der Mizellbildung ΔS_m wurde durch eine Verkürzung der verbrückenden Einheit erhöht. Eine mögliche Erklärung könnte sich durch intramolekulare Alkylkettenkondensation [175] ergeben, die sich eher bei längeren verbrückenden Einheiten, aufgrund der höheren konformativen Beweglichkeit, ergeben kann [117]. Daraus resultiert, dass ΔG_m -Werte stärker negativ werden, wenn die Länge der verbrückenden Einheit verringert wird. Dies stimmt mit den Ergebnissen für ähnliche Ethylenoxid-verbrückte kationische Geminitside überein.

Das nichtlineare Verhalten, welches bei den Py_2EO_m im prä-mizellaren Bereich gefunden wurde, ist vermutlich auf Ionenpaarung zurückzuführen [10] [117]. Die nichtlinearen Effekte, die sich mit Erhöhung der Temperatur ergeben, wären dann durch das Auflösen von Ionenpaaren mit Erhöhung der Temperatur erklärbar, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Bei tiefen Temperaturen lägen dann schon bei sehr geringen Konzentrationen gepaarte Ionen vor, sodass derartige Effekte nicht beobachtet werden.

Die experimentellen Daten der Leitfähigkeitsmessungen, Tensiometrie und Lichtstreuungsexperimente führen, unter Berücksichtigung struktureller Überlegungen, zu der Vermutung, dass es durch das Vorhandensein des aciden Protons der Amidgruppe und den Akzeptoreigenschaften des Formiats zu einer Art „lokalisierter Hydrolyse“ [65] kommt. Diese Erklärungsversuche bleiben jedoch hypothetisch und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht

detaillierter untersucht. Die Mizellbildungsparameter wurden ergänzend durch DLS-Messungen bestätigt, siehe Abbildung 90.

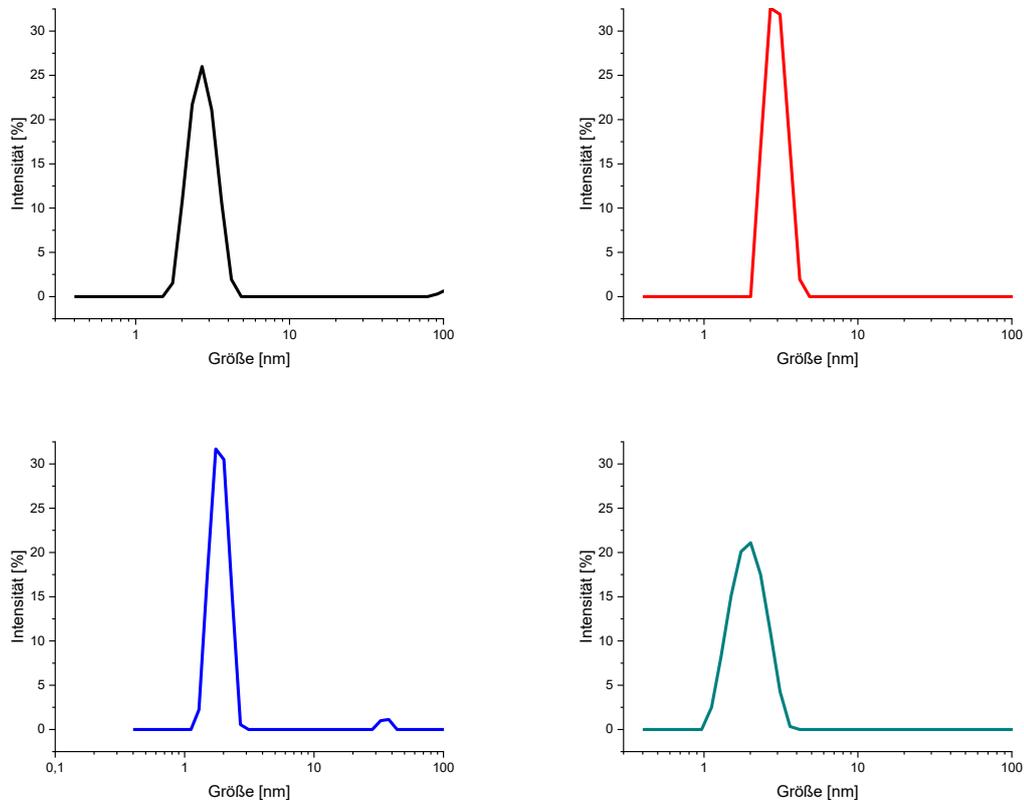


Abbildung 90: DLS-Messung von Py2EO_n HCOO bei 25 °C. $c = 1,2$ CMC. Das Vorhandensein mizellarer Aggregate wird bestätigt.

2.3.7 Zusammenfassung der Ergebnisse amidgebundener kationischer Geminitenside

Als Ergebnisse einer Reihe synthetischer Forschungen wurde die neuartige Klasse der amidgebundenen kationischen Geminitenside hergestellt und untersucht. Schwierigkeiten, die sich durch die besonderen Eigenschaften der Tenside bei der Herstellung und Analytik ergaben, konnten weitestgehend überwunden werden. Es wurden Systeme hergestellt und untersucht, die analog zu Peptidbindungen in Aminosäuren, steuernde Effekte auf die Aggregation besitzen und dadurch zu interessanten

Strukturen, sowohl in zweidimensionalen Langmuir-Filmen als auch in wässrigen Medien ausbilden.

Die Verbindungen ließen sich durch Umsetzung mit preisgünstigen, in großen Mengen verfügbaren Edukten herstellen und verfügen über besondere Eigenschaften, wodurch die Ergebnisse dieser Arbeit möglicherweise auch aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten bedeutungsvoll sind.

Es wurden durch Variation der Struktur Einflussfaktoren ermittelt, durch die sich die Eigenschaften der Tenside in gewünschter Weise modifizieren lassen. Die enorme Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Verbindungen von dem Gegenion machen sie für weitere Forschungsarbeiten interessant, weil derartige Verbindungen unter Umständen als Hilfsstoffe bei Trennungs- und Anreicherungsverfahren eingesetzt werden könnten.

Die besonders starke Neigung zur Adsorption der Tenside an Festkörperoberflächen und die Ausbildung von festen, unlöslichen Filmen wurde bei verschiedenen Geminitensiden festgestellt, jedoch nur am Rande untersucht. Diese Eigenschaften machen derartige Verbindungen als Forschungsgegenstand zur Gestaltung neuartiger „molekulare Anker“ interessant und könnten u. a. bei der Erforschung neuartiger wasserbasierter hydrophober Beschichtungsmethoden von Bedeutung sein.

Wie gezeigt werden konnte, wird die Löslichkeit der Verbindungen deutlich verbessert, wenn die klassischen Gegenionen, wie Halogenide, durch Formiate ersetzt wurden. Dabei spielte vor allem auch der hydrophile Charakter der Umgebung der Kopfgruppe eine entscheidende Rolle, sodass insbesondere Polyethylenoxidketten, die an das heterocyclische Stickstoffatom gebunden waren, eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit bewirkten. Im Falle der auf Weinsäure basierenden Verbindung 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br, die sowohl über Ethylenoxidketten als auch über Hydroxygruppen in der Nähe der kationischen Pyridiniumgruppen verfügte, ließ sich gute Wasserlöslichkeit durch die Bromidform erreichen.

Besondere Wechselwirkungen wurden deutlich, indem gezeigt werden konnte, dass sich die Stoffeigenschaften von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br durch Zugabe äquimolarer Mengen der nichtionischen Vorstufe TartPy₂ dramatisch ändern. Dies wurde zum einen durch die sehr schwierige Stofftrennung der beiden Verbindungen im Rahmen der präparativen Arbeiten deutlich, zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Wasserlöslichkeit des Tensids durch Zugabe der Vorstufe verhindert wird. Diese Ergebnisse könnten als Ansatzpunkte zur künftigen Erforschung der Rolle von Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptoren an Tensidkopfgruppen liefern und die „Wasserstoffbrückenbindungshypothese“ [197] validieren. Bedeutungsvoll sind vor dem Hintergrund, der möglicherweise auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen, auch die Eigenschaften der nichtionischen Vorstufen der Typ-2-Tenside: Die experimentellen Daten deuten darauf hin, dass insbesondere TartPy₂ aber auch Py₂, ArPy₂ und ArPy₃ in der Lage sind, Langmuir-Film-analoge Monoschichten an der Wasser-Luft-Grenzfläche auszubilden. Dies ist unter Berücksichtigung der geringen Größe der Moleküle und der fehlenden hydrophoben Gruppen ein erstaunliches Ergebnis. Die Filme wurden durch Brewster-Winkel-Mikroskopie und Messung des Oberflächenpotentials untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Kontext dieser Arbeit als Ergänzung zu verstehen.

Neben den Gegenionen wurde das Löslichkeitsverhalten durch Eigenschaften der verbrückenden Einheit beeinflusst. Es wurde deutlich, dass starre, hydrophobe Verbrückungen zu einer deutlichen Verringerung der Löslichkeit führte, während hydrophile flexible Polyethylenoxideinheiten bei Formiaten zu löslichen Verbindungen führte. NMR-Experimente, die durch die starke Aggregationsneigung der Tenside deutlich beeinflusst wurden, ließen sich bei langen Poyoxyethylenverbrückungen des Py₂EO₇ HCOO auch in Chloroform, ohne weitere Zusätze, Messungen erfolgreich durchführen. Die Natur der Verbrückung wirkte sich auch auf die Eigenschaften von monomolekularen Filmen aus, die durch die Bromide

gebildet wurden. Hier zeigten die ethoxylierten Gemin tenside die Ausbildung von schaumanalogen Zuständen im expandierten Bereich, während das starre aromatische Py₂Ar Br fraktalähnliche festkörperanaloge Strukturen ausbildete.

Der Einfluss der Chiralität auf das Aggregationsverhalten, sowohl in Lösungen als auch in Langmuir-Filmen konnte durch Verbindung 16-TartPy₂-16 HCOO bzw. 16-TartPy₂-16 Br mit den Eigenschaften der achiralen *meso*-Form verglichen werden. Es wurde deutlich, dass Chiralität bei Langmuir-Filmen die Bildung von zweidimensionalen, kristallanalogen Strukturen begünstigt, während nichtkristalline, fraktalähnliche Strukturen bei höheren Filmdrücken durch die *meso*-Form gebildet wurden. Wässrige Lösungen der Formiate zeigten ein deutliches viskoelastisches Verhalten in halbkonzentrierten Lösungen. Hier zeigte sich, dass der Einfluss der chiralen Tenside auf die Viskosität deutlich größer und temperaturbeständiger war als bei den *meso*-Verbindungen. Beide Typen zeigten zudem monoexponentielles Relaxationsverhalten, sodass Rückschlüsse auf das Verschlaufungsnetzwerk fadenförmiger Mizellen gezogen werden konnten.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Durch den weltweit steigenden Bedarf an Konsumgütern, in Verbindung mit höheren Anforderungen an Verbrauchersicherheit und Nachhaltigkeit sind neuartige Lösungen für etablierte Prozesse von hoher Bedeutung. Die Forschung auf dem Gebiet neuartiger Tenside kann vor diesem Hintergrund neue Ansatzpunkte liefern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Untersuchungen der Einflüsse verschiedener struktureller Faktoren auf das Aggregationsverhalten neuartiger Pyridinium-Geminitenside durchgeführt. Der Fokus der Arbeiten lag auf der Untersuchung von Lösungen wässriger Systeme, gleichwohl wurden ergänzende Experimente von kristallinen Tensidfeststoffen und Messungen in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Bedeutung der Gegenionen in Verbindung mit den deutlich stärkeren nichtkovalenten Wechselwirkungen, die sich bei Geminitensiden ergeben wurden systematisch untersucht und allgemeine Zusammenhänge diskutiert. Die Einflüsse struktureller Faktoren des kationischen Grundgerüsts der Tenside wurden für die weitestgehend unerforschte Familie der amidgebundenen kationischen Geminitenside untersucht und interessante Eigenschaften entdeckt. Dabei wurden Einflussfaktoren deutlich, die die Abhängigkeit der Tensideigenschaften von der molekularen Struktur widerspiegeln. Es wurde gezeigt, dass die neuartige Klasse der amidgebundenen Pyridinium-Geminitenside besonders starke kohäsive Wechselwirkungen aufweist, die vermutlich nicht allein auf die üblichen nichtkovalenten Wechselwirkungen von Tensiden zurückzuführen sind, sondern vermutlich durch die Anwesenheit von Wasserstoffbrückendonor- und akzeptorbindungen an der ionischen Kopfgruppe beeinflusst werden, die für ihren Einfluss auf das Aggregationsverhalten bekannt sind [198].

Die erhaltenen Forschungsergebnisse eröffnen eine Vielzahl an weiteren Ansätzen, auf die weitere Forschungsarbeiten aufbauen können. Die molekulare Struktur der amidgebundenen Pyridinium-Geminitenside birgt

die Möglichkeit vielfältige Modifikationen durchzuführen, um das Aggregationsverhalten und den Einfluss der Variationen zu erproben. Neben der weiteren Forschung an geeigneten Gegenionen und deren Einfluss auf das Aggregationsverhalten lassen sich die von Aminopyridin abgeleiteten Tenside durch auf Pyridincarbonsäuren basierende Pyridiniumtenside ergänzen, woraus sich eine große Menge an neuartigen amidgebundenen Pyridinium-Geminitensiden erhalten lassen, die vermutlich ebenso interessante Eigenschaften zeigen.

