

Zuckertensid basierte Mikroemulsionen: Struktureigenschaftsbeziehungen, Stabilität und Enzymkinetik

Dissertation

Christoph Schulreich

26.Oktober 2015

*“Ein Gelehrter in seinem Laboratorium
ist nicht nur ein Techniker; er steht auch
vor den Naturgesetzen wie ein
Kind vor der Märchenwelt.”*

Marie Curie (1867 - 1934)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld

von

Christoph Schulreich

geboren am 19.06.1984 in Leinefelde

Erstgutachter: Prof. Dr. Thomas Hellweg

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Koop

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Abteilung für Physikalische und Biophysikalische Chemie der Universität Bielefeld im Zeitraum vom Oktober 2011 bis März 2015 angefertigt. An dieser Stelle möchte ich allen dafür danken, die mich in der Zeit meiner Promotion begleitet und unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Thomas Hellweg, für die spannende Themenstellung, die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Gruppe durchzuführen, das Vertrauen und die vielfältigen Forschungsmöglichkeiten. Er hat mich fortwährend unterstützt und mit Denkanstößen und Diskussionen motiviert.

Ein großer Dank für die gute Zusammenarbeit gilt meinen Kollegen in der Abteilung für Physikalische und Biophysikalische Chemie sowie meinen ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth. Ohne eure stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Ralph Neubauer, Sebastian Höhn und Dr. Ralf Stehle für ihre große und inspirierende Diskussionsbereitschaft bezüglich des Themas Mikroemulsionen bedanken.

Außerdem danke ich meinen Büromitstreitern für die positive Atmosphäre, die sehr gute Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft. Bei Yvonne Hertle möchte ich mich besonders für ihre fortwährende Unterstützung in jeglichen Belangen, und auf Messzeiten in Saclay bedanken. Ein besondere Dank gilt auch Elena Herman die mich bei allen Problemen, welche beim Thema Enzyme auftraten, unterstützt hat. Vielen Dank an Frank Lüdel und Ramsia Sreij für ihre Unterstützung bei den SAXS-Messungen. Bei Katja von Nessen und Michael Zeiser möchte ich mich für ihre Unterstützung bei Messzeiten in Grenoble bedanken.

Herzlichen Dank auch an meinen Kollegen Dr. Stefan Wellert, der mir den Einstieg

in die Neutronenstreuung erheblich erleichtert hat und jeder Zeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Vielen Dank auch an Uwe Güth, Ina Ehring und Jonna Gröger für die gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei Arbeiten. Sandra Gericke möchte ich für die Hilfe bei allen Themen außerhalb der Forschung bedanken.

Beim wehrwissenschaftlichen Institut Munster, besonders bei Dr. Martin Jung möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Vielen Dank den Local Contacts Alain Lapp in Saclay/ LLB und Dr. Olaf Holderer in Garching/FRMII für die Unterstützung während der Messzeiten.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Freunden, besonders bei Stefan Renzmann und Arno Leonhardt, für ihre seelische und moralische Unterstützung bedanken und dafür, dass sie immer an mich geglaubt und mich auf meinem Weg begleitet haben.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Ihr habt mir dieses Studium ermöglicht, habt mir stets zur Seite gestanden und mich immer ermutigt diese Doktorarbeit fertig zu stellen. Ich weiss, was ihr für mich getan habt und weiss mein Glück zu schätzen. Ich danke euch für alles.

Claudia, ich danke dir von ganzem Herzen für deine unglaubliche Geduld, grenzenlose Liebe und alles was man nicht in Worte fassen kann. Caspar, dir danke ich das du in mein Leben getreten bist und es mit so viel Liebe erfüllt hast.

Abstract

Bicontinuous microemulsions exhibit a sponge-like domain structure of oil and water separated by an enormous surfactant interface. These systems are therefore an excellent reaction medium [1–5]. The enzyme diisopropyl fluorophosphatase (DFPase) from the squid *Loligo vulgaris* is of great importance for enzymatically catalysed hydrolysis of highly toxic organophosphates. Related to this application, the phase stability and the internal structure of microemulsions under extreme conditions are of great interest.

This work covers the influence of the chain length and headgroup of pure sugar surfactants on the internal structure sizes of the microemulsion system cyclohexane, n-pentanol and water characterized by small angle neutron (SANS) and X-Ray (SAXS) scattering. The phase behaviour of microemulsions based on isononyl isonanoate (Lanol99), sugar surfactant Simulsol SL55 ($C_{12/14} G_{1.3}$), D_2O / water and the cosurfactant benzyl alcohol is studied and the bicontinuous phase is identified. Using SANS, the internal structure of the bicontinuous phase is characterized. A temperature range of 261 K to 343 K was covered in the experiments. The prepared microemulsions were found to exhibit nearly no temperature dependence with respect to their structure and phase behaviour. The last part of this thesis focuses on enzymatic reactions in sugar surfactant based microemulsions. A simple model for catalyzing the hydrolysis of highly toxic organophosphates by the DFPase was searched. With the NADH-dependent alcohol dehydrogenase (ADH200) which reduces acetophenone, a simple model was found whereby the enzyme is located in the polar phase, and is not surface-active. The substrate is located in the organic phase. This enzymatic reaction was kinetically characterized using the UV/vis spectroscopy. Finally the influence of the internal structure of the microemulsion systems which were studied by SANS and SAXS scattering on the enzyme kinetic are discussed.

Kurzzusammenfassung

Bikontinuierliche Mikroemulsionen weisen eine schwammartige Domänenstruktur von Öl und Wasser auf, welche durch eine enorme Tensidgrenzschicht getrennt ist. Daher sind diese Systeme ausgezeichnet als Reaktionsmedien geeignet [1–5]. Das Enzym Diisopropylfluorophosphatase (DFPase) vom Tintenfisch *Loligo vulgaris* ist von großer Bedeutung für die enzymatisch katalysierte Hydrolyse von hochtoxischen Organophosphaten. Daher sind die Phasenstabilität und die innere Struktur von Mikroemulsionen unter extremen Bedingungen von großem Interesse.

Diese Arbeit befasst sich mit dem Einfluss der Kettenlänge und Kopfgruppe von reinen Zuckertensiden auf die internen Strukturgrößen des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Cyclohexan, n-Pentanol und Wasser (D_2O). Der Einfluss der Tensidstruktur auf die internen Strukturgrößen wurde mittels Kleinwinkelstreuexperimenten mit Neutronen (SANS) und Röntgenstrahlung (SAXS) untersucht.

Das Phasenverhalten von Mikroemulsionen auf Basis von Isononylisononanoat (Lanol99), dem technischen Zuckertensid Simulsol SL55 ($C_{12/14} G_{1,3}$), D_2O / Wasser und das Cotensid Benzylalkohol wurde untersucht und die bikontinuierliche Phase identifiziert. Die interne Struktur der bikontinuierlichen Phase dieses Systems wurde mit Hilfe von Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten (SANS) in einem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K charakterisiert. Die Streuexperimente zeigten, dass dieses Mikroemulsionssystem keine signifikante Temperaturabhängigkeit in Bezug auf seine internen Strukturgrößen und auf das Phasenverhalten im untersuchten Temperaturbereich aufweist.

Der letzte Teil dieser Arbeit konzentriert sich auf enzymatisch katalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen basierend auf Zuckertensiden. Ein einfaches Modell für die enzymkatalysierte Hydrolyse von hochtoxischen Organophosphaten durch die DFPase wurde gesucht. Mit der NADH abhängigen Alkoholdehydrogenase (ADH200), welche Acetophenon reduziert, wurde ein einfaches Enzymsystem ge-

funden, bei dem das Enzym in der polaren Phase lokalisiert ist und das Substrat in der organischen Phase vorliegt. Die Alkoholdehydrogenase (ADH200) ist ebenso wie die DFPase ein Enzym, welches nicht grenzflächenaktiv ist. Diese enzymatische Reaktion wurde mittels UV/vis Spektroskopie kinetisch untersucht. Die Kinetikdaten aus den UV/vis Experimenten und die internen Strukturgrößen, welche aus Kleinwinkelstreuexperimenten hervorgingen werden in Bezug zueinander gebracht und ihre Abhängigkeit voneinander diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	II
Abstract	IV
Kurzzusammenfassung	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Einführung Mikroemulsionen	5
2.2 Tenside	6
2.3 Struktur und Dynamik	7
2.3.1 Phasenverhalten	7
2.3.2 Tuningparameter für zuckertensidbasierte Mikroemulsionen .	13
2.4 Theorie der Bildung von Mikroemulsionen	14
2.5 Mikrostruktur	17
2.6 Dekontamination	23
2.7 Proteine in Mikroemulsionen	25
2.7.1 Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen	26
2.7.2 Enzymstabilität in Mikroemulsionen	30
3 Methoden und Materialien	32
3.1 Aufnahme der Phasendiagramme	32
3.2 Messung der Oberflächenspannung	33
3.3 UV/vis-Spektroskopie	35
3.3.1 Lambert-Beersches Gesetz	37
3.3.2 Modellierung der Acetophenon Reduktion durch einen Zwei- Substrat-Michaelis-Menten-Mechanismus	37

3.4	Dynamische Differenzkalometrie (DSC)	42
3.5	Streumethoden zur Charakterisierung der Struktur	45
3.5.1	Kleinwinkelneutronen- und Röntgenstreuung	45
3.5.2	Teubner Strey Annäherung	47
3.5.3	Tröpfchenstrukturen	49
3.5.4	Zylinderstrukturen	51
3.5.5	Ellipsoidale Strukturen	52
3.6	Experimentelle Aufzeichnungen zu Kleinwinkelstreuexperimenten . .	53
3.6.1	Neutronenkleinwinkelstreuung	53
3.6.2	Röntgenkleinwinkelstreuung	55
3.7	Verwendete Chemikalien	56
4	Ergebnisse und Diskussion	59
4.1	Einfluss des Tensids auf das Phasenverhalten	59
4.1.1	Bestimmung des Kopfgruppenplatzbedarfs	60
4.1.2	Einfluss der Kettenlängen auf das Phasenverhalten bei C_xG_1	61
4.1.3	Einfluss der Kettenlängen auf das Phasenverhalten bei C_xG_2	64
4.1.4	Einfluss der glucosidischen Bindung auf das Phasenverhalten bei C_xG_1	66
4.1.5	Einfluss der Kopfgruppe auf das Phasenverhalten	69
4.1.6	Strukturuntersuchung mittels Streuexperimenten	72
4.2	Einfluss der Temperatur auf die interne Struktur	85
4.2.1	Phasenverhalten der untersuchten Mikroemulsionssysteme .	85
4.2.2	Neutronenkleinwinkelstreuung	89
4.2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	98
4.3	Enzymkatalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen	104
4.3.1	$C_9G_2 \beta$ Cyclohexan H ₂ O und Puffer <i>n</i> -Pentanol	104
4.3.1.1	Phasenverhalten	105
4.3.1.2	Strukturuntersuchungen	107
4.3.1.3	Kinetikmessungen	111
4.3.2	$C_{11}G_2 \beta$ Cyclohexan H ₂ O und Puffer <i>n</i> -Pentanol	116
4.3.2.1	Phasenverhalten	116
4.3.2.2	Strukturuntersuchungen	118
4.3.2.3	Kinetikmessungen	122

4.3.3 Vergleich der Kinetikerggebnisse mit Ergebnissen aus der Literatur	128
5 Zusammenfassung und Ausblick	130
Anhang	139
A Einfluss der Tensidstruktur auf die interne Struktur der Mikroemulsion	139
A.1 Messung der Oberflächenspannung	139
A.2 Phasendiagramme Glucopyranosiden	142
A.3 Phasendiagramme Maltoside	145
A.4 Streuexperimente	148
B Einfluss der Temperatur auf die interne Struktur	152
B.1 SL55 Lanol99 H ₂ O bzw. D ₂ O Benzylalkohol	152
B.2 SL55 Lanol99 H ₂ O bzw. D ₂ O <i>n</i> -Pentanol	156
C Kinetikmessungen	163
C.1 Expression und Aufreinigung der DFPase	163
C.1.1 Expression	163
C.1.2 Zellaufschluss	164
C.1.3 chromatografische Aufreinigung	165
C.2 Strukturuntersuchungen SAXS	166
C.2.1 Strukturuntersuchungen SAXS C ₉ G ₂ β	167
C.2.2 Strukturuntersuchungen SAXS C ₁₁ G ₂ β	168
C.3 UV/ViS Kinetikmessungen	170
C.3.1 UV/ViS Kinetikmessungen C ₉ G ₂ β	171
C.3.2 UV/ViS Kinetikmessungen C ₁₁ G ₂ β	181
C.3.3 Vergleich der Systeme basierend auf C ₉ G ₂ β und C ₁₁ G ₂ β	191
Symbolverzeichnis	194
Literaturverzeichnis	196
Erklärung zur Dissertation	210
Publikationsliste	211

1 Einleitung

Die Alltagserfahrung lehrt, dass Wasser und Öl nicht mischbar sind. Dies gilt ganz allgemein für polare und unpolare Flüssigkeiten. Aufgrund der geringeren Dichte des Öls schwimmt es auf dem Wasser. Verteilt man eine der beiden Flüssigkeiten sehr fein in der anderen, bildet sich eine Emulsion, wie es zum Beispiel bei Milch oder Mayonnaise der Fall ist. Durch die Zugabe von Tensiden kann eine Mischung aus polaren und unpolaren Flüssigkeiten thermodynamisch stabilisiert werden. Eine solche Mischung wird als Mikroemulsion bezeichnet.

Aufgrund der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten spielen Mikroemulsionen eine immer größere Rolle in technischen Prozessen sowie in Produkten des täglichen Bedarfs [6–8]. Mikroemulsionen besitzen zahlreiche interessante Eigenschaften, die für verschiedenste Anwendungen genutzt werden können. Sie kommen zum Einsatz bei Kosmetika, wie zum Beispiel bei Reinigungscremes und Haarpflegeprodukten sowie in Waschmitteln, bei der chemischen Reinigung und sogar in Medikamenten, bei denen sie eine verbesserte Aufnahme der Wirkstoffe ermöglichen. Ihre Anwendung besitzt auch in Bereichen außerhalb des täglichen Lebens ihre Relevanz, wie bei der Bodenentgiftung und der tertiären Ölförderung. Mikroemulsionen können aufgrund ihrer Strukturierung der Öl- und Wasserdomänen als Mikroreaktoren, sowie wegen der Größe der Domänen, welche im Bereich weniger bis einige hundert Nanometer liegen, zur Erzeugung von Nanomaterialien verwendet werden. Eine ausführliche Übersicht über die Anwendungsbereiche von Mikroemulsionen findet man im Buch *Microemulsions* von Stubenrauch [9]. Durch die kleine und einstellbare Größe der Domänen kann der Einfluss der räumlichen Einschränkung auf reine Substanzen, wie zum Beispiel Wasser untersucht werden [10, 11]. In einigen Studien werden Mikroemulsionen als kolloidale Modellsysteme verwendet. Desweiteren sind sie als komplexe Flüssigkeiten von Interesse, um ein besseres Verständnis von Tensidschichten und deren Wechselwirkungen mit Zusätzen wie beispielsweise Po-

lymeren, wie sie auch in manchen Medikamenten zum Einsatz kommen, gewinnen zu können [12–14]. Über das Phasenverhalten [15–19], die Grenzflächenspannung [20] und die Mikrostruktur [21] von Systemen basierend auf Wasser, n-Alkan und C_iE_j (Alkyloligoglycolether) wurde viel veröffentlicht. Diese Systeme sind systematisch und intensiv untersucht und gut verstanden.

Die gute Löslichkeit für hydrophile, sowie hydrophobe Substanzen und die sehr große spezifische Grenzfläche machen Mikroemulsionen als Trägermittel für aktive Substanzen zur Dekontamination sehr interessant. Das Thema der Dekontamination hat in den letzten Jahren wieder an Bedeutung gewonnen. Obwohl Nervenkampfstoffe offiziell geächtet sind, existieren weltweit noch mehrere tausend Tonnen dieser Substanzen. Nicht nur die Lagerung dieser Substanzen sondern auch Anschläge in den letzten Jahren zeigen, dass auf diesem Gebiet aktuell noch offene Fragen bezüglich der Zerstörung und des Schutzes vor den Substanzen mittels moderner Dekontaminationsmittel existieren. Die Chemiewaffenübereinkunft von 1992 entschied, dass langlebige Nervenkampfstoffe mittels geeigneter Dekontaminationsverfahren vernichtet werden sollen.

Neben herkömmlichen nasschemischen und physikalischen Verfahren der Dekontamination von Nervenkampfstoffen werden vielversprechende enzymatische Verfahren erforscht. Ein interessantes Verfahren basiert auf dem Enzym Diisopropylfluorophosphatase (DFPase), welches in den letzten Jahren untersucht wurde. Dieses Enzym stammt ursprünglich aus dem Tintenfisch (*loligo vulgaris*; der gemeine Kalmar) und konnte erfolgreich isoliert und biotechnologisch hergestellt werden. DFPase ist eine DFP-spaltende Hydrolase [22, 23]. DFP steht dabei für Diisopropylfluorophosphat, einen Acetylcholinesterase-Inhibitor, der die Nervenreizleitung irreversibel blockiert. DFP ist ein Organophosphat und damit den Nervenkampfstoffen strukturell ähnlich [24]. Studien zeigten, dass dieses Enzym bestimmte Organophosphate wie Tabun, Sarin und Soman aus der G-Reihe der Nervenkampfstoffe abbauen kann.

Um den chemischen Kampfstoff schnell und vollständig von der kontaminierten Oberfläche zu lösen und in Kontakt mit dem Enzym zu bringen, ist für dessen Anwendung in der Dekontamination ein Trägermittel erforderlich, welches den Kampfstoff in seiner organischen Phase löst und das Enzym in einem wässrigen Reservoir beinhaltet. Durch diese Bedingungen kann der Kampfstoff, wenn er in

Kontakt mit der DFPase kommt abgebaut werden. Diese Anforderungen bezüglich des Haftens an der Oberfläche, des Lösens des Kampfstoffs und der Aktivität des Enzyms können in Mikroemulsionen erfüllt werden. Wählt man biologisch abbaubare Komponenten für die Formulierung der Mikroemulsion, kann ein Trägermittel eingesetzt werden, welches die Umwelt nicht gefährdet [24]. Daher fällt in dieser Arbeit die Wahl des Tensids auf die Klasse der Zuckertenside als amphiphile Komponente. Diese sind biologisch abbaubar und stehen in großen Mengen und zu relativ niedrigen Preisen zur Verfügung. Ein weiterer Vorteil gegenüber anderen Tensiden ist ihre Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen bezüglich ihres Phasenverhaltens.

Für die Dekontamination von Nervenkampfstoffen werden als Trägermittel für die aktive Substanz (das Enzym) Mikroemulsionen untersucht. Was sind eigentlich Mikroemulsionen? Welche Eigenschaften haben sie und wie können diese Eigenschaften beeinflusst werden?

Aus einer unpolaren und einer polaren Flüssigkeit bilden sich Mikroemulsionen in Gegenwart eines Tensids spontan aus. In Abhängigkeit des Tensids ist dafür mitunter auch ein Cotensid erforderlich. Mikroemulsionen sind thermodynamisch stabil, makroskopisch einphasig und können in verschiedenen Strukturen vorliegen wie zum Beispiel:

- als Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen (O/W-Mikroemulsionen),
- als Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen (W/O-Mikroemulsionen) und
- als bikontinuierliche Mikroemulsionen mit schwammartiger Struktur [25].

Diese drei Typen von Mikroemulsionen unterscheiden sich in mehreren physikalischen Eigenschaften.

Die Unterschiede in der Struktur und daraus folgend auch in den Eigenschaften können sich auf den Abbau der Kampfstoffe durch das Enzym auswirken. Um den Einfluss der Struktur der Mikroemulsion auf den enzymatischen Abbau von Kampfstoffen zu verstehen, wird in dieser Arbeit der Einfluss der Struktur des Tensids auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen und somit auf die Struktur der Mikroemulsion untersucht. Dazu werden systematische Untersuchungen verschiedener Systeme mittels der Aufnahme von Phasendiagrammen und

Kleinwinkelstreuexperimenten durchgeführt. Ein weiterer interessanter Aspekt für den Einsatz von Tensiden ist deren optimale Aktivität in einem bestimmten Temperaturbereich. Dazu wird die Struktur von zwei ausgewählten Mikroemulsionssystemen mit Hilfe von Kleinwinkelstreuexperimenten untersucht. Durch dynamische Differenzkalometriemessungen werden die aus den Kleinwinkelstreuexperimenten erhaltenen Daten untermauert.

Um den Abbau der Kampfstoffe durch das Enzym DFPase besser zu verstehen, wird in dieser Arbeit ein Modellsystem eingeführt, das auf einem Enzym (ADH200) basiert, welches Substrate in organischen Lösemittel umsetzt. Dazu wird zuerst der Einfluss von Additiven (wie Puffer und Enzymlösung) auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen mittels Phasendiagrammen untersucht. Als finaler Schritt wird die Enzymkinetik dieses Enzymsystems in Mikroemulsionen in Abhängigkeit der Struktur der Mikroemulsion betrachtet. Zur Charakterisierung der Struktur werden Kleinwinkelstreuexperimente durchgeführt. Die Enzymkinetik wird mit Hilfe von UV/vis Messungen verfolgt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einführung Mikroemulsionen

Thermodynamisch stabile Mischungen aus hydrophilen und hydrophoben Flüssigkeiten, welche nicht miteinander mischbar sind, lassen sich durch eine amphiphile Komponente (Tensid) zu sogenannten Mikroemulsionen stabilisieren. Mikroemulsionen bilden sich spontan, sind makroskopisch einphasig und optisch transparent [25, 26]. Auf mikroskopischer Ebene bilden die Amphiphile einen ausgedehnten Grenzflächenfilm, der die Wasser- und Öldomänen voneinander trennt. Dies führt zu einer drastischen Reduktion der Grenzflächenspannung. Zur Ausbildung der Grenzfläche wird eine geringe Grenzflächenenergie benötigt, die aus der geringen Grenzflächenspannung resultiert. Die Grenzflächenenergie liegt in der Größenordnung von $k_B T$, dadurch ist die thermische Energie ausreichend um Wasser und Öl thermodynamisch stabil ineinander zu dispergieren. Durch die Eigenschaften des amphiphilen Grenzflächenfilms treten in Mikroemulsionen eine Vielzahl von Mikrostrukturen auf. Zu diesen Strukturen gehören neben Tröpfchen, wurmartige und bikontinuierliche Strukturen sowie kubische, hexagonale und lamellare Phasen (siehe Abschnitt 2.5). Entscheidend für die Ausbildung der jeweiligen Struktur ist die lokale Krümmung des amphiphilen Films [27].

Der Begriff Mikroemulsion wurde von Hoar und Schulman eingeführt, die die spontane Ausbildung optisch isotroper und thermodynamisch stabiler Phasen aus einer Emulsion (bestehend aus Öl, Wasser und einem anionischen Tensid) durch Zugabe einer vierten Komponente (einem kurzkettigen Alkohol) entdeckten [28–30]. Die zusätzliche Komponente wird als Cotensid bezeichnet. Winsor führte die ersten systematischen Untersuchungen zum Phasenverhalten von Mikroemulsionen durch [31]. Erweiterte Untersuchungen von Mikroemulsionen basierend auf nichtionischen Tensiden wurden von Shinoda durchgeführt. Dabei beschrieb er den Einfluss

der Temperatur auf das Phasenverhalten dieser Systeme [32]. Für ein grundlegendes Verständnis von Mikroemulsionen sorgen die Arbeiten von Kahlweit [15, 33] und Friberg [34–36].

2.2 Tenside

Der wichtigste Bestandteil einer Mikroemulsion ist das verwendete Tensid. Tenside oder Amphiphile sind grenzflächenaktive Moleküle, die normalerweise aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer hydrophoben Kohlenstoffkette bestehen. Diese amphiphile Struktur ermöglicht es diesen Molekülen sich bevorzugt an Grenzflächen zu konzentrieren und durch ihre Anwesenheit die Grenzflächenspannung herabzusetzen. Eine charakteristische Größe für Tenside ist die kritische Mizellbildungskonzentration “CMC” (engl. critical micelle concentration). Oberhalb dieser Konzentration kommt es zu einer spontanen Selbstorganisation der Moleküle. Daraus resultiert eine Vielzahl von Strukturen, darunter auch die wohl bekannteste, die sphärische Mizelle. Tenside werden nach dem Charakter ihrer hydrophilen Kopfgruppe klassifiziert. Eine Gruppe bilden die **anionischen Tenside**, bei denen die hydrophile Kopfgruppe anionischen Charakter hat (z.B. Sulfate, Sulfonate und Phosphate). Diese Klasse der Tenside wird üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet [37, 38]. Die zweite Klasse bilden die **kationischen Tenside**, deren Kopfgruppe positiv geladen ist. Sie werden in kosmetischen Produkten, Weichspülern und Desinfektionsmitteln verwendet [38, 39]. Eine weitere Klasse sind die **zwitterionischen Tenside**. Sie haben einen amphoteren Charakter, da sie eine positive und negative Ladung enthalten. Aufgrund ihrer Hautfreundlichkeit werden sie in Shampoos, Körperpflegemitteln, Schaumbädern und milden Haushaltsreinigern eingesetzt [37, 38, 40]. Die letzte Klasse bilden die **nichtionischen Tenside**. Sie sind ungeladen und enthalten Hydroxyl-, Carboxyl-, Ester-, Amid- oder Polyalkylgruppen, die zur negativen Polarisierung ihrer hydrophilen Molekülteile beitragen [38]. Alkylpolyglucoside auch bekannt als Zuckertenside gehören zu der Gruppe der nichtionischen Tenside. Sie bestehen aus nachwachsenden Rohstoffen und können aus Fettalkoholen und Zuckern (wie zum Beispiel Glucose, Saccharid oder Sorbit) synthetisiert werden. Zuckertenside sind gut hautverträglich und weisen eine gute biologische Abbaubarkeit auf [41]. Die in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionssysteme basieren ausschließlich auf Alkylpolyglucosiden,

deren glucosidische Kopfgruppe über eine Etherbindung mit der Kohlenstoffkette verbunden ist (siehe Abbildung 2.1).

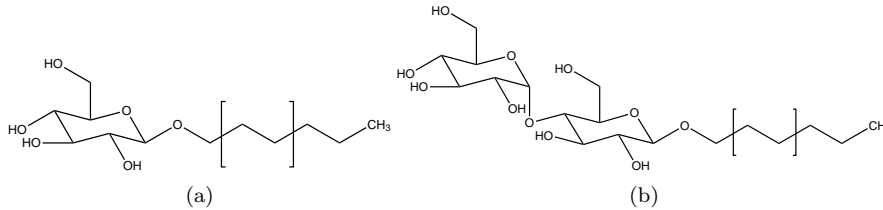


Abb. 2.1: Strukturformeln zwei verschiedener Zuckertenside: (a) eines Glucosids und (b) eines Maltosids.

Diese Tenside werden üblicherweise mit C_nG_m abgekürzt. n steht für die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffkette und liegt normalerweise im Bereich von $6 \geq n \geq 14$. m gibt den Oligomerisierungsgrad der glucosidischen Kopfgruppe wieder, der meist zwischen $1 \geq m \geq 2$ ist.

2.3 Struktur und Dynamik

Mikroemulsionen sind Gemische aus nicht miteinander mischbaren Komponenten wie Öl und Wasser, stabilisiert durch ein Tensid. Es sind thermodynamisch stabile, klare und auf Nanometerskala strukturierte Flüssigkeiten. Auf Zuckertensid basierende Mikroemulsionen bestehen aus vier Komponenten, der hydrophilen Komponente Wasser, der hydrophoben Komponente Öl, einem Zuckertensid und dem Cotensid. Als Cotensid wird meist ein Alkohol mit einer mittleren Kettenlänge verwendet.

2.3.1 Phasenverhalten

Das Phasenverhalten der Mikroemulsionssysteme ist abhängig von der Zusammensetzung aus diesen vier verschiedenen Komponenten. Kahlweit *et al.* führte, die Definitionen α , γ und δ ein, um die Zusammensetzung der Mikroemulsion zu beschreiben. Diese Größen beschreiben den Massenanteil der einzelnen Komponenten. Eine weitere Möglichkeit die Zusammensetzung zu definieren, ist die Angabe der Volumenanteile der einzelnen Komponenten (ϕ).

In dieser Arbeit wird die Beschreibung der Zusammensetzung nach den Massenanteilen

teilen verwendet. Dabei beschreibt α den Massenanteil des Öls in der Öl - Wasser Mischung, γ beschreibt den Massenanteil des Tensids in der Mischung Öl, Wasser und Tensid und δ beschreibt den Massenanteil des Cotensids an der Gesamtmasse der Probe. Mit diesen Definitionen kann jeder Punkt im Phasentetraeder genau beschrieben werden:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Öl}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}}} \quad (2.1)$$

$$\gamma = \frac{m_{\text{Tensid}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Tensid}}} \quad (2.2)$$

$$\delta = \frac{m_{\text{Cotensid}}}{m_{\text{Öl}} + m_{\text{Wasser}} + m_{\text{Tensid}} + m_{\text{Cotensid}}} \quad (2.3)$$

Aufgrund der Anzahl der Komponenten kann das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen basierend auf Zuckertensiden mit einem Phasentetraeder beschrieben werden (siehe Abbildung 2.2).

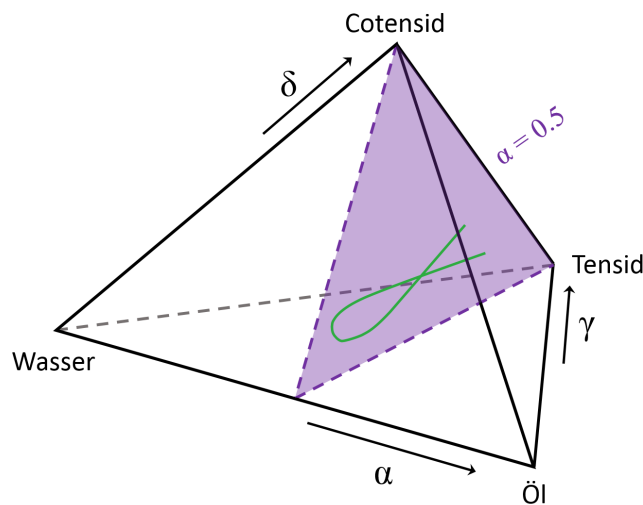


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines quaternären Mikroemulsionssystems bestehend aus den Komponenten Wasser, Öl, Tensid und Cotensid in einem Phasentetraeder. In violett ist ein Schnitt durch den Phasentetraeder bei einem konstanten Öl- zu Wasserverhältnis von α 0.5 dargestellt mit den Phasengrenzen (grün) die einem Fisch ähneln. Bezugnehmend auf [15]

Shinoda *et al.* konnten zeigen, dass bei Mikroemulsionssystemen basierend auf C_iE_j Tensiden kein Cotensid benötigt wird, um eine Einphasenstruktur zu bilden [42]. Die Temperatur fungiert hier als Tuningparameter des Phasenverhaltens [21] analog zum Cotensid bei Zuckertensiden. Für diese Systeme ändert sich der Phasentetraeder hin zu einem Phasenprisma (siehe Abbildung 2.3). Basierend auf den Arbeiten von Friberg und Kilpatrick *et al.* legte die Arbeitsgruppe um Kahlweit dar, dass das Phasenverhalten von ternären Mikroemulsionssystemen eng mit dem Phasenverhalten der entsprechenden drei binären Basissysteme, bestehend aus den einzelnen Komponenten, verknüpft ist [15].

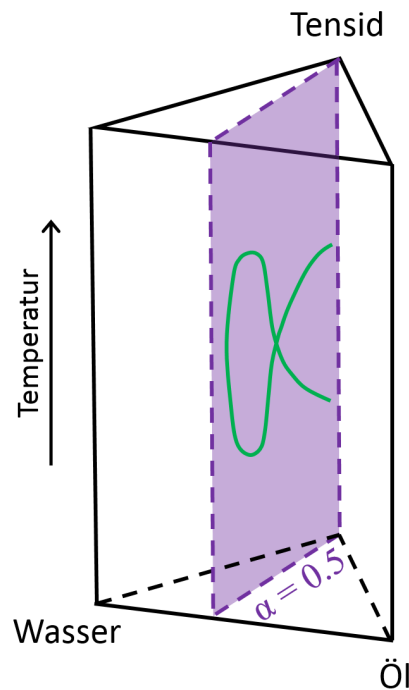


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des Phasenverhaltens eines ternären Mikroemulsionssystems bestehend aus den Komponenten Wasser, Öl und temperaturabhängigem Tensid in einem Phasenprisma. Als vierte Größe ist die Temperatur als Tuningparameter der Grenzfläche aufgetragen. In violett ist ein Schnitt durch das Phasenprisma bei einem konstanten Öl- zu Wasser-Verhältnis von $\alpha = 0.5$ dargestellt mit den Phasengrenzen (grün) die einem Fisch ähneln.

Bei einem Schnitt durch das Phasentetraeder bei einem konstanten Öl zu Wasser-Verhältnis α wird das Phasenverhalten vereinfacht als zweidimensionaler Graph dargestellt. In dieser Abbildung wird die Variation des Tensidgehalts in Abhän-

gigkeit des Cotensids gezeigt (siehe Abbildung 2.4).

Die aus dieser Darstellung resultierenden Phasengrenzen ähneln den Konturen eines Fisches. Daher wird dieser Verlauf der Phasengrenzen nach dem Entdecker Kahlweit auch “Kahlweit-Fisch” genannt. Diese dargestellten Phasen wurden zuerst durch Windsor beschrieben und als Windsor-Typ I-IV bezeichnet [43]. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung mit arabischen Zahlen, welche durch Knickerbocker *et al.* [44] eingeführt wurden, verwendet. Bei dieser Beschreibung der Phasen wird die Anzahl der coexistierenden flüssigen Phasen durch die Zahlen $\underline{2}$, $\bar{2}$ und 3 ausgedrückt. Die Linie über oder unter der Zahl gibt an, in welcher Phase das meiste gelöste Tensid vorliegt. Mit der Zahl 1 wird die einphasige Mikroemulsion bezeichnet. Im Unterschied zu den durch Knickerbocker eingeführten Zahlen wird in dieser Arbeit auf die Unterscheidung des zweiphasigen Gebietes durch die Über- und Unterstriche verzichtet. Desweiteren werden die Zahlen durch ein Φ ergänzt, welches die Phase abkürzt. Der drei Phasenkörper wird dann wie folgt abgekürzt: 3Φ .

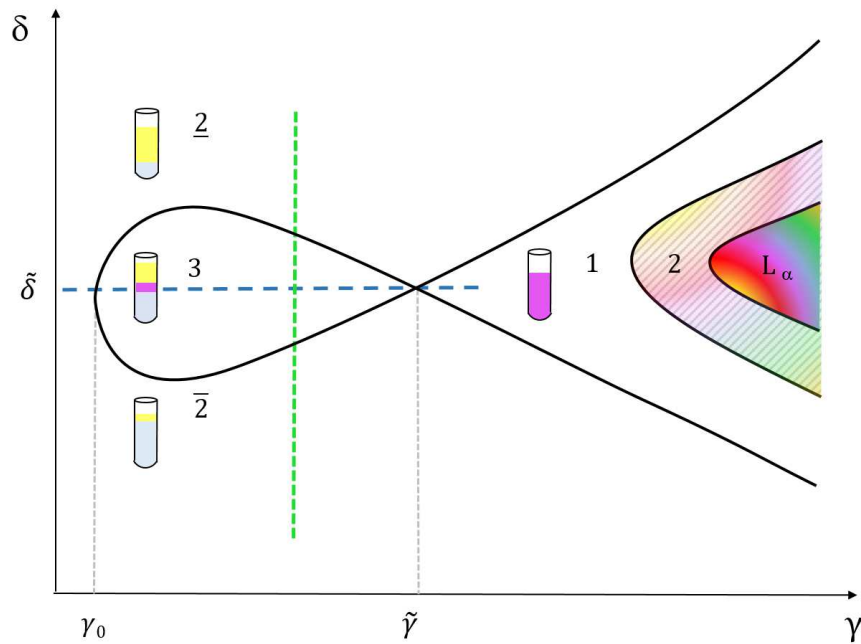


Abb. 2.4: Schematisches binäres Phasendiagramm mit einem festen Öl zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$, Auftragung des Cotensidgehalts δ gegen den Tensidgehalt γ . Die im Reagenzglas hellblau gekennzeichnete Phase ist die Wasserexzessphase und die gelbe Phase ist die Ölexzessphase und die violette Phase bildet die binkontinuierliche Phase. Bei geringem Tensidgehalt formt sich das Dreiphasengebiet, welches über dem x - Punkt in das Einphasengebiet übergeht. $\tilde{\gamma}$ beschreibt die Mindestmenge an Tensid, um eine einphasige Mikroemulsion zu bilden. Bei diesem Tensidgehalt und dem Cotensidgehalt $\tilde{\delta}$ ist der x - Punkt des Systems lokalisiert.

Folgt man der grünen gestrichelten Linie in Abbildung 2.4 von geringem Cotensidgehalt zu steigendem Cotensidgehalt erwartet man zwei Phasen gekennzeichnet mit $\underline{2}$ (oder Windsor I), eine tensidreiche Wasserphase mit Ölmizellen (blau) und einer Ölexzessphase (gelb). Die Zunahme des Cotensidgehalts führt zur Bildung von drei Phasen, gekennzeichnet als 3 oder Windsor III. Hier coexistieren eine Wasserphase, eine Mikroemulsionsphase (lila) und eine Ölphase. Aufgrund der Form der Phasengrenzen in dieser Region wird dieser Bereich auch Fischkörper genannt. Bei höheren Cotensidgehalten verschwindet die Mikroemulsionsphase, eine Ölphase mit Wassermizellen und eine Wasserexzessphase bilden sich. Diese Region wird mit $\bar{2}$ oder Windsor II gekennzeichnet.

Startet man am Punkt $\tilde{\delta}$ in Abbildung 2.4 und folgt der blauen gestrichelten Linie, werden zu dem System, bestehend aus, Öl, Wasser und konstantem Cotensidgehalt, kleine Mengen an Tensid zugegeben (γ nimmt langsam zu). Zu Beginn, wenn

das System kein Tensid beziehungsweise nur sehr geringe Mengen an Tensid enthält, existieren nur zwei Phasen, die pure Wasser- und die pure Ölphase. Mit steigender Tensidmenge, löst sich das Tensid in den zwei Phasen und reichert sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Öl an. Wenn die Menge an Tensid an der Grenzfläche γ_0 erreicht hat, sind die beiden Phasen sowie die Grenzschicht mit Tensidmolekülen gesättigt. Wird die Menge an Tensid weiter erhöht, bildet sich eine dritte Phase, die Mikroemulsionsphase. In diesem Bereich bildet sich der sogenannte drei Phasen Fischkörper. Erhöht man den Tensidgehalt bei gleichbleibendem Cotensidgehalt, schrumpfen die Wasser- und Ölexzessphase und die Mikroemulsionsphase nimmt zu, bis zu einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma}$. Ab diesem Tensidgehalt existieren die Wasser- und Ölexzessphase nicht mehr und das einphasige Gebiet bildet sich. Dieses Gebiet wird mit 1 oder Windsor IV gekennzeichnet. Der Punkt, an dem das Dreiphasengebiet in das Einphasengebiet übergeht, wird als x - Punkt bezeichnet. An diesem Punkt ist das gesamte Öl und das gesamte Wasser gelöst. Der x - Punkt gibt das Minimum der benötigten Tensidmenge an, um das gesamte Wasser und Öl zu lösen und charakterisiert somit die Effizienz eines Tensids. Im Einphasengebiet existiert neben der bikontinuierlichen Region auch eine lamellare Region, gekennzeichnet mit L_α . Die lamellare Region und die bikontinuierliche Region sind getrennt durch eine Zwei-Phasen Koexistenzzone (mit 2 gekennzeichnet) [9]. Die einzelnen Regionen unterscheiden sich in ihrer internen Struktur:

- bikontinuierliche Phase (L_3 Phase): lokalisiert hinter dem x - Punkt, weist eine schwammähnliche Struktur mit kontinuierlichen Wasser- und Öldomänen getrennt durch eine Tensid- und Cotensidgrenzschicht auf
- lamellare Phase (L_α): Öl- und Wasserschichten, die durch Tensid- und Cotensidschichten unterbrochen sind. L_α ist eine smektische flüssigkristalline Phase des Typ C
- Öl in Wasser Mikroemulsion: Öltröpfen in Wasser mit einem Radius von einigen nm, lokalisiert unterhalb der lamellaren Phase
- Wasser in Öl Mikroemulsion: Wassertropfen in Öl mit einem Radius von einigen nm, lokalisiert oberhalb der lamellaren Phase

Um das Phasenverhalten zu untersuchen, werden senkrechte Schnitte durch das

Phasentetraeder gemacht. Ein schematischer Schnitt durch das Phasentetraeder bei einem konstantem Öl zu Wasserverhältnis α ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Diese $\delta(\gamma)$ Schnitte werden in der Regel als Serie pseudobinärer Zusammensetzungen mit einem konstantem α und steigender Tensidmenge aufgenommen. Um die Phaseninversion zu erreichen, werden den Proben zunehmende Mengen an Cotensid zu pipettiert.

In dieser Arbeit wird nur ein kleiner Ausschnitt der pseudoternären Systeme untersucht. Die erhaltenen Phasendiagramme werden leicht deformiert, um ein orthogonales Koordinatensystem zu erhalten. Durch diese Deformierung ist es leichter mit den Phasendiagrammen umzugehen. Sie ist für einen Cotensidgehalt von $\delta \leq 0,35$ und einen Tensidgehalt von $\gamma \leq 0,35$ akzeptabel.

2.3.2 Tuningparameter für zuckertensidbasierte Mikroemulsionen

Die Hydroxylgruppen jeder Glucoseeinheit der Alkyloligoglucoside führen zu einem starken hydrophilen Charakter der Kopfgruppe des Tensids. Dies verursacht starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten und den Wassermolekülen. Sie zeigen daher keine signifikante Änderung der Hydratation. Daraus resultiert keine Phaseninversion bei einer Temperaturänderung im experimentell relevanten Temperaturbereich (siehe Abschnitt 4.2). Um das Phasenverhalten von Mikroemulsionen, basierend auf Zuckertensiden, zu beeinflussen ist, wie auch bei ionischen Tensiden, ein Cotensid nötig. Als Cotenside werden normalerweise Alkohole mit einer mittleren bis langen Kettenlänge verwendet.

Aber warum wird Alkohol als Cotensid verwendet? Zum einen löst sich ein Teil des Alkohols in der Ölphase und verstärkt dadurch den hydrophilen Charakter des Öls, zum anderen lagern sich die amphiphilen Alkoholmoleküle an der internen Grenzschicht an und werden somit ein Teil dieser. Daraus resultiert eine Änderung der Krümmung der Grenzfläche und somit eine Änderung der internen Struktur der Mikroemulsion.

2.4 Theorie der Bildung von Mikroemulsionen

Eine der Haupteigenschaften der makroskopisch homogenen Mikroemulsion ist ihre Nanostrukturierung. Die Struktur der Mikroemulsion kann durch die spontane oder natürliche Krümmung (c_0), der aus Tensid und Cotensid bestehenden Grenzfläche, zwischen den Wasser- und Öldomänen beschrieben werden, wobei c_0 von der Packung der Tensidmoleküle in der Grenzfläche abhängt. Für die Beschreibung von Mikroemulsionen und Schwammstrukturphasen in verdünnten Systemen gibt es viele verschiedene theoretische Ansätze.

Bei einer Theorie, basierend auf den Arbeiten von Helfrich, wird die Grenzschicht als dünne Oberfläche betrachtet. Die treibende Kraft für die Bildung der Strukturen der Mikroemulsion ist die freie Energie der Krümