

Received. April 28, 1990, accepted June 18, 1990

**MICELLEN IN WASSERFREIEM FLUORWASSERSTOFF V.# AGGREGATION
VON AMPHIPHILEN ALKYLAMMONIUMFLUORIDEN UND TENSIOAKTIVEN
MONOSACCHARIDEN**

D. PETERS, J. HOLZ UND R. MIETHCHEN *

Universität Rostock, Sektion Chemie, 2500 Rostock (B.R.D.)

SUMMARY

The present paper describes the behaviour of amphiphiles in anhydrous liquid hydrogen fluoride. After a brief introduction describing some physico-chemical properties of HF, the aggregation of surfactants having an onium-structure and amphiphiles based on carbohydrates is discussed. The critical micelle concentrations (c.m.c.) in HF determined by solubilization of hydrocarbons are 10 to 15 times greater than those in water. Special attention is given to the equilibria occurring in carbohydrate/hydrogen fluoride solutions.

EINFÜHRUNG

Amphiphile Verbindungen zeigen als charakteristische Eigenschaft in Lösung die Fähigkeit zur Aggregation, d.h. sie können unter Störung der Lösungsmittelstruktur eigene Strukturen z.B. Micellen, aufbauen. Makroskopisch ist dieser mikroskopische Prozeß an der Änderung verschiedener physiko-chemischer Eigenschaften (z.B. Oberflächen- oder Grenzflächenspannung, Leitfähigkeit, Solubilisation) erkennbar. Der Sprung in der Eigenschafts/Konzentrations-Funktion zeigt dabei die spontane Aggregation zu Micellen an. Diesen relativ engen Bereich nennt man kritische Micellbildungskonzentration (c.m.c.) [2].

* IV. Mitteilung vgl. [1]

Außer im wäßrigen Medium sind auch in anderen polaren Solventien micellare Aggregationen nachgewiesen worden (Hydrazin, Formamid, Ethylammoniumnitrat, Ethylenglycol und Schwefelsäure) [3-8] und dort zitierte Lit.; vgl. auch Tabelle I.

Micellen eröffnen neue Möglichkeiten zur selektiven Steuerung von chemischen Reaktionen, was unter dem Begriff Micellarkatalyse zusammengefaßt wird [9]. Das erste Beispiel dieser Art in wasserfreiem Fluorwasserstoff wurde bei der HF-katalysierten Alkylierung von Olefinen mit Isobutan gefunden [1,10].

ERGEBNISSE

Die spezifischen Eigenschaften des Fluorwasserstoffs und die daraus resultierenden Anforderungen an die Werkstoffe schließen die Anwendung der meisten bekannten Methoden zur c.m.c.-Bestimmung unter Nutzung kommerzieller Geräte aus. Wir haben daher eine eigene apparative Variante entwickelt [11], mit der die Solubilisation von unpolaren Molekülen (z.B. Kohlenwasserstoffen) in Tensidlösungen in Abhängigkeit von der Tensidkonzentration analytisch gut verfolgt werden kann. Ein in tensidfreier Lösung fast unlöslicher oder nur schwer löslicher Stoff wird oberhalb der c.m.c. im Solvent signifikant besser gelöst. Das Phänomen der Solubilisation gilt als einer der sichersten Hinweise auf die Bildung von micellaren Aggregaten. Derartige Messungen sind im Unterschied zu wäßrigen oder Schwefelsäure-Systemen problemlos möglich, da Fluorwasserstoff/Kohlenwasserstoff-Emulsionen relativ schnell wieder desemulgierten.

HF als Solvents für Micellen

Einige physiko-chemische Eigenschaften des wasserfreien Fluorwasserstoffs, wie zum Beispiel große Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 83.6$), hohes Dipolmoment ($\mu = 1.83$ D), sowie starke Wasserstoffbrückenbindungen [12] begünstigen die Micellbildung in diesem Solvents. Ein wesentlicher Unterschied zu den o.g. dreidimensional strukturierten polaren Solventien besteht jedoch in der zweidimensionalen Strukturierung des wasserfreien flüssigen HF [13]. Er liegt in Wasserstoffbrücken-verknüpften

"Zick-Zack-Ketten" vor, zwischen denen nur schwache Wechselwirkungen existieren; d.h. HF ist also deutlich weniger strukturiert als z.B. Wasser. Damit sind die Voraussetzungen für die Micellbildung ungünstiger [2]. Wir konnten jedoch kürzlich erstmals zeigen, daß auch in HF eine micellare Aggregation amphiphiler Verbindungen eintritt [14,15]. Durch den Einbau des noch vorhandenen Wassers (0.1-0.3%) und solvatisierter Fluoridionen $F(HF)_n^-$ in die Lösungsmittelstruktur des Fluorwasserstoffs ist die Ausbildung einer partiellen dreidimensionalen Struktur des Mediums (Wasserstoffbrückenbindungen) denkbar. Damit liegen zumindest teilweise ähnliche Bedingungen wie bei den anderen o.g. protischen Solventien vor. Die herausragende Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen wird am Beispiel des Solvents 3-Methylsydnon [7] deutlich. Obwohl die physio-chemischen Eigenschaften ($\epsilon = 144$, $\mu = 7.3$ D) eine Micellbildung erwarten lassen, findet man diese nicht, da die Strukturierung auf der Grundlage von Wasserstoffbrückenbindungen fehlt.

Zunahme HF-Phase [ml]

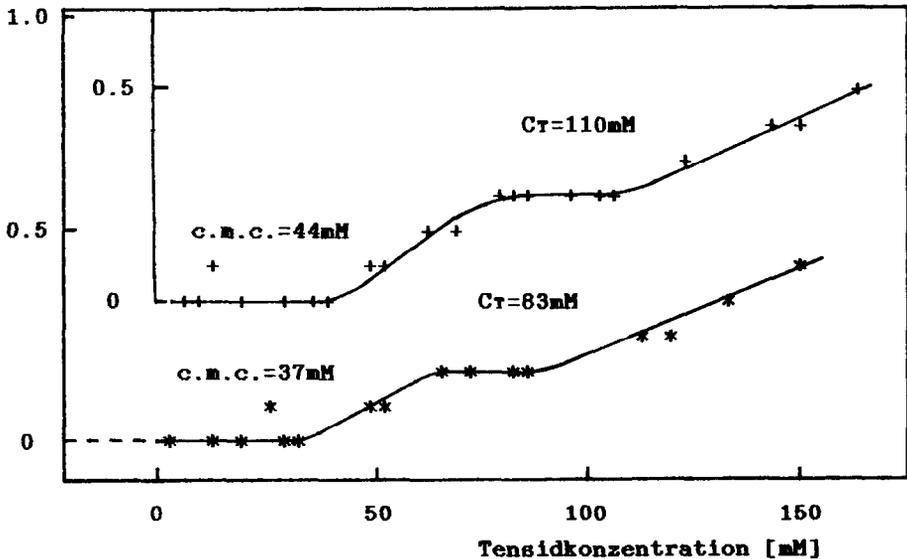


Bild 1. Solubilisation von n-Hexan (* * *) und Methylcyclohexan (+ + +) in Gegenwart von n-Tetradecyltrimethylammonium-fluorid bei 273 K.

Aggregation von Tensiden mit Onium-Struktur

Die Solubilisationskurven zeigen bei der c.m.c. einen signifikanten Anstieg der Löslichkeit an Kohlenwasserstoff in HF. Die Kurve erreicht in der Regel schließlich ein Plateau, um dann bei Cr erneut anzusteigen (Bild 1). Im Falle des n-Hexadecyl- bzw. n-Octadecylammoniumfluorids tritt im untersuchten Konzentrationsbereich kein Plateau und damit kein Cr auf. Im folgenden sind erste Aussagen über Faktoren zusammengefaßt, die die c.m.c. beeinflussen.

TABELLE I

c.m.c.-Daten von n-Tetradecyltrimethylammoniumbromid in verschiedenen polaren Solventien

Solvent	c.m.c. [mM]	η [°C]	Literatur
Wasser	3.51	30	[6]
Schwefelsäure	6.9	18	[8]
Hydrazin	ca. 19.0*	35	
Fluorwasserstoff	37.0	0	[14]
Pyridiniumchlorid	66.0	155	[21]
Ethylammoniumnitrat	ca. 80.0*	30	
Formamid	250.0	27.5	[5]
Ethylenglycol	250.0	27.5	[6]

* geschätzte Werte aus Daten homologer Tenside [5,7 und dort zitierte Lit.]

Kopfgruppe und Alkylkette: Es zeigt sich - analog wie in Wasser - nur ein relativ geringer Unterschied in der c.m.c. in Abhängigkeit von der Kopfgruppe (Tabelle II); für die Alkylkettenlänge findet man den bekannten Zusammenhang nach KLEVENS [16] zwischen log. c.m.c. und der C-Zahl der Alkylkette (Tabelle III). Die c.m.c. in HF liegt um den Faktor 10-15 höher als in Wasser; für andere Solventien vgl. Tabelle I.

TABELLE II (LINKS) UND III (RECHTS)

Abhängigkeit der c.m.c. von der Kopfgruppe und der Alkylkette bei Solubilisation von n-Hexan

Kopfgruppe (R=Tetradecyl)	c.m.c. [mM]	Cr [mM]	C-Zahl für R-NH ₂	c.m.c. [mM]	Cr [mM]
[R-NH ₃] ⁺	44	90	12	71	114
[R-NMe ₃] ⁺	37	83	14	37	83
[R-NEt ₃] ⁺	27	91	16	31	-
[R-Pyridinium] ⁺	41	76	18	19	-

Salzeffekt: Bei Zusatz von KF findet man eine Abnahme von c.m.c. und Cr; die Solubilisationskurve verschiebt sich zu niedrigeren Konzentrationen (Tabelle IV). Dieses überrascht nicht, da die Erhöhung der Elektrolytkonzentration einerseits die elektrostatischen Wechselwirkungen in der Sternschicht verringert und andererseits die $F(HF)_n^-$ -Konzentration erhöht. Letzterer Effekt wirkt in Richtung der Strukturierung des Solvents. Mit der Abnahme der c.m.c. steigt für eine gegebene Konzentration (z.B. 50 mM) die Solubilitätskapazität.

Einfluß von Wasser: Im Meßbereich von 99.7 - 96.4 Ma% ergeben sich ähnliche Auswirkungen des Wassers auf die c.m.c. wie bei Zusatz von KF, d.h. Verringerung von c.m.c. und besonders Cr (Tabelle V). Wasser wird als schwache Base unter Bildung von $H_3O^+ F(HF)_n^-$ protoniert und beeinflusst die Strukturierung des HF-Systems. Welchen enormen Einfluß bereits Spuren von Wasser (< 0.1%) auch auf andere Eigenschaften des HF ausüben können, zeigt der Abfall des H_0 -Wertes von -15 auf -11.8 [17]. Bei einem Wassergehalt von mehr als 5% sind die während der c.m.c.-Messungen normalerweise nur kurzzeitig stabilen HF/Kohlenwasserstoff-Emulsionen so stabil, daß unter unseren Bedingungen keine Messungen mehr möglich sind.

TABELLE IV (LINKS) UND V (RECHTS)

Einfluß von KF und Wasser auf die c.m.c. von n-Tetradecyltrimethylammoniumfluorid

Konzentration an KF [M]	c.m.c. [mM]	Cr [mM]	Konzentration an HF [Ma%]	c.m.c. [mM]	Cr [mM]
0	44	110	99.70	37	83
0.15	21	72	99.25	39	
Solubilisat: Methylcyclo- hexan			98.60	37	83
			98.15	34	72
			97.25	33	63
			96.70	31	61
			96.40	31	57
Solubilisat: n-Hexan					

Einfluß des Solubilisates: Die Solubilisationskurven zur c.m.c.-Messung mit n-Hexan bzw. Methylcyclohexan (Bild 1), zeigen einen prinzipiell analogen Verlauf (Anstieg oberhalb der c.m.c. - Plateau - erneuter Anstieg) und die c.m.c. liegt in derselben Größenordnung. Allerdings ist die Menge an solubiliertem Kohlenwasserstoff im Falle des Cycloalkans größer. Diese Tendenz wurde auch in Wasser gefunden und als Folge lokaler Unterschiede bei der Solubilisierung interpretiert. Danach wird Methylcyclohexan im Unterschied zu n-Alkanen nicht nur im Micellinneren, sondern auch in der Nähe der Kopfgruppen solubiliert [18]. Das Plateau ist vermutlich aus diesen Gründen im Falle des Methylcyclohexans zu höheren Konzentrationen verschoben und der erneute Anstieg (Cr) erfolgt dann bei einer höheren Konzentration.

Eine Interpretation des Verlaufs der Solubilisationskurven kann zunächst nur hypothetischen Charakter haben. Für wäßrige Systeme ist bekannt, daß unterschiedlich aufgebaute Aggregate existieren können, zwischen denen auch Transformationen möglich sind. So gehen in einigen Fällen stäbchenförmige Micellen bei zunehmender Solubilisierung von n-Alkanen in kugelförmige Aggre-

gate über [18]; ebenso ist der umgekehrte Fall bekannt. Das o.g. Plateau könnte danach auf eine Transformation in der micellaren Lösung hinweisen, bei der Aggregate mit verringerter Solubilitätskapazität entstehen. Für exakte Aussagen über definierte Aggregate in der HF-Phase fehlen allerdings bisher die experimentellen Voraussetzungen.

Aggregation von amphiphilen Kohlenhydratderivaten

Zur Untersuchung micellkatalysierter Reaktionen an amphiphilen Kohlenhydraten in wasserfreiem Fluorwasserstoff sind Aussagen über deren micellare Aggregation in HF erforderlich. Am Beispiel der peracetylierten 3-O-Alkylderivate der D-Glucopyranose 1b-d (Bild 2) wurden erste c.m.c.-Daten ermittelt; vgl. auch [14].

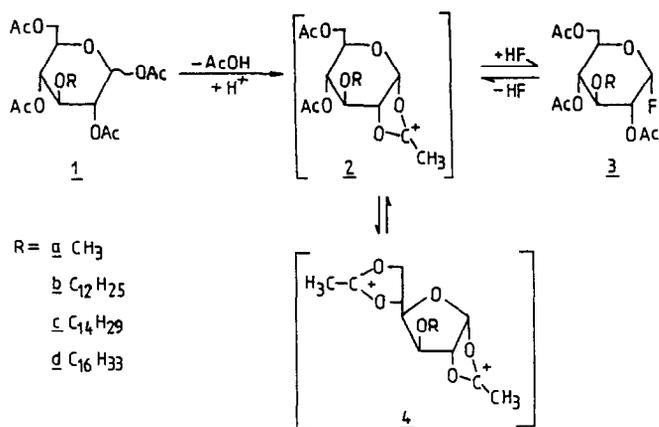
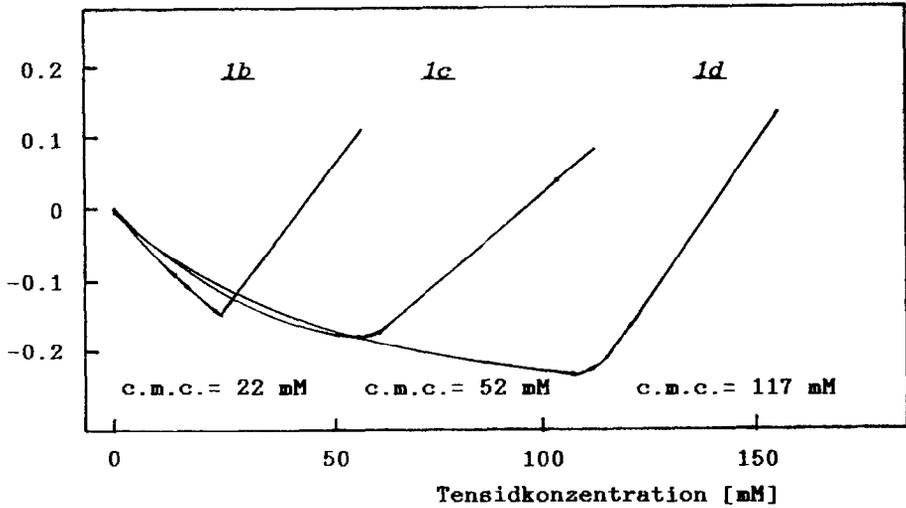


Bild 2. Gleichgewichte der peracetylierten 3-O-Alkyl-D-glucopyranosen 1a-d in Fluorwasserstoff.

Die Solubilitätskurven für die Verbindungen 1b-d unterscheiden sich in zwei Merkmalen von denen der untersuchten stickstoffhaltigen Tenside. Vor der c.m.c. findet man zuerst einen leichten Abfall der Kurve und nach der c.m.c. tritt kein Plateau auf (Bild 3).

Zunahme HF-Phase [ml]

Bild 3. Solubilisation von n-Hexan in Gegenwart von *1b-d*.

Volumenabnahme HF [ml]

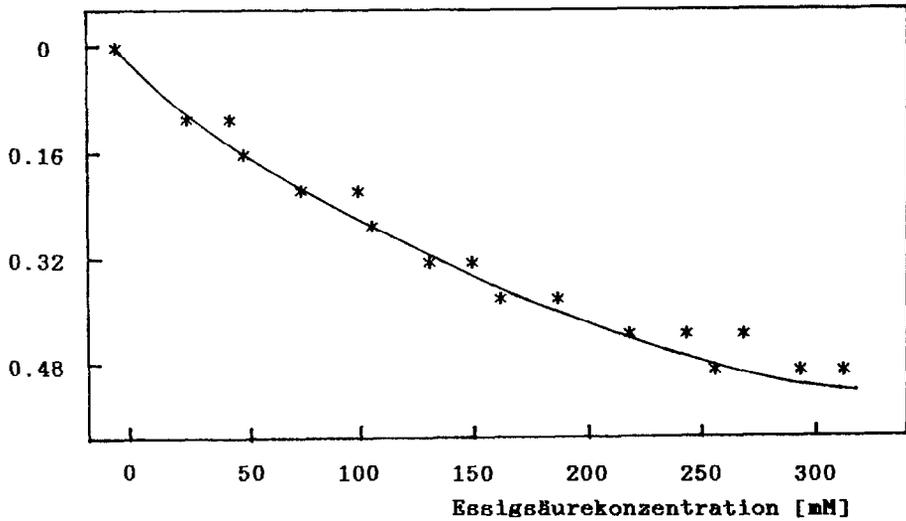


Bild 4. Volumenkontraktion von HF bei Zusatz von Essigsäure.

Der erste Effekt resultiert aus einer Volumenkontraktion der HF-Phase, verursacht durch das Äquivalent Essigsäure, das entsprechend Bild 2 aus der glycosidischen Position der Verbindungen *1b-d* beim Einbringen in HF abgespalten wird [19]. Die Volumenkontraktion des HF bei Zusatz von Essigsäure wurde deshalb separat untersucht (Bild 4).

Nach Ch. PEDERSEN [20] liegt bei den Acetyl- im Unterschied zu den Benzoyl-Derivaten der D-Glucose das Gleichgewicht zwischen dem Acyloxonium-Ion *2* und dem entsprechenden D-Glucopyranosylfluorid *3* auf der Seite des Glucosylfluorids (vgl. auch [19]). Auf Grund dieser Gleichgewichtslage war zu erwarten, daß die korrigierten Kurven, die man durch Berücksichtigung dieser Volumenkontraktion erhält, mit den Solubilisationskurven der Glucosylfluoride *3b-d* übereinstimmen. Bild 5 zeigt die Bestätigung dieser Aussage durch das Experiment. Die für die homologen Monosaccharid-Derivate *3b-d* ermittelten KLEVENS-Konstanten betragen $A = 4.18$ und $B = 0.18$.

Zunahme HF-Phase [ml]

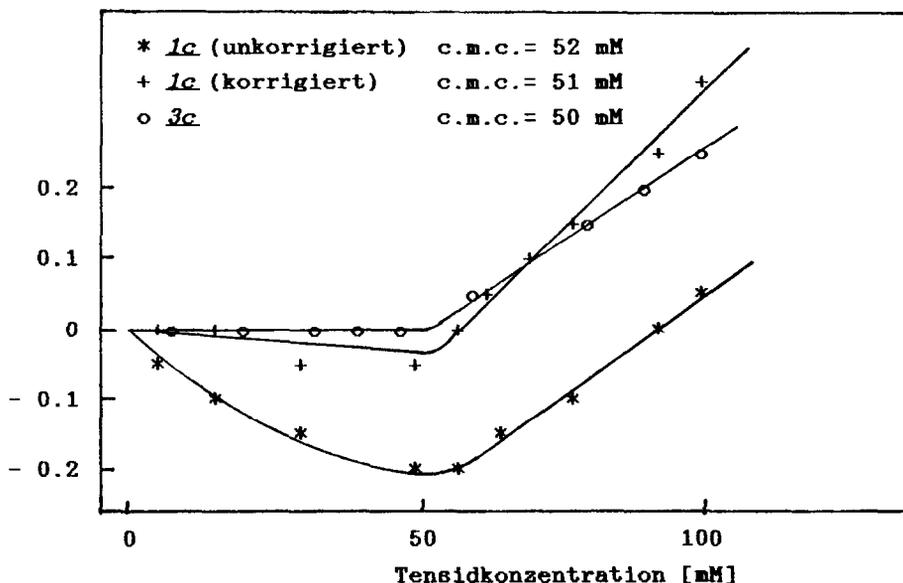


Bild 5. Solubilisierung von n-Hexan in Gegenwart von *1c* (mit und ohne Korrektur der Volumenkontraktion) und *2c*.

Nach [19,20] ist zu beachten, daß aus 3-O-Methyl-2,4,6-tri-O-acetyl- α -D-glucopyranosylfluorid 3a bei längerem Stehen unter erneuter Desacetylierung das Diacyloxonium-Ion 4a entstehen kann (Bild 2). Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von PEDERSEN [20] besagen, daß die Bildung dieses Dikations relativ langsam erfolgt, und erst nach ca. 48 h ausschließlich Diacyloxonium-Ionen 4a in der HF-Lösung vorliegen. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Ch. PEDERSEN bei späteren Untersuchungen dieses Gleichgewichts seine Aussagen zur Struktur des Diacyloxonium-Ions 4a korrigiert hat (zitiert in [19]). Es liegt danach in der Furanose- und nicht in der Pyranoseform vor. Gemeinsame Untersuchungen mit Ch. PEDERSEN haben ergeben, daß die in Bild 2 formulierten Gleichgewichte auch für die amphiphilen 3-O-Alkyl-Derivate 4b-d zutreffen [20b]. Folglich haben Diacyloxonium-Ionen im Rahmen der Meßzeit (6h) keinen Einfluß auf die Solubilisationskurven (Bild 3 und 5).

EXPERIMENTELLES

Material: Der verwendete Fluorwasserstoff (Fluorwerke Dohna) hat eine Konzentration von >99.7 Ma%. Geringere HF-Konzentrationen wurden durch verdünnen mit 40 %iger Flußsäure hergestellt. Der jeweilige Wassergehalt wurde durch KARL-FISCHER-Titration bestimmt.

Alle Tenside mit Onium-Struktur (MERCK) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die Onium-Bromide werden bei Eintragen in HF unter Abspaltung von in HF unlöslichem HBr quantitativ in die entsprechenden Fluoride überführt. Die Tenside auf Kohlenhydratbasis wurden nach [15] synthetisiert. KF (Union Chimique Belge S.A.) wurde vor der Verwendung 60 h bei 313 K im Vakuum getrocknet. Methylcyclohexan und n-Hexan (MERCK) wurden mit CaH₂ getrocknet und sind GC-rein.

Solubilisationsmessungen: Zur Solubilisierung wurde die HF-Phase in einer geschlossenen Apparatur [11] mit dem Kohlenwasserstoff gesättigt und anschließend in einem Zweiphasensystem HF (18 ml)/Kohlenwasserstoff (6 ml) bei verschiedenen Tensidkonzentrationen die Zunahme der HF-Phase bestimmt. Bei den Messungen wurden mindestens 20-30 min zur Gleichgewichtseinstellung und Desemulgierung zwischen den Meßpunkten eingehalten.

ten. Danach traten keine Volumenveränderungen der HF-Phase mehr auf. Vergleichsmessungen mit Tetrabutylammoniumfluorid ergaben bis zu einer Konzentration von 180 mM keine Volumenänderung der HF-Phase. Die separate Aufarbeitung der Kohlenwasserstoffphase ergab keine gelösten Tenside. Alle Messungen wurden bei 273 K ausgeführt.

LITERATUR

- 1 E. Scheuch, D. Peters, O. Paulus, U. Menyes, U. Roth und R. Miethchen, Wiss. Z. Univ. Rostock, N-Reihe, **39**(1990) im Druck.
- 2 a) B. Lindman und H. Wennerström, Topics in Current Chemistry, **87**(1980)1.
b) U. Pfüller, "Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen; Tensidaggregate und ihre Anwendung in Analytik und Biochemie", VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin (1986)
- 3 W. Binana-Limbele und R.Zana, Colloid Polymer Sci., **267** (1989)440.
- 4 A. Ray, Nature, **231**(1971)313.
- 5 A. Lattes und I. Rico, Colloids Surf., **35**(1989)221.
- 6 A. Ray, J. Am. Chem. Soc., **91**(1969)6511.
- 7 D.F. Evans, Langmuir, **4**(1988)3.
- 8 a) A. Müller und R. Miethchen, J. prakt. Chem., **330**(1988) 993.
b) A. Müller, Dissertation Greifswald 1989.
- 9 a) J.H. Fendler und E.J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1979).
b) T. Kunitake und S. Shinkai, Adv. Phys. Org. Chem., **17** (1980)435.
c) C.A. Bunton und G. Savelli, Adv. Phys. Org. Chem., **22** (1986)213.
- 10 R. Miethchen, U. Roth, E.Scheuch, F.-D. Zeiseler, H. Franke und K. Herrmann, Chem. Tech., **42**(1990) 391.
- 11 D. Peters, Dissertation, Univ. Rostock, 1990.
- 12 J. Emsley, Chem. Soc. Rev., **9**(1)(1980)91.

- 13 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 5. Erg.band Fluor, Band III, "Verbindungen mit Wasserstoff", (1982)
- 14 R. Miethchen, D. Peters, E. Scheuch und J.Hildebrandt, Z. Chem., 29(1989)186
- 15 R. Miethchen, J. Holz und D. Peters, Z. Chem., 29(1989) 420
- 16 H. B. Klevens, J. Am. Oil Chem. Soc., 30(1953)74
- 17 a) T. A. O'Donnell, J. Fluorine Chem., 25(1984)75
b) R.J. Gillespie und J. Liang, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988)6053
- 18 a) O. Bayer, H. Hoffmann, W. Ulbricht und H. Thurn, Adv. Colloid Interface Sci., 26(1986)177
b) H. Hoffmann und W. Ulbricht, Tenside, Surfactants, Detergents, 24(1987)1
- 19 a) H. Paulsen, H. Behre und C.-P. Herold, Topics in Current Chemistry, 14(1970)473
b) H. Paulsen, Pure Appl. Chem., 41(1975)69
- 20 a) I. Lundt, Ch. Pedersen und B. Tronier, Acta Chem. Scand., 18(1964)1917
b) Ch. Pedersen, unveröffentlichte Ergebnisse
- 21 H. Bloom und V.C. Reinsborough, Aust. J. Chem., 21(1968) 1525