Die Ergebnisse der Arbeit verdeutlichen einige Tendenzen zwischen strukturellen Größen und den Auswirkungen auf die Tensideigenschaften. Es wurde deutlich, dass sich aufgrund der komplexen wechselseitigen Beziehungen nur begrenzt Vorhersagen über die Eigenschaften eines Stoffs auf Grundlage der Struktur treffen lassen, sodass den experimentellen Arbeiten ein hoher Stellenwert zukommt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Physikalische Chemie der Tenside* in *Die Tenside* **1993**, Kosswig K.; Stache H., Hanser, München 1-114.
- [2] H. -D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie* **2002**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [3] Menger, F. M.; Keiper, J. S. Gemini surfactants *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, 39(11), 1907-1920.
- [4] Fuoss, R. M.; Edelson, D. Bolaform electrolytes. I. Di-(β -trimethylammonium ethyl) succinate dibromide and related compounds *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73, 269-273.
- [5] Fuhrhop, J.-H.; Wang, T. Bolaamphiphiles *Chemical reviews* **2004**, 104(6), 2901-2937.
- [6] Zana, R. Dimeric (gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, 248(2), 203-220.
- [7] Menger, F. M.; Littau, C. A. Gemini-surfactants: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 1451-1452.
- [8] Menger, F. M.; Littau, C. A. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 10083-10090.
- [9] Zana, R.; Benrraou, M.; Rueff, R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree *Langmuir* **1991**, 7, 1072-1075.
- [10] Frindi, M.; Michels, B.; Levy, H.; Zana, R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants. 4. Ultrasonic Absorption Studies of Amphiphile Exchange between Micelles and Bulk Phase in Aqueous Micellar Solution *Langmuir* **1994**, 10(4), 1140-1145.
- [11] Rosen, M. J. Geminis: a new generation of surfactants *CHEMTECH* **1993**, 23(3), 30-33.
- [12] Zana, R. *Physicochemical Properties of Dimeric Surfactants in Aqueous Solution* in *Structure-Performance Relationships in Surfactants* **1997** Esumi, K.; Ueno, M., Marcel Dekker, Inc., New York 255-284.
- [13] Zana, R. Gemini (dimeric) surfactants *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, 1(5), 566-571.

- [14] Kumar, N.; Tyagi, R. Industrial Applications of Dimeric Surfactants: A Review *Journal of Dispersion Science and Technology* **2014**, 35(2), 205-214.
- [15] Kirby, A. J.; Camilleri, P.; Engberts, J. B. F. N.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M.; Soderman, O.; Bergsma, M.; Bell, P. C.; Fielden, M. L.; et al. Gemini surfactants: New synthetic vectors for gene transfection *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, 42(13), 1448-1457.
- [16] Bombelli, C.; Caracciolo, G.; Di Profio, P.; Diociaiuti, M.; Luciani, P.; Mancini, G.; Mazzuca, C.; Marra, M.; Molinari, A.; Monti, D.; et al. Inclusion of a photosensitizer in liposomes formed by DMPC/gemini surfactant: correlation between physicochemical and biological features of the complexes *Journal of Medicinal Chemistry* **2005**, 48(15), 4882-4891.
- [17] Xia, J.; Zana, R. *Applications of Gemini Surfactants in Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications* **2004**, Zana, R.; Xia, J., Marcel Dekker, Inc., New York, 301–321.
- [18] Borde, C.; Nardello, V.; Wattebled, L.; Laschewsky, A.; Aubry, J.-M. A gemini amphiphilic phase transfer catalyst for dark singlet oxygenation *Journal of Physical Organic Chemistry* **2008**, 21(7-8), 652-658.
- [19] Pahi, A. B.; Kiraly, Z.; Mastalir, A.; Dudas, J.; Puskas, S.; Vago, A. Thermodynamics of Micelle Formation of the Counterion Coupled Gemini Surfactant Bis(4-(2-dodecyl)benzenesulfonate)-Jeffamine Salt and Its Dynamic Adsorption on Sandstone *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112(48), 15320-15326.
- [20] Ikeda, I. *Synthesis of Gemini (Dimeric) Surfactants and Related Surfactants in Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications* **2004**, Zana, R.; Xia, J., Marcel Dekker, Inc., New York, 9-35.
- [21] Xia, J.; Zana R. *Introduction* in in *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications* **2004**, Zana, R.; Xia, J. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1–8.
- [22] Yiv, S.; Zana, R. Chemical relaxation and equilibrium studies of association in aqueous solutions of bolaform detergents. 2. Hexadecane-1,16-bis(trimethylammonium bromide) and dodecane-1,12-bis(tributylammonium bromide) *Journal of Colloid and Interface Science* **1980**, 77(2), 449-455.
- [23] Giesy, J. P.; Kannan, K. Perfluorochemical surfactants in the environment *Environmental Science and Technology* **2002**, 36(7), 146A-152A.
- [24] Ellis, D. A.; Mabury, S. A.; Martin, J. W.; Muir, D. C. G. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment *Nature (London, United Kingdom)* **2001**, 412(6844), 321-324.
- [25] Mojsiewicz-Pienkowska, K.; Jamrogiewicz, M.; Szymkowska, K.; Krenczkowska, D. Direct human contact with siloxanes (silicones) - safety or

- risk part 1. Characteristics of siloxanes (silicones) *Frontiers in Pharmacology* **2016**, 7, 132/1-132/8.
- [26] Johansson, I.; Svensson, M. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2001**, 6(2), 178-188.
- [27] Gonzalez, S.; Barcelo, D.; Petrovic, M. Advanced liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS) methods applied to wastewater removal and the fate of surfactants in the environment *Trends in Analytical Chemistry* **2007**, 26(2), 116-124.
- [28] Fell, B. *Rohstoffe und Vorprodukte für die technische Synthese von Tensiden in Die Tenside* **1993**, Kosswig K.; Stache H., Hanser, München 179-202.
- [29] Mulligan, C. N. Environmental applications for biosurfactants *Environmental Pollution (Amsterdam, Netherlands)* **2004**, 133(2), 183-198.
- [30] Hill, K.; Rhode, O. Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications *Fett/Lipid* **1999**, 101(1), 25-33.
- [31] Douglas S.; Hayes G *Bioprocessing Approaches to Synthesize Bio-based Surfactants and Detergents in Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing* **2012**, Dunford N. T. John Wiley & Sons, Inc. 247.
- [32] Täuber, G. Zum Umweltverhalten von Kationentensiden *Tenside, Surfactants Detergents* **1988**, 25, 134-136.
- [33] Chwala, A. Die Anwendung von Kationentenside in der Technik II *Tenside* **1967**, 4(12) 390-394.
- [34] Godfrey, K. M. Cationic emulsifiers in cosmetics *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1966**, 17(1), 17-27.
- [35] Kunz, W.; Maurer, E.; Klein, R.; Touraud, D.; Rengstl, D.; Harrar, A.; Dengler, S.; Zech, O. Low Toxic Ionic Liquids, Liquid Catanionics, and Ionic Liquid Microemulsions *Journal of Dispersion Science and Technology* **2011**, 32(12), 1694-1699.
- [36] Mishra, Shilpi; Tyagi, V. K. Ester quats: the novel class of cationic fabric softeners *Journal of Oleo Science* **2007**, 56(6), 269-276.
- [37] Jungermann, E. *Introduction in Cationic Surfactants* **1970**, Jungermann, E., Marcel Dekker, Inc., New York, 1-5.
- [38] Kosswig, K. *Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Tensiden in Die Tenside* **1993**, Kosswig K.; Stache H., Hanser, München, 115-178.
- [39] Purkait, M. K.; DasGupta, S.; De, S. Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant *Separation and Purification Technology* **2004**, 37(1), 81-92.

- [40] Grieves, R. B. Foam fractionation and ion flotation of simple and complex anions with cationic surfactants *Israel Journal of Chemistry* **1990**, 30(3), 263-70.
- [41] Elsabahy, M.; Badea, I.; Verrall, R.; McDonald, D.; Foldvari, M. *Dicationic gemini nanoparticle design for gene therapy* in *Organic Nanomaterials* **2013**, Torres, T.; Bottari, G. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 509-528.
- [42] Cross, J. T. *Analytical Chemistry of Cationic Surfactants* in *Cationic Surfactants* **1970**, Jungermann, E., Marcel Dekker, Inc., New York, 419-488.
- [43] Cai, B.; Li, X.; Yang, Y.; Dong, J. Surface properties of Gemini surfactants with pyrrolidinium head groups *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 370(1), 111-116.
- [44] Zhang, Q.; Gao, Z.; Xu, F.; Tai, S. Effect of hydrocarbon structure of the headgroup on the thermodynamic properties of micellization of cationic gemini surfactants: An electrical conductivity study *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 371(1), 73-81.
- [45] Zhou, L.; Jiang, X.; Li, Y.; Chen, Z.; Hu, X. Synthesis and Properties of a Novel Class of Gemini Pyridinium Surfactants *Langmuir* **2007**, 23(23), 11404-11408.
- [46] Ao, M.; Xu, G.; Zhu, Y.; Bai, Y. Synthesis and properties of ionic liquid-type Gemini imidazolium surfactants *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, 326(2), 490-495.
- [47] Sharma, V. D.; Ilies, M. A. Heterocyclic Cationic Gemini Surfactants: A Comparative Overview of Their Synthesis, Self-assembling, Physicochemical, and Biological Properties *Medicinal Research Reviews* **2014**, 34(1), 1-44.
- [48] Frank, H. S.; Evans, M. W. Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes *Journal of Chemical Physics* **1945**, 13, 507-532.
- [49] Israelachvili, J. N.; *Intermolecular and Surface Forces* **2011**, Academic Press 158.
- [50] Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes* **1980**, J. B. Duke, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- [51] Hillyer, M. B.; Gibb, B. C. Molecular Shape and the Hydrophobic Effect *Annual Review of Physical Chemistry* **2016**, 67, 307-329.
- [52] Merlino, A.; Pontillo, N.; Graziano, G. A driving force for polypeptide and protein collapse *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19(1), 751-756.

- [53] Buchanan, P.; Aldiwan, N.; Soper, A. K.; Creek, J. L.; Koh, C. A. Decreased structure on dissolving methane in water *Chemical Physics Letters* **2005**, 415(1-3), 89-93.
- [54] Ramos, S.; Neilson, G. W.; Barnes, A. C.; Buchanan, P. An anomalous X-ray diffraction study of the hydration structures of Cs⁺ and I⁻ in concentrated solutions *Journal of Chemical Physics* **2005**, 123(21), 214501/1-214501/10.
- [55] Graziano, G. Shedding light on the hydrophobicity puzzle *Pure and Applied Chemistry* **2016**, 88(3), 177-188.
- [56] Ben-Naim, A. Myths and verities in protein folding theories: From Frank and Evans iceberg-conjecture to explanation of the hydrophobic effect *Journal of Chemical Physics* **2013**, 139(16), 165105/1-165105/8.
- [57] Hofmeister, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, 24: 247.
- [58] Leontidis, E. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, 7(1,2), 81-91.
- [59] Omta, A. W.; Kropman, M. F.; Woutersen, S.; Bakker, H. J. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water *Science (Washington, DC, United States)* **2003**, 301(5631), 347-349.
- [60] Batchelor, J. D.; Olteanu, A.; Tripathy, A.; Pielak, G. J. Impact of Protein Denaturants and Stabilizers on Water Structure *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126(7), 1958-1961.
- [61] Zhao, H. Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2006**, 81(6), 877-891.
- [62] Zapf, A.; Beck, R.; Platz, G.; Hoffmann, H. Calcium surfactants: a review *Advances in Colloid and Interface Science* **2003**, 100-102, 349-380.
- [63] Debye, P.; Hückel, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen *Physikalische Zeitschrift* **1923**, 24, 185-206.
- [64] Diamond, R. M. Activity coefficients of strong electrolytes. The halide salts *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 4808-4812.
- [65] Robinson, R. A.; Harned, H. S. Some aspects of the thermodynamics of strong electrolytes from electromotive force and vapor-pressure measurements *Chemical Reviews* **1941**, 28, 419-476.
- [66] Diamond, R. M. The aqueous solution behavior of large univalent ions. A new type of ion pairing *Journal of Physical Chemistry* **1963**, 67(12), 2513-2516.

- [67] Heckmann, K.; Schwarz, R.; Strnad, J. Determination of Krafft point and CMC of hexadecylpyridinium salts in electrolyte solutions *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, 120(1), 114-117.
- [68] Cohen, I.; Vassiliades, T. Critical phenomena in aqueous solutions of long-chain quaternary ammonium salts. II. Specificity and lightscattering properties *Journal of Physical Chemistry* **1961**, 65, 1774-1781.
- [69] Samis, C. S.; Hartley, G. S. Transport numbers of paraffin chain salts in aqueous solution. III. Measurements on several salts. Effect of valence and nature of the ion of opposite charge *Transactions of the Faraday Society* **1938**, 34, 1288-1305.
- [70] Ford, W. P. J.; Ottewill, R. H.; Parreira, H. C. Light-scattering studies on dodecylpyridinium halides *Journal of Colloid and Interface Science* **1966**, 21(5), 522-533.
- [71] Marcus, Y.; Hefter, G. Ion pairing *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2006**, 106(11), 4585-4621.
- [72] Collins, K. D. Charge density-dependent strength of hydration and biological structure *Biophysical Journal* **1997**, 72(1), 65-76.
- [73] Shelton, C. M.; Koch, J. T.; Desai, N.; Wheeler, J. F. Enhanced selectivity for capillary zone electrophoresis using ion-pair agents *Journal of Chromatography A* **1997**, 792(1 + 2), 455-462.
- [74] Partridge, M. W.; Chilton, J. Reversed-phase partition chromatography *Nature (London, United Kingdom)* **1951**, 167, 79-80.
- [75] Kikuchi, Y.; Takahashi, N.; Suzuki, T.; Sawada, K. Liquid-liquid extraction of alkali metal ions with nonionic surfactant having a poly(oxyethylene) chain *Analytica Chimica Acta* **1992**, 256(2), 311-318.
- [76] Mason, S. F. The electronic spectra of N-heteroaromatic systems. VIII. Charge transfer spectra of quaternary iodides *Journal of the Chemical Society* **1960**, 2437-2444.
- [77] Sugihara, G.; Hisatomi, M. Roles of counterion binding in the micelle formation of ionic surfactants in water *Journal of Japan Oil Chemists' Society* **1998**, 47(7), 661-683.
- [78] Klevens, H. B. Structure and aggregation in dilute solutions of surface-active agents *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1953**, 30, 74-80.
- [79] Wettig, S. D.; Li, X.; Verrall, R. E. Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Ethoxylated Spacers in Aqueous Solution *Langmuir* **2003**, 19(9), 3666-3670.
- [80] Zhou, L.; Yue, J.; Fan, Y.; Wang, Y. Self-Assembly and Chiral Recognition of Chiral Cationic Gemini Surfactants *Langmuir* **2018**, 34(43), 12924-12933.

- [81] Menger, F. M.; Keiper, J. S.; Azov, V. Gemini Surfactants with Acetylenic Spacers *Langmuir* **2000**, 16(5), 2062-2067.
- [82] Hattori, N.; Yoshino, A.; Okabayashi, H.; O'Connor, C. J. Conformational Analysis of (Phenylenedimethylene)bis(n-octylammonium)dibromides in Aqueous Solution. Conformational Change upon Micellization *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102(45), 8965-8973.
- [83] Wang, X.; Wang, J.; Wang, Y.; Yan, H.; Li, P.; Thomas, R. K. Effect of the nature of the spacer on the aggregation properties of gemini surfactants in an aqueous solution *Langmuir* **2004**, 20(1), 53-56.
- [84] Maiti, P. K.; Chowdhury, D. Micellar aggregates of gemini surfactants: Monte Carlo simulation of a microscopic model *Europhysics Letters* **1998**, 41(2), 183-188.
- [85] Zana, R.; Talmon, Y. Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants *Nature (London, United Kingdom)* **1993**, 362(6417), 228-230.
- [86] Dreja, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Mays, H.; Tieke, B. Cationic Gemini Surfactants with Oligo(oxyethylene) Spacer Groups and Their Use in the Polymerization of Styrene in Ternary Microemulsion *Langmuir* **1999**, 15(2), 391-399.
- [87] Hadgiivanova, R.; Diamant, H. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules: Aggregate lifetime and polydispersity *Journal of Chemical Physics* **2009**, 130(11), 114901/1-114901/5.
- [88] Mukerjee, P.; Mysels, K. J.; Dulin, C. I. Dilute solutions of amphiphilic ions. I. Conductivity of strong salts and dimerization *Journal of Physical Chemistry* **1958**, 62, 1390-1396.
- [89] Mukerjee, P. Nature of the association equilibria and hydrophobic bonding in aqueous solutions of association colloids *Advances in Colloid and Interface Science* **1967**, 1(3), 241-275.
- [90] Song, L. D.; Rosen, M. J. Surface Properties, Micellization, and Premicellar Aggregation of Gemini Surfactants with Rigid and Flexible Spacers *Langmuir* **1996**, 12(5), 1149-1153.
- [91] Castro, M. J. L.; Kovensky, J.; Fernandez C., A. New Family of Nonionic Gemini Surfactants. Determination and Analysis of Interfacial Properties *Langmuir* **2002**, 18(7), 2477-2482.
- [92] Bennion, B. C.; Eyring, E. M. Kinetics of micelle dissociation by a light-scattering temperature jump method *Journal of Colloid and Interface Science* **1970**, 32(2), 286-291.

- [93] Zana, R. Critical Micellization Concentration of Surfactants in Aqueous Solution and Free Energy of Micellization *Langmuir* **1996**, 12(5), 1208-1211.
- [94] Preston, Walter C. Some correlating principles of detergent action *Journal of Physical and Colloid Chemistry* **1948**, 52, 84-97.
- [95] Moroi, Y.; Sugii, R.; Matuura, R. Examination of micelle formation by phase rule *Journal of Colloid and Interface Science* **1984**, 98(1), 184-91.
- [96] Murray, R. C.; Hartley, G. S. Equilibrium between micelles and simple ions, with particular reference to the solubility of long-chain salts *Transactions of the Faraday Society* **1935**, 31, 183-189.
- [97] Menger, F. M.; Jerkunica, J. M.; Johnston, J. C. The water content of a micelle interior. The fjord vs. reef models *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100(15), 4676-4678.
- [98] Stigter, D. On the adsorption of counterions at the surface of detergent micelles *Journal of Physical Chemistry* **1964**, 68(12), 3603-3611.
- [99] Shinoda, K.; Hutchinson, E. Pseudo-phase separation model for thermodynamic calculations on micellar solutions *Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66, 577-582.
- [100] Kitahara, A. *Micelle Formation of Cationic Surfactants in Nonaqueous Media in Cationic Surfactants* **1970**, Jungermann, E., Marcel Dekker, Inc., New York, 289-310.
- [101] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Gold Book* Version 2.3.3 **2014**, 813.
- [102] Lawrence, A. S. C. Soap micelles *Transactions of the Faraday Society* **1935**, 31, 189-200.
- [103] Moroi, Y.; Matuura, R. Relationship between solubility and micellization of surfactants. Micelle temperature range (MTR) instead of Krafft point *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1988**, 61(2), 333-339.
- [104] Phillips, J. N. Energetics of micelle formation *Transactions of the Faraday Society* **1955**, 51, 561-569.
- [105] Anacker, E. W. *Micelle Formation of Cationic Surfactants in Aqueous Media in Cationic Surfactants* **1970**, Jungermann, E., Marcel Dekker, Inc., New York, 203-288.
- [106] Vautier-Giongo, C.; Bales, B. L. Estimate of the Ionization Degree of Ionic Micelles Based on Krafft Temperature Measurements *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107(23), 5398-5403.

- [107] Nakayama, H.; Shinoda, K.; Hutchinson, E. Effect of added alcohols on the solubility and the Krafft point of sodium dodecyl sulfate *Journal of Physical Chemistry* **1966**, 70(11), 3502-3504.
- [108] La Mesa, C.; Coppola, L. Krafft point solubility phenomena *Colloids and Surfaces* **1989**, 35(2-4), 325-328.
- [109] Israelachvili, J. N.; Mitchell, J. D.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, 72(9), 1525-1568.
- [110] Fiscicaro, E.; Compari, C.; Bacciottini, F.; Barbero, N.; Viscardi, G.; Quagliotto, P. Is the counterion responsible for the unusual thermodynamic behaviour of the aqueous solutions of gemini bispyridinium surfactants? *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 443, 249-254.
- [111] Dreja, M.; Tieke, B. Polymerization of Styrene in Ternary Microemulsion Using Cationic Gemini Surfactants *Langmuir* **1998**, 14(4), 800-807.
- [112] Dreja M.; Tieke, B. Polymerization of Styrene in Microemulsion Using Gemini Surfactants *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1998** 102 (11), 1705-1709.
- [113] Safran, S. A.; Pincus, P. A.; Cates, M. E.; MacKintosh, F. C. Growth of charged micelles *Journal de Physique (Paris)* **1990**, 51(6), 503-510.
- [114] Bernheim-Groswasser, A.; Zana, R.; Talmon, Y. Sphere-to-Cylinder Transition in Aqueous Micellar Solution of a Dimeric (Gemini) Surfactant *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104(17), 4005-4009.
- [115] Fairhurst, C. E.; Fuller, S.; Gray, J.; Holmes, M. C.; Tiddy, G. J. T. *Lyotropic surfactant liquid crystals* in *Handbook of Liquid Crystals* **1998**, Demus, D. Wiley-VCH, Weinheim 341-392.
- [116] Tiddy, G. J. T. Surfactant-water liquid crystal phases *Physics Reports* **1980**, 57(1), 1-46.
- [117] Zana, R. State of Gemini Surfactants in Solution at Concentrations Below the cmc in in *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications* **2004**, Zana, R.; Xia, J. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel 93-108.
- [118] Sasaki, T.; Hattori, M.; Sasaki, J.; Nukina, K. Studies of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions by activity measurements *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1975**, 48(5), 1397-1403.
- [119] Ingram, B. T.; Ottewill R. H. *Adsorption of Cationic Surfactants at Interfaces* in *Cationic Surfactants Physical Chemistry* **1991**, Roubingh, D. N.; Holland, P. M., Marcel Dekker, Inc. 89-91.

- [120] Para, G.; Jarek, E.; Warszynski, P. The Hofmeister series effect in adsorption of cationic surfactants - theoretical description and experimental results *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 122(1-3), 39-55.
- [121] Coleman, B. D.; Fuoss, R. M. Quaternization kinetics. I. Some pyridine derivatives in tetra methylene sulfone *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 5472-5476.
- [122] Kronick, P. L.; Fuoss, R. M. Quaternization kinetics. II. Pyridine and 4-picoline in propylene carbonate *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 6114.
- [123] Hirsch, E.; Fuoss, R. M. Quaternization kinetics. III. Pyridine and 4-picoline in 2,4-dimethylsulfolane *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 6115.
- [124] Watanabe, M.; Fuoss, R. M. Quaternization kinetics. IV. Pyridine and 4-picoline in ethylene carbonate and 4-picoline in mixtures of propylene carbonate and diphenyl ether *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 527-529.
- [125] Krusche, G. *Zur Analytik der Tenside in Die Tenside* **1993**, Kosswig K.; Stache H., Hanser, München, 260-262.
- [126] Campbell, N. *Chemistry of Carbon Compounds* **1957**, E. H. Roods, Elsevier, New York, 504-506.
- [127] Hamann, C. H.; Vielstich, W. *Elektrochemie* **2005**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [128] Gerätebeschreibung WTW Cond 3710.
- [129] Evans, H. C. Alkyl sulfates. I. Critical micelle concentrations of the sodium salts *Journal of the Chemical Society* **1956**, 579-586.
- [130] Carpena, P.; Aguiar, J.; Bernaola-Galvan, P.; Ruiz, C. C. Problems Associated with the Treatment of Conductivity-Concentration Data in Surfactant Solutions: Simulations and Experiments *Langmuir* **2002**, 18(16), 6054-6058.
- [131] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces* **2011**, Israelachvili, J. N., Academic Press 512.
- [132] Perger, T.-M.; Bester-Rogac, M. Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electric conductivity measurements *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 313(1), 288-295.
- [133] Wedler, G.; Freund, H.-J. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie* **2012**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [134] du Noüy, P. L. An Interfacial Tensiometer for Universal Use *The Journal of General Physiology* **1925**, 7, 5625-5633.

- [135] User Manual DCAT 11; Dataphysics.
- [136] Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Carey, M. C. An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride solutions using quasielastic light scattering spectroscopy *Journal of Physical Chemistry* **1976**, 80(10), 1075-1085.
- [137] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering* **2000**, Courier Dover Publications.
- [138] Winter, R.; Noll, F.; Czeslik, C. *Methoden der Biophysikalischen Chemie* **2011**, Elschenbroich, C.; Hensel, F. Hopf, H. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 155-161.
- [139] Rehage, H.; Hoffmann, H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research *Molecular Physics* **1991**, 74, 933-973.
- [140] Brahmachari, S.; Debnath, S.; Dutta, S.; Das, P. K. Pyridinium based amphiphilic hydrogelators as potential antibacterial agents *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2010**, 6, 859-868.
- [141] Ballauff, M. Flüssig- kristalline Polymere *Chemie in unserer Zeit* **1988**, 2, 63-68.
- [142] Mezger, T. G. *Das Rheologie Handbuch* **2012**, Mezger, T. G., Vincentz Network, Hannover.
- [143] Cates, M. E. Flow behavior of entangled surfactant micelles *Journal of Physics: Condensed Matter* **1996**, 8(47), 9167-9176.
- [144] Cates, M. E. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions *Macromolecules* **1987**, 20, 2289-2296.
- [145] Fischer, P.; Rehage, H. Quantitative description of the non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions *Progress in Colloid & Polymer Science* **1995**, 98, 94-98.
- [146] Fischer, P.; Rehage, H. Non-linear flow properties of viscoelastic surfactant solutions *Rheologica Acta* **1997**, 36(1), 13-27.
- [147] Rouse, P. E., Jr. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers *Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 1272-1280.
- [148] Granek, R.; Cates, M. E. Stress relaxation in living polymers: results from a Poisson renewal model *Journal of Chemical Physics* **1992**, 96(6), 4758-4767.
- [149] Hassan, P. A.; Valaulikar, B. S.; Manohar, C.; Kern, F.; Bourdieu, L.; Candau, S. J. Vesicle to Micelle Transition: Rheological Investigations *Langmuir* **1996**, 12(18), 4350-4357.

- [150] Hardy, W. B. The Influence of Chemical Constitution upon Interfacial Tension *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, 88, 303-313.
- [151] Giles, C. H.; Forrester S. D.; Roberts, G. G.; *Langmuir-Blodgett Films* **1990**, G. G. Roberts, New York: Plenum Press.
- [152] Gaines, G. L.; *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* **1966**, Prigogine, I., John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, 6-27.
- [153] Harkins, W. D.; Feldman, A. The spreading of liquids and the spreading coefficient *Journal of the American Chemical Society* **1922**, 44, 2665-2685.
- [154] Basu, J. K.; Sanyal, M. K. Ordering and growth of Langmuir-Blodgett films: X-ray scattering studies *Physics Reports* **2002**, 363(1), 1-84.
- [155] Gaines, G. L., Jr. The thermodynamic equation of state for insoluble monolayers. I. Uncharged films *Journal of Chemical Physics* **1978**, 69(2), 924-930.
- [156] Rabinovitch, W.; Robertson, R. F.; Mason, S. G. Relaxation of surface pressure and collapse of unimolecular films of stearic acid *Canadian Journal of Chemistry* **1960**, 38, 1881-1890.
- [157] Earnshaw, J. C. Laser light scattering from Langmuir films *Thin Solid Films* **1983**, 99(1-3), 189-95.
- [158] Malcolm, B. R. Studies of the flow of molecular monolayers during compression and the effect of a plateau in the pressure-area curve *Thin Solid Films* **1985**, 134(1-3), 201-208.
- [159] Yamins, H. G.; Zisman, W. A. Electrical properties of unimolecular films on liquids *Journal of Chemical Physics* **1933**, 1, 656-661.
- [160] Kinloch C. D.; McMullen A. I. Improved equipment for the measurement of interfacial potentials *Journal of Scientific Instruments* **1959**, 36, 347-349.
- [161] Peterson, I. R. Kelvin probe liquid-surface potential sensor *Review of Scientific Instruments* **1999**, 70(8), 3418-3424.
- [162] Moebius, D. Morphology and structural characterization of organized monolayers by Brewster angle microscopy *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3(2), 137-142.
- [163] Vollhardt, D. Brewster angle microscopy: A preferential method for mesoscopic characterization of monolayers at the air/water interface *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2014**, 19(3), 183-197.
- [164] Vollhardt, D.; Fainerman, V. B. Characterisation of phase transition in adsorbed monolayers at the air/water interface *Advances in Colloid and Interface Science* **2010**, 154(1-2), 1-19.

- [165] User Manual Nanofilm UltraBAM Accurion.
- [166] Overbeck, G. A.; Hoenig, D.; Moebius, D. Stars, stripes and shells in monolayers: simulation of the molecular arrangement in Schlieren structures *Thin Solid Films* **1994**, 242(1-2), 213-219.
- [167] Brewster, D. On the laws which regulate the polarisation of light by reflexion from transparent bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1815**, 105, 125-159.
- [168] Nandi, N.; Vollhardt, D. Effect of Molecular Chirality on the Morphology of Biomimetic Langmuir Monolayers *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2003**, 103(10), 4033-4075.
- [169] Jacobs, P. T.; Geer, R. D.; Anacker, E. W. Comparison of micellar aggregation numbers as determined by dye solubilization and light scattering *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, 39(3), 611-620.
- [170] Westwell, A. E.; Gunsch, M. O.; Jacobs, P. T.; Anacker, E. W. Ring substituent effects on decylpyridinium bromide micellization *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 137(1), 92-101.
- [171] Sowada, R. Über den Krafft-Punkt ionogener Tenside *Chemische Technik (Leipzig, Germany)* **1985**, 37(11), 470-473.
- [172] Fowler, C. I.; Muchemu, C. M.; Miller, R. E.; Phan, L.; O'Neill, C.; Jessop, P. G.; Cunningham, M. F. Emulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Cationic Switchable Surfactants *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2011**, 44(8), 2501-2509.
- [173] Falkenhagen H.; Ebeling W. *Theorie der Elektrolyte* **1971**, Hirzel Verlag, Leipzig, 558.
- [174] Parreira, H. C.; Lukenbach, E. R.; Lindemann, M. K. O. Physical chemical properties of solutions of bis-quaternary ammonium bromides *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1979**, 56(12), 1015-1021.
- [175] Zana R. *Properties of Micelles and of Micellar Solutions of Gemini (Dimeric) Surfactants in Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications* **2004**, Zana, R.; Xia, J., Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 141-185.
- [176] Mukerjee, P. The nature of the binding of counterions on charged colloids and macromolecules *Journal of Physical Chemistry* **1962**, 66, 943-945.
- [177] Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, 72(9), 1525-1568.

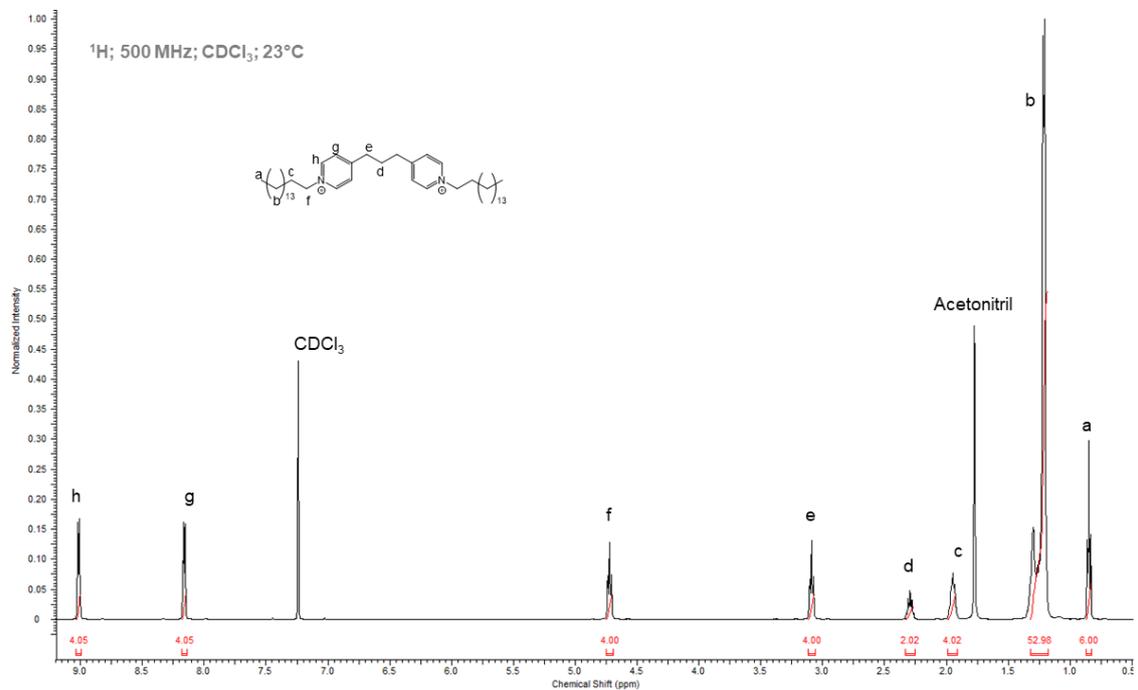
- [178] Davey, T. W.; Ducker, W. A.; Hayman, A. R.; Simpson, J. Krafft Temperature Depression in Quaternary Ammonium Bromide Surfactants *Langmuir* **1998**, 14(12), 3210-3213.
- [179] von Rybinski, W.; Stoll, G.; Hill K. *Alkyl Polyglycosides: Technology, Properties, and Applications* **1997**, VCH, Weinheim, 218.
- [180] Smulders E., Rähse W.; von Rybinski W.; Steber J.; Sung E.; Wiebel F. *Laundry Detergents* **2002**, Wiley-VCH, Weinheim, 49-87.
- [181] EP 998851 A1 20000510, DE 2215503 A 19721012.
- [182] Mason, S. F. Electronic spectra of N-heteroaromatic systems. VII. Analogs of the cinnamoyl anion *Journal of the Chemical Society* **1960**, 1282-1286.
- [183] Banerjee, K.; Roy, S.; Kotal, M.; Biradha, K. Coordination Polymers Containing Tubular, Layered, and Diamondoid Networks: Redox, Luminescence, and Electron Paramagnetic Resonance Activities *Crystal Growth & Design* **2015**, 15(11), 5604-5613.
- [184] Rajput, L.; Biradha, K. Bimetallic clusters of pyridine-appended ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)-amides in designing one- and two-dimensional coordination frameworks *Crystal Growth & Design* **2007**, 7(12), 2376-2379.
- [185] Ghosh, K.; Sarkar, A. R.; Ghorai, A.; Ghosh, U. Design and synthesis of anthracene-based bispyridinium amides: anion binding, cell staining and DNA interaction studies *New Journal of Chemistry* **2012**, 36(5), 1231-1245.
- [186] Das, U. K.; Dastidar, P. Supramolecular Chirality in Organo-, Hydro-, and Metallogels Derived from Bis-Amides of L-(+)-Tartaric Acid: Formation of Highly Aligned 1D Silica Fibers and Evidence of 5-c Net SnS Topology in a Metallogel Network *Chemistry - A European Journal* **2012**, 18(41), 13079-13090, S13079/1-S13079/53.
- [187] Wrigley, A. N.; Stirton, A. J.; Howard, E., Jr. Higher alkyl monoethers of mono- to tetraethylene glycol *Journal of Organic Chemistry* **1960**, 25, 439-444.
- [188] Yuasa, S. Molecular chirality and the origin of life *Journal of Biological Physics* **1994**, 20(1-4), 229-233.
- [189] Ingram B.; Ottewill R. H. *Adsorption of Cationic Surfactants at Interfaces in Cationic Surfactants Physical Chemistry* **1991**, Marcel Dekker, Inc., New York, 89-91.
- [190] Pei, X.; Zhao, J.; Ye, Y.; You, Y.; Wei, X. Wormlike micelles and gels reinforced by hydrogen bonding in aqueous cationic gemini surfactant systems *Soft Matter* **2011**, 7(6), 2953-2960.
- [191] Rosen, M. J.; Mathias, J. H.; Davenport, L. Aberrant Aggregation Behavior in Cationic Gemini Surfactants Investigated by Surface Tension, Interfacial Tension, and Fluorescence Methods *Langmuir* **1999**, 15(21), 7340-7346.

- [192] Wang, Y.; Marques, E. F.; Pereira, C. M. Monolayers of gemini surfactants and their catanionic mixtures with sodium dodecyl sulfate at the air-water interface: Chain length and composition effects *Thin Solid Films* **2008**, 516(21), 7458-7466.
- [193] Tsubone, K.; Ghosh, S. Micelle ionization degree of anionic gemini surfactant having *N,N*-dialkylamide and carboxylate groups *Journal of Surfactants and Detergents* **2003**, 6(3), 225-229.
- [194] Sorrenti, A.; Illa, O.; Ortuno, R. M. Amphiphiles in aqueous solution: well beyond a soap bubble *Chemical Society Reviews* **2013**, 42(21), 8200-8219.
- [195] Borse, M.; Sharma, V.; Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Devi, S. Effect of head group polarity and spacer chain length on the aggregation properties of gemini surfactants in an aquatic environment *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 284(1), 282-288.
- [196] Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 3. Behavior at the air-water interface *Langmuir* **1993**, 9(6), 1465-1467.
- [197] Stubenrauch, C.; Hamann, M.; Preisig, N.; Chauhan, V.; Bordes, R. On how hydrogen bonds affect foam stability *Advances in colloid and interface science* **2017**, 247, 435-443.
- [198] Velu, S. K. P.; Yan, M.; Tseng, K.-P.; Wong, K.-T.; Bassani, D. M.; Terech, P. Spontaneous Formation of Artificial Vesicles in Organic Media *Macromolecules* **2013**, 46(11), 1591-1598.

Spektrenanhang

¹H-NMR-Spektren

a) 4,4'-(Propan-1,3-diyl)bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)bromid



b) 4-Methyl-1-decylpyridin-1-iumbromid

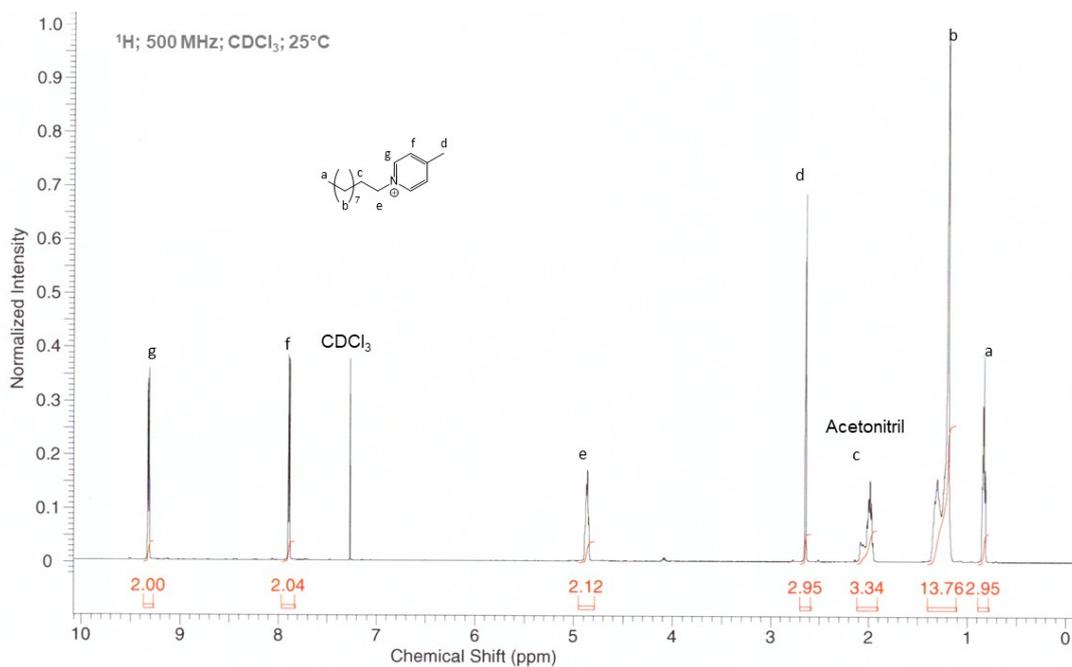


Abbildung 91: ¹H-NMR-Spektren einfacher Pyridiniumtenside.

P1:

N-(Pyridin-3-yl)stearamid

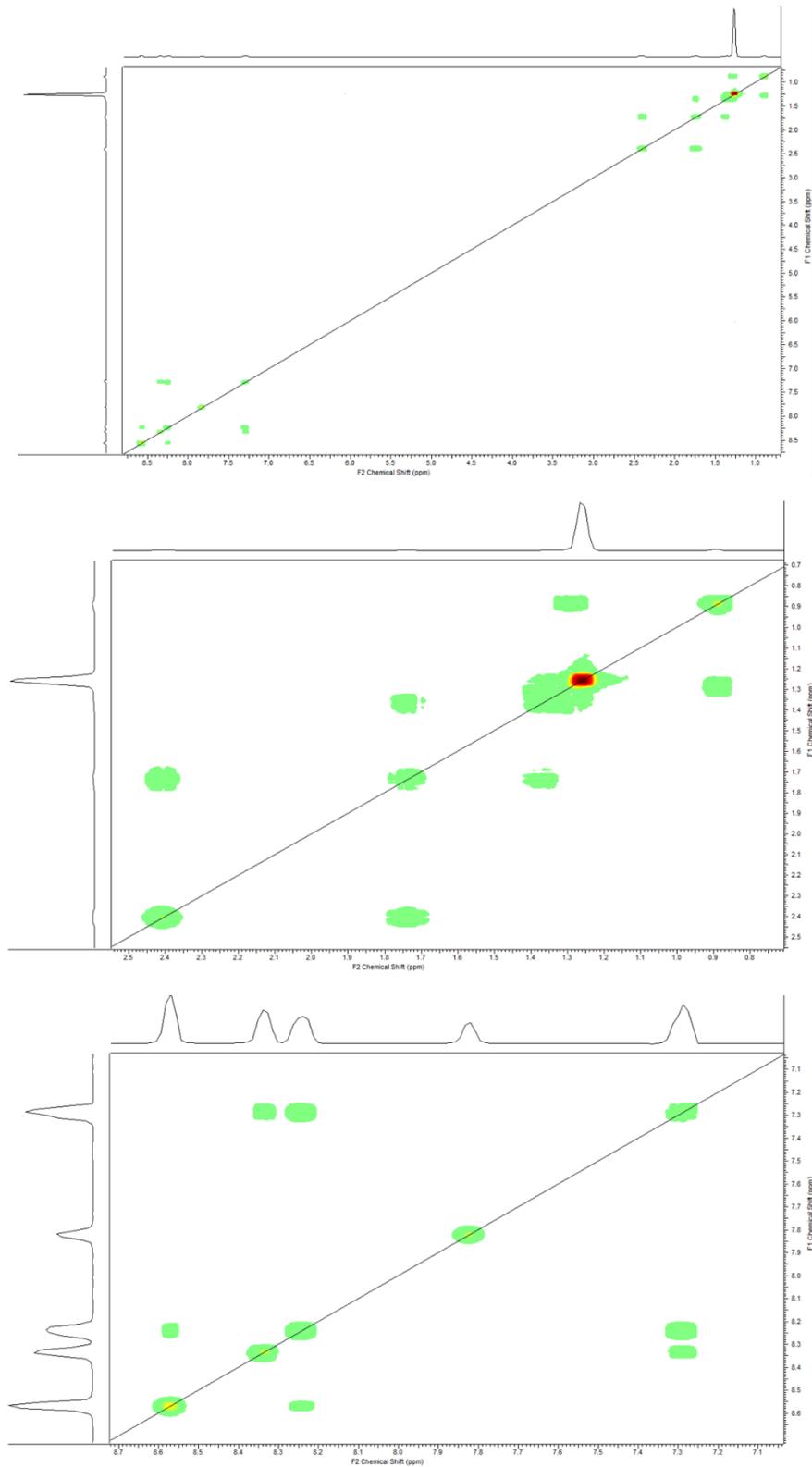


Abbildung 92: COSY Spektrum von P1 (CDCl₃ 25 °C 400MHz).

Py₂EO₁ HCOO:

1,1'-((Ethan-1,2-diy)bis(oxy))bis(ethan-2,1-diy)bis(3-stearamidopyridin-1-ium)

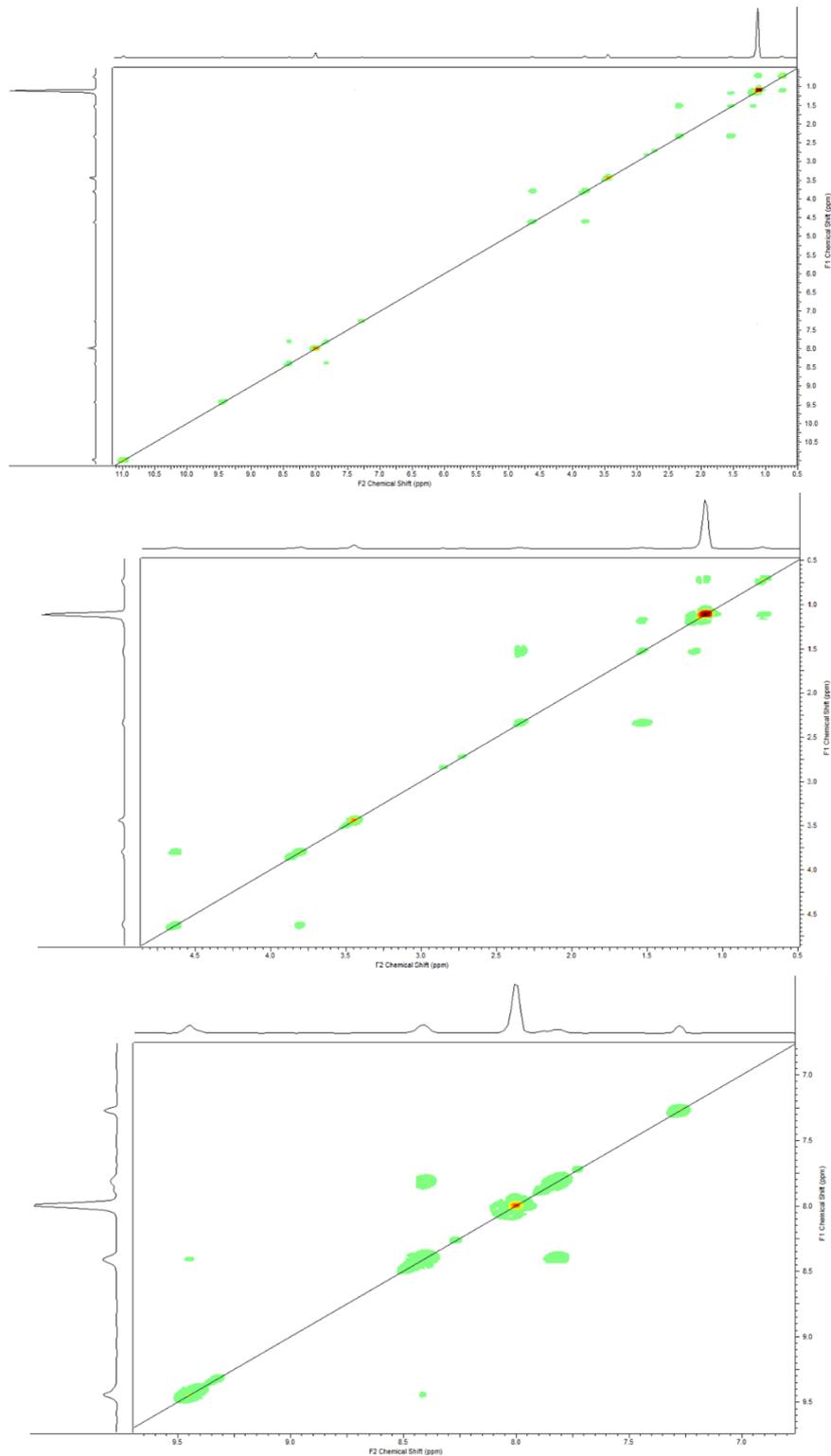


Abbildung 93: COSY Spektrum von Py₂EO₁ HCOO (CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz).

Py₂EO₂ HCOO:

1,1'-(((Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(3-stearamidopyridin-1-ium)

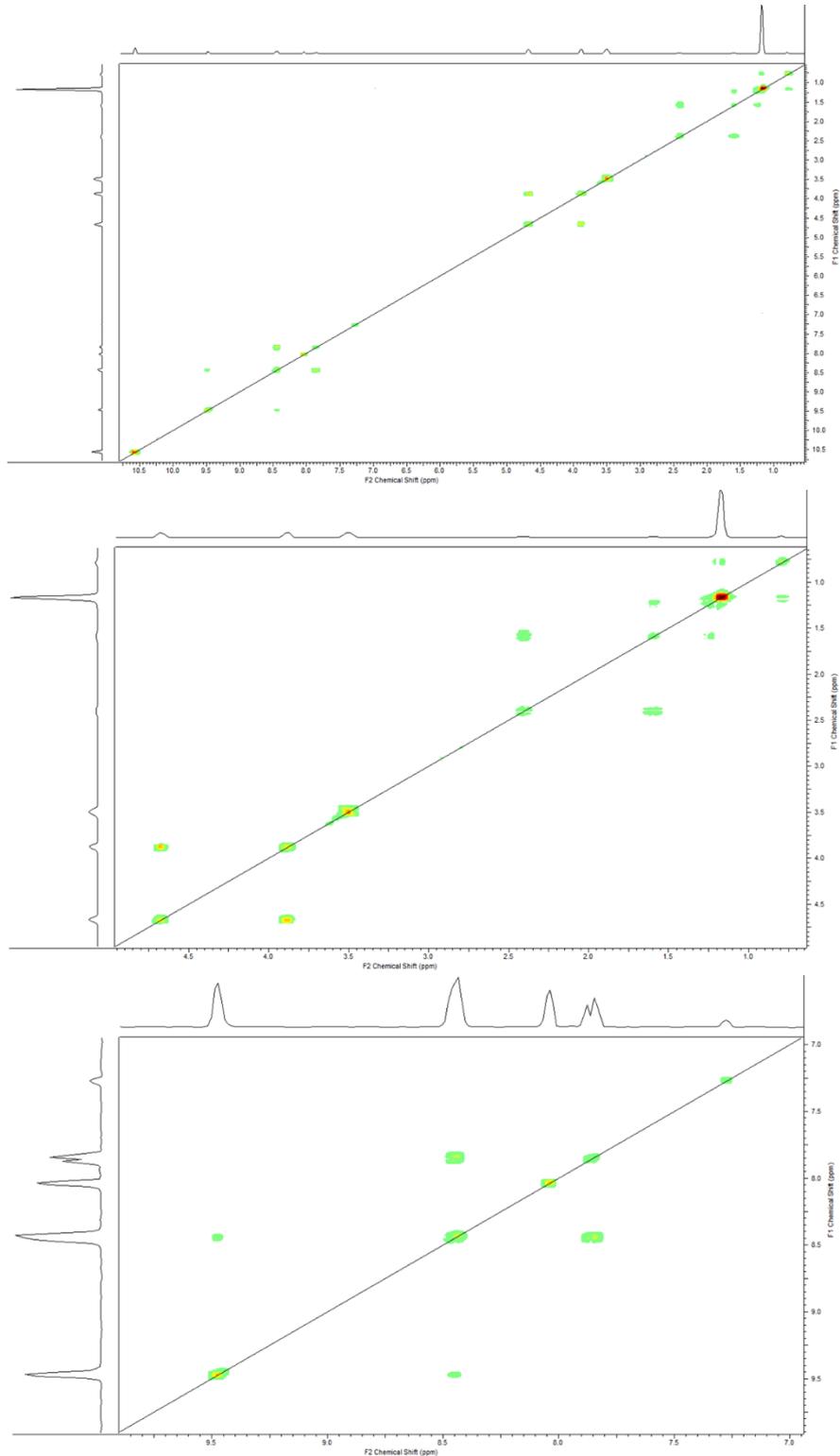


Abbildung 94: COSY Spektrum von Py₂EO₂ HCOO(CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz).

Py₂EO₇ HCOO:

1,1'-[Poly(oxyethylen)]bis(3-stearamidopyridin-1-ium) (*n*=7)

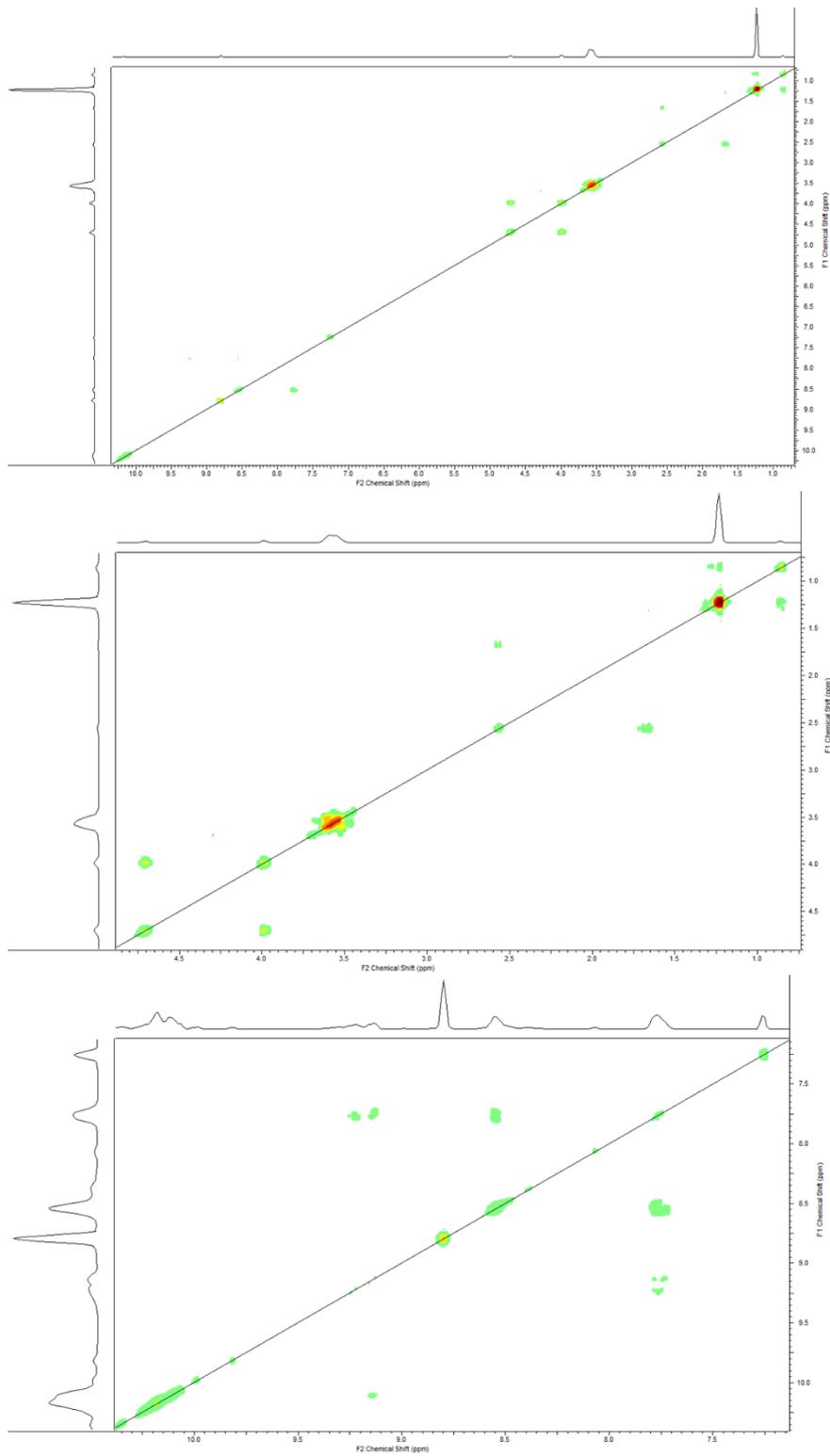


Abbildung 95: COSY Spektrum von Py₇EO₇ HCOO (CDCl₃ 25 °C 400MHz).

Py₂Ar HCOO

1,1'-(1,4-Phenylbis(methylen))bis(3-stearamidopyridin-1-ium) dibromid

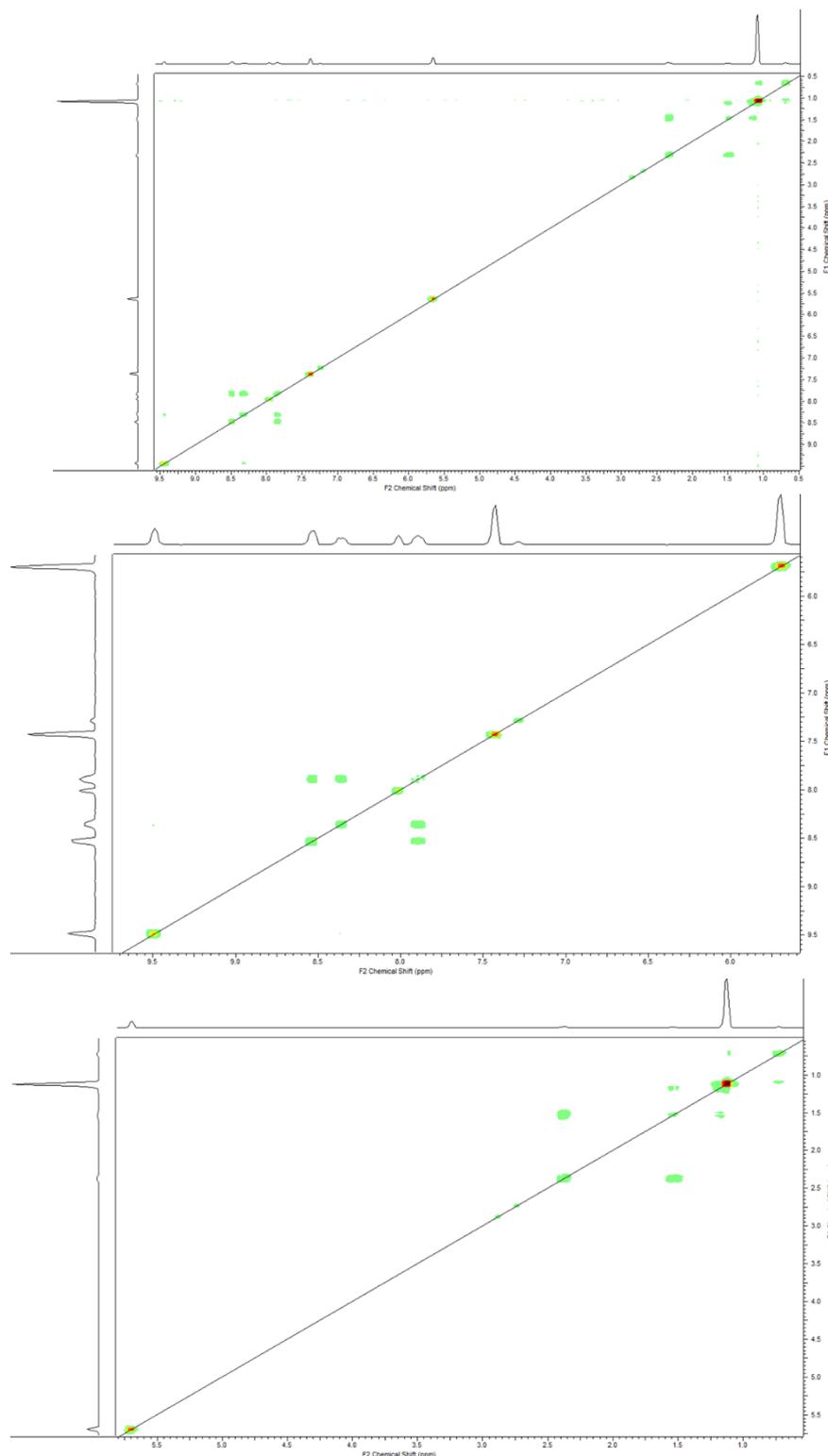


Abbildung 96: COSY Spektrum von Py₂Ar HCOO(CDCl₃, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz).

Typ 2 Vorstufen

TartPy₂

2,3-Dihydroxy-*N*¹,*N*⁴-di(pyridin-3-yl)succinamid

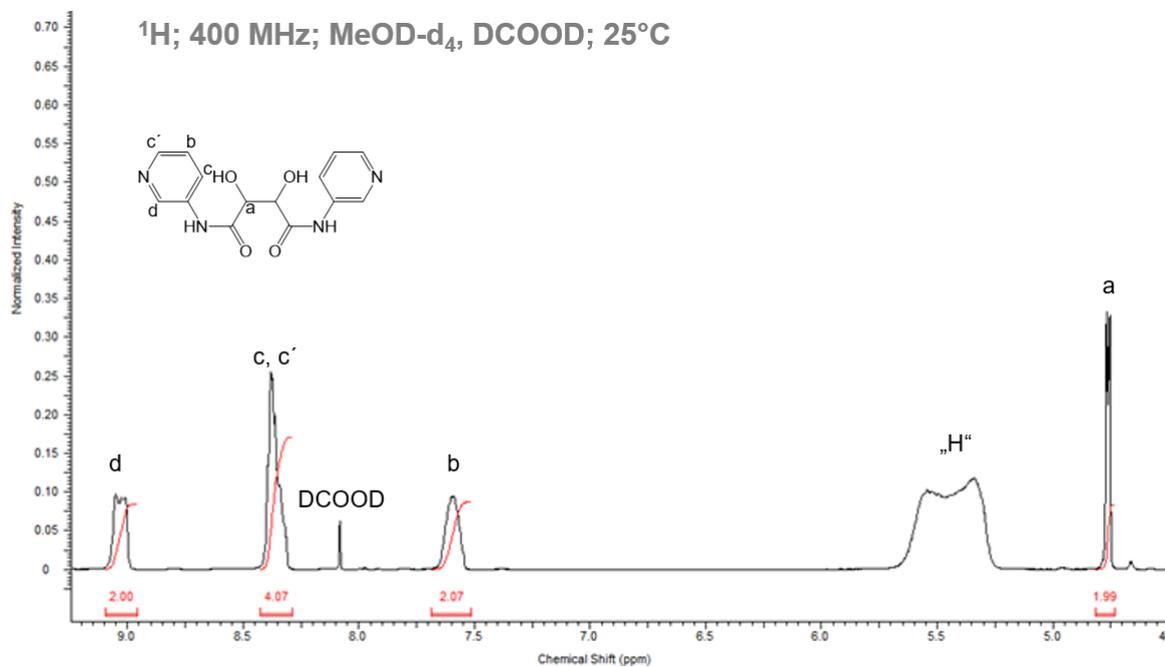


Abbildung 97: ¹H-NMR-Spektren von TartPy₂ (MeOD-d₄ DCOOD 25°C 400 MHz).

¹H: 4,76 (2H); 7,59 (2H); 8,38 (4H); 9,04 (2H)

Py₂

2,2'-Oxybis(*N*-(pyridin-3-yl)acetamid)

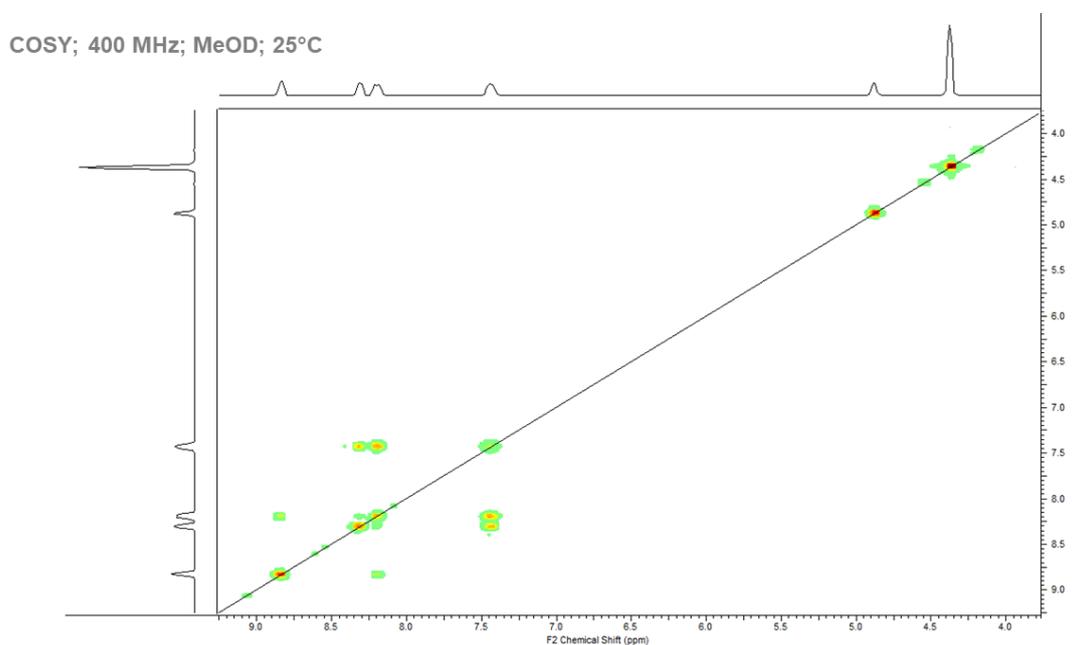


Abbildung 98: COSY Spektrum von Py₂ (MeOD-d₄ 25 °C 400MHz).

Py₃

*N*¹,*N*³,*N*⁵-Tri(pyridin-3-yl)benzene-1,3,5-tricarboxamid

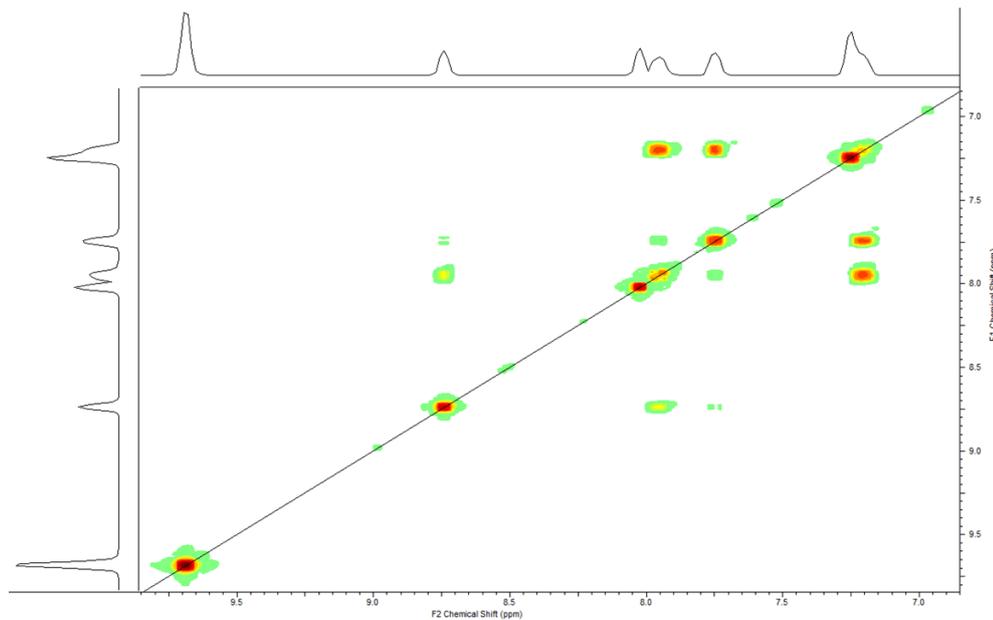


Abbildung 99: COSY Spektrum von Py₃ (DCOOD 25 °C 400MHz).

Typ 2 Geminitside

COSY: *meso*-3,3'-((2,3-Dihydroxysuccinyl)bis(azanediyl))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)

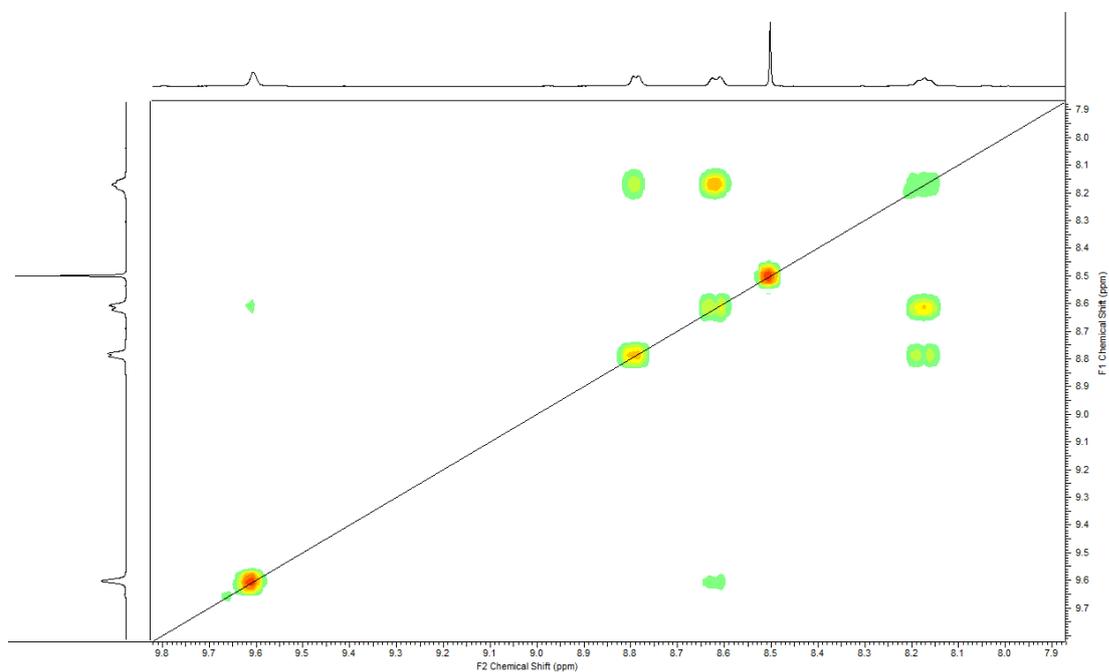
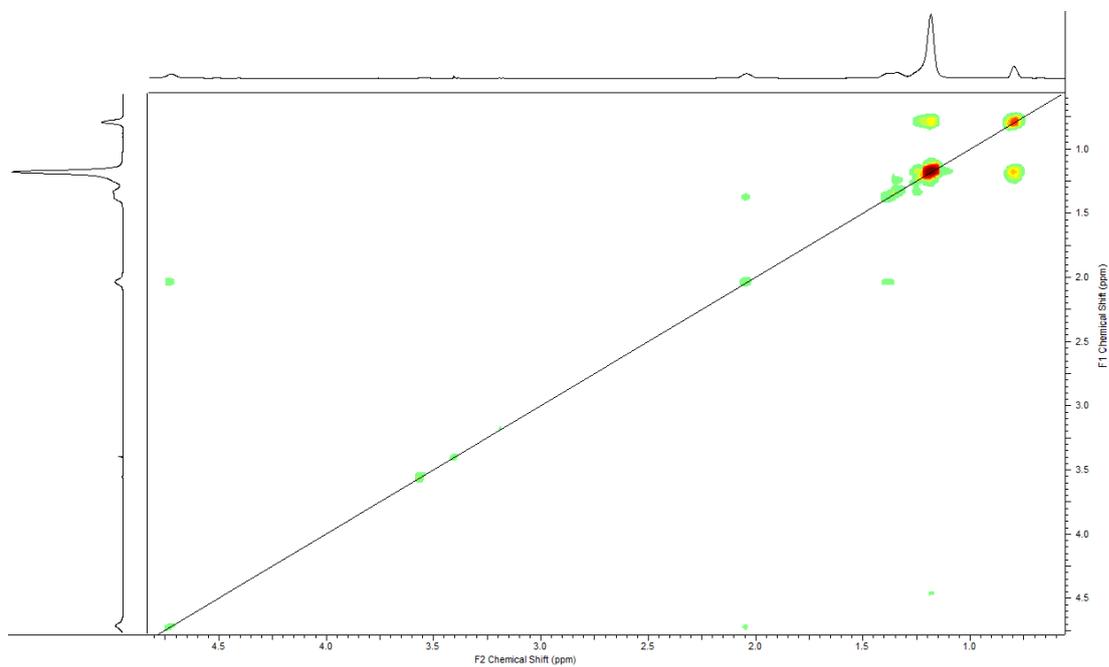
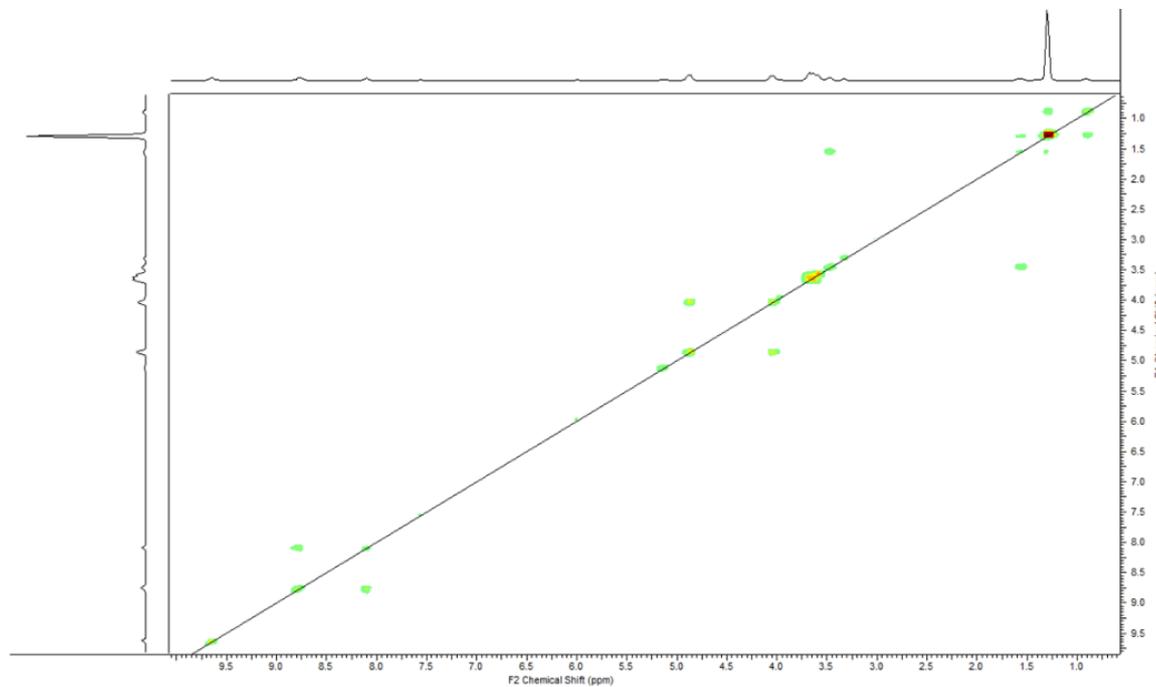


Abbildung 100: COSY Spektrum von *meso*-16-TartPy₂-16 HCOO (500 MHz: MeOD-d₄, DMF-d₇, DCOOD).

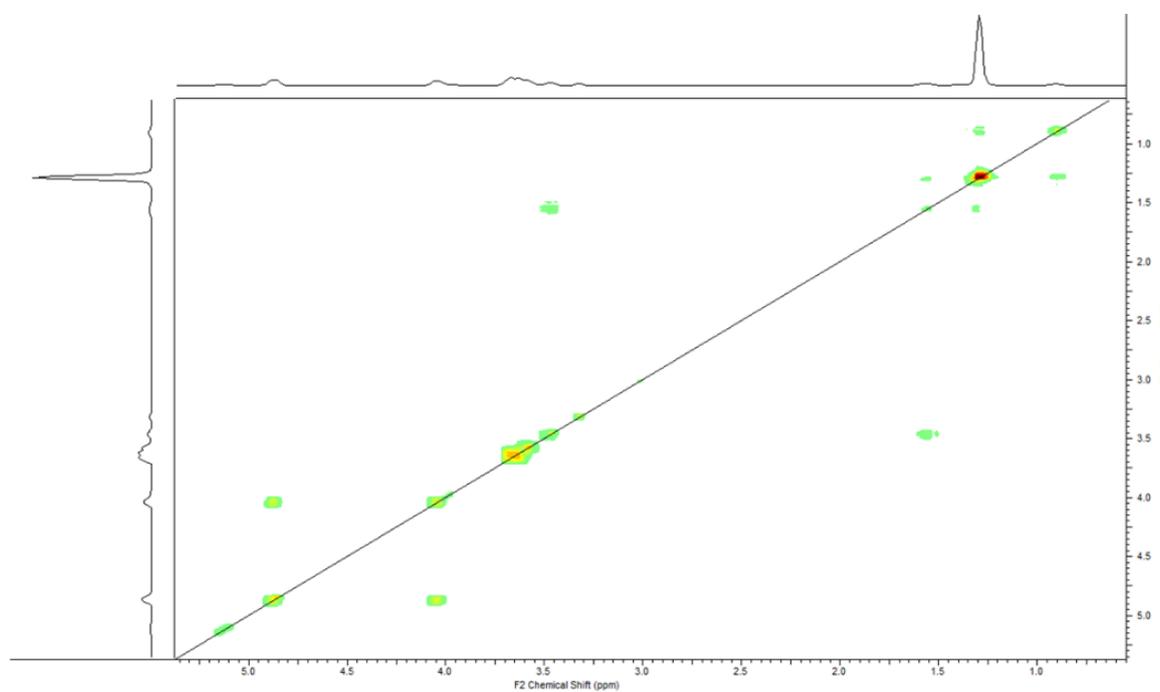
16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br

3,3'-(((2*R*,3*R*)-2,3-Dihydroxysuccinyl)bis(azanediyl))bis(1-(2-(2-(2-(hexadecyloxy)ethoxy)ethoxy)ethyl)pyridin-1-ium) Dibromid

a)



b)



c)

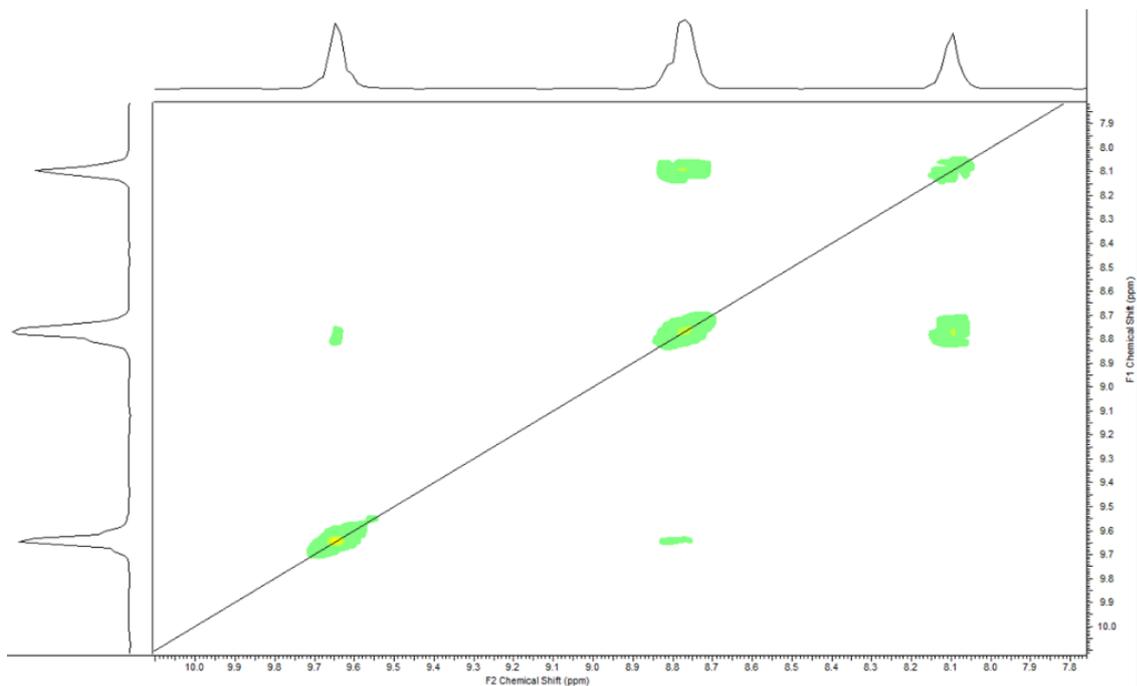


Abbildung 101: COSY Spektrum von 16EO₃-TartPy₂-EO₃16 Br (MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz).

16-ArPy₂-16 HCOO

3,3'-(Terephthaloylbis(azanediy))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)

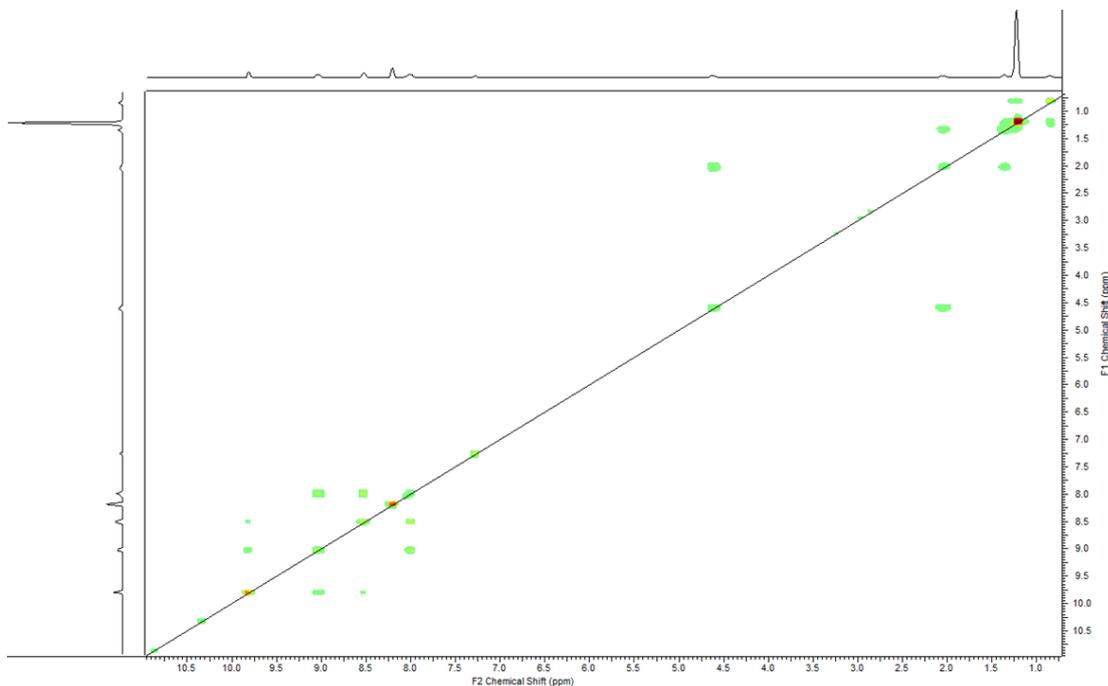


Abbildung 102: COSY Spektrum von 16-ArPy₂-16 HCOO (CDCl₃, MeOD-d₄, DCOOD, DMF-d₇ 25 °C 400MHz).

LC/MS-Messungen

(+)-3,3'-((2,3-Dihydroxysuccinyl)bis(azanediyl))bis(1-hexadecylpyridin-1-ium)

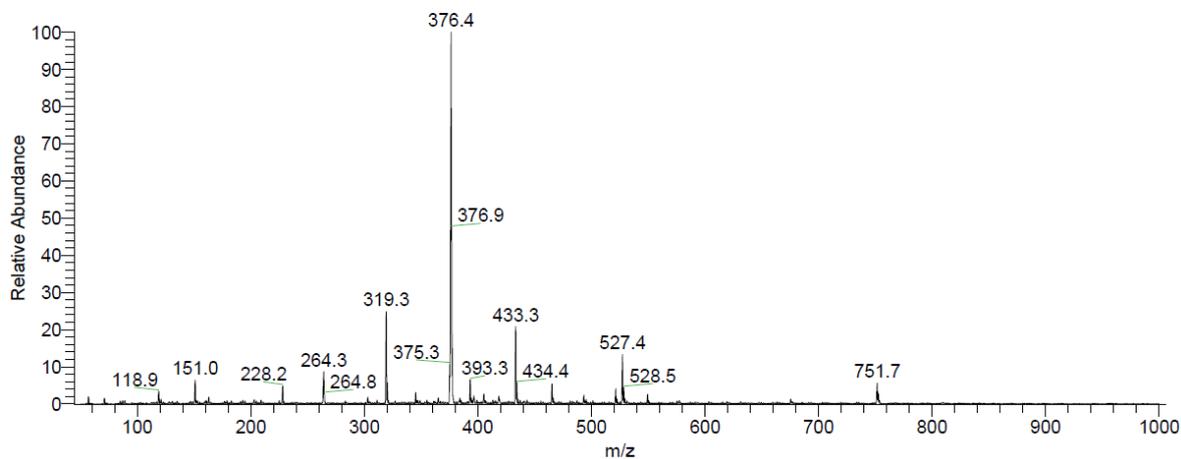


Abbildung 103: Profile-Mode-Messung der chiralen Form von 16-TartPy₂-16 HCOO.

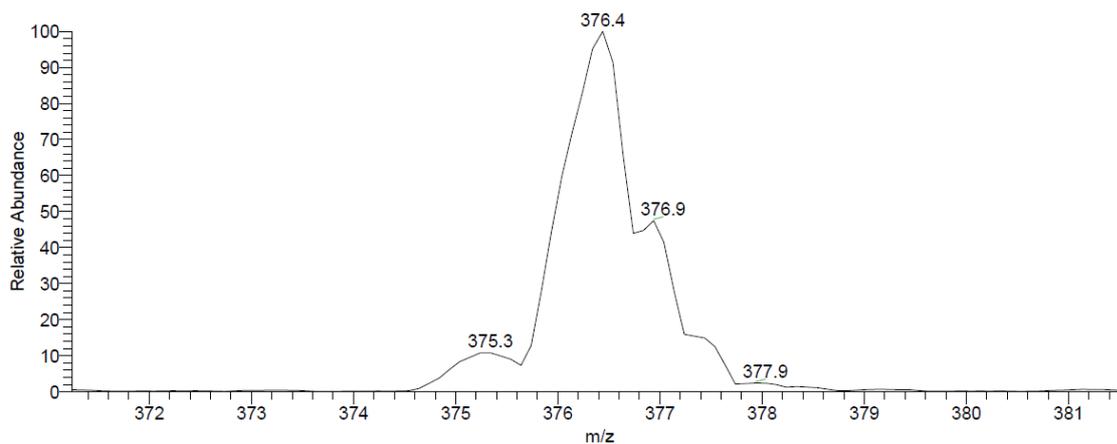


Abbildung 104: Profile-Mode-Messung Basispeak der chiralen Form von 16-TartPy₂-16 HCOO.

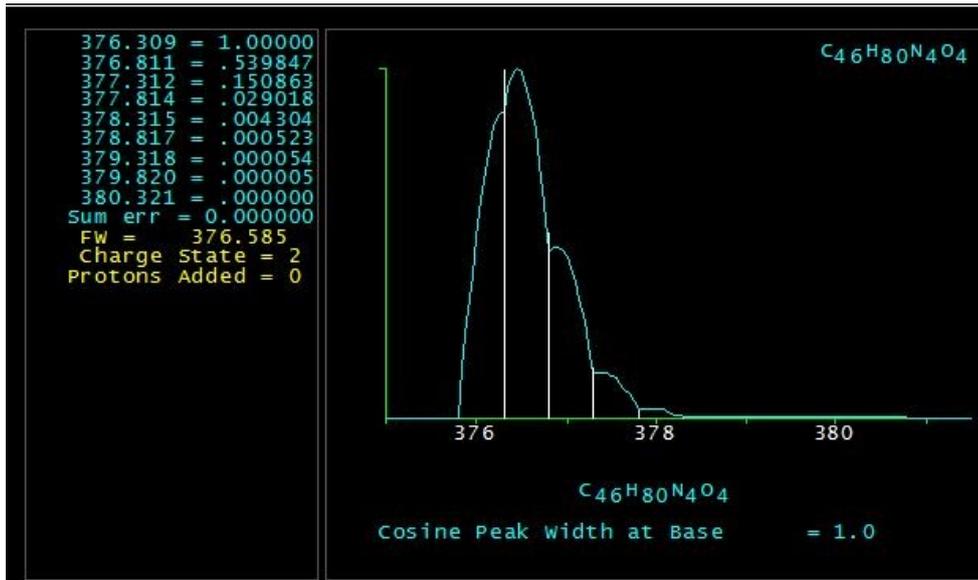


Abbildung 105: Simulation der Profile-Mode-Messung (durchgeführt von Frau Marzian).

1,1'-(((Oxybis(ethan-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethan-2,1-diyl))bis(3-stearamidopyridin-1-ium)

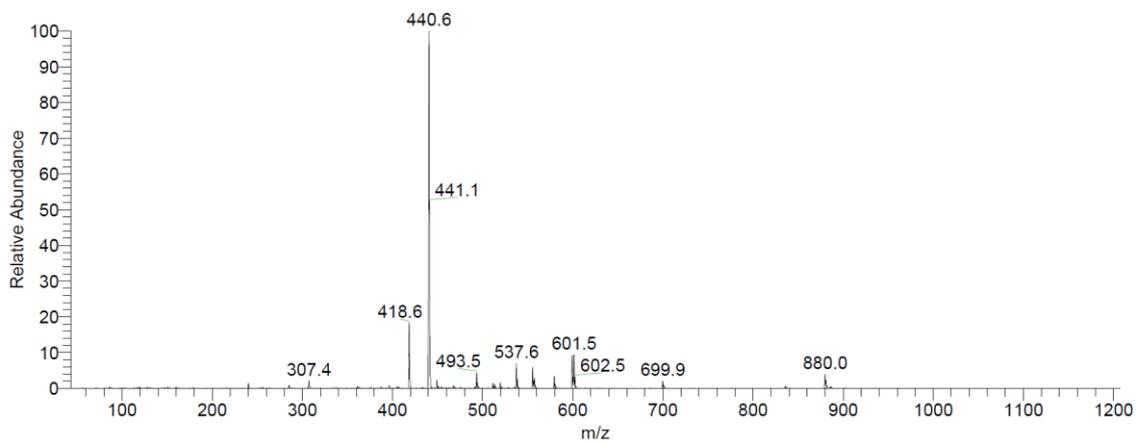


Abbildung 106: Profile-Mode-Messung von $Py_2EO_2 HCOO$.

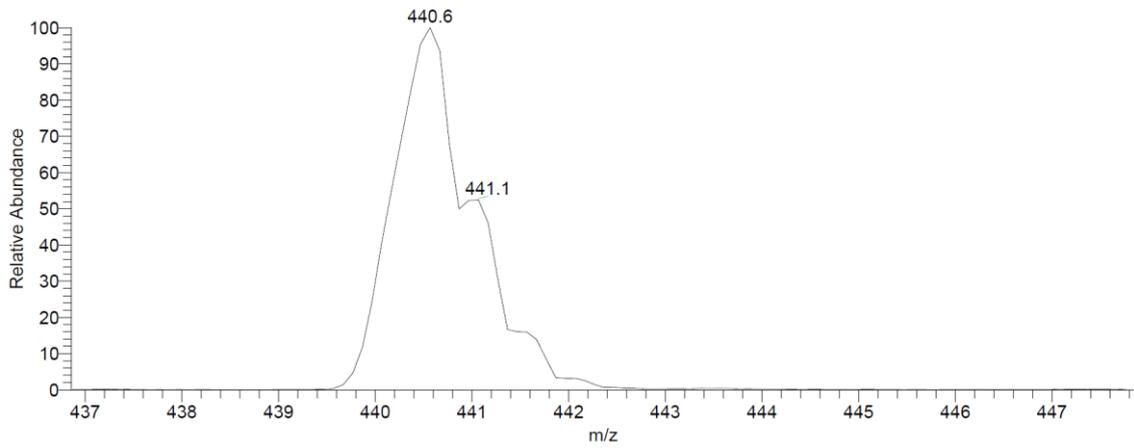


Abbildung 107: Profile-Mode-Messung Basispeak von $\text{Py}_2\text{EO}_2 \text{HCOO}$.

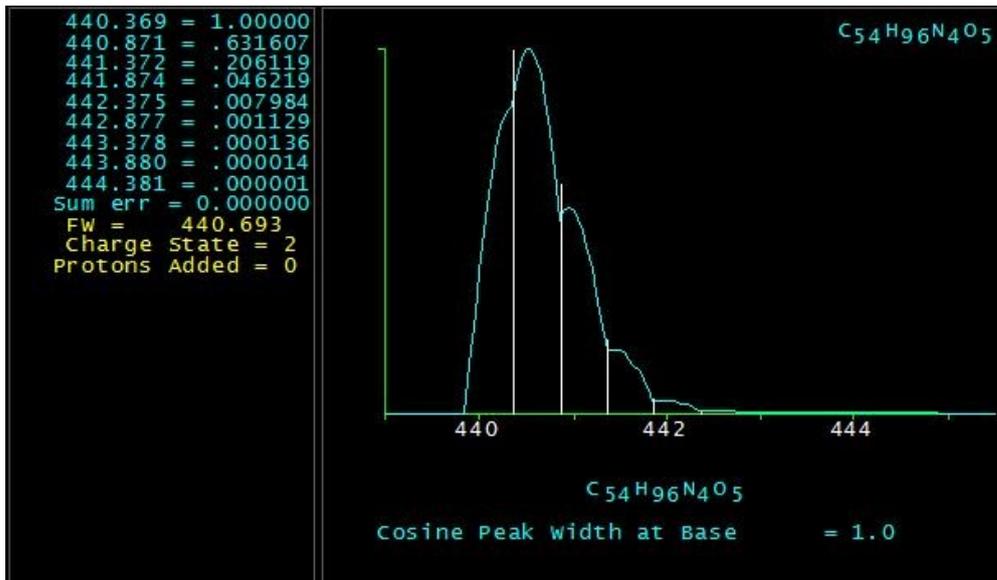


Abbildung 108: Simulation der Profile-Mode-Messung (durchgeführt von Frau Marzian).

Der praktische Teil dieser Arbeit erfolgte vom 01.09.2015 bis zum 30.09.2018 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Technischen Universität Dortmund unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. H. Rehage.

Erstgutachter: Prof. Dr. H. Rehage

Zweitgutachter: Prof. Dr. C. Czeslik

Eidesstattliche Versicherung (Affidavit)

Name, Vorname
(Surname, first name)

Matrikel-Nr.
(Enrolment number)

Belehrung:

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt, handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 € geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden, § 63 Abs. 5 Hochschulgesetz NRW.

Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt ist strafbar.

Wer vorsätzlich eine falsche Versicherung an Eides statt abgibt, kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu drei Jahren oder mit Geldstrafe bestraft werden, § 156 StGB. Die fahrlässige Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt kann mit einer Freiheitsstrafe bis zu einem Jahr oder Geldstrafe bestraft werden, § 161 StGB.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen:

Official notification:

Any person who intentionally breaches any regulation of university examination regulations relating to deception in examination performance is acting improperly. This offence can be punished with a fine of up to EUR 50,000.00. The competent administrative authority for the pursuit and prosecution of offences of this type is the chancellor of the TU Dortmund University. In the case of multiple or other serious attempts at deception, the candidate can also be unenrolled, Section 63, paragraph 5 of the Universities Act of North Rhine-Westphalia.

The submission of a false affidavit is punishable.

Any person who intentionally submits a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to three years or a fine, Section 156 of the Criminal Code. The negligent submission of a false affidavit can be punished with a prison sentence of up to one year or a fine, Section 161 of the Criminal Code.

I have taken note of the above official notification.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)

Titel der Dissertation:
(Title of the thesis):

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel selbstständig und ohne unzulässige fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

Die Arbeit hat in gegenwärtiger oder in einer anderen Fassung weder der TU Dortmund noch einer anderen Hochschule im Zusammenhang mit einer staatlichen oder akademischen Prüfung vorgelegen.

I hereby swear that I have completed the present dissertation independently and without inadmissible external support. I have not used any sources or tools other than those indicated and have identified literal and analogous quotations.

The thesis in its current version or another version has not been presented to the TU Dortmund University or another university in connection with a state or academic examination.*

*Please be aware that solely the German version of the affidavit ("Eidesstattliche Versicherung") for the PhD thesis is the official and legally binding version.

Ort, Datum
(Place, date)

Unterschrift
(Signature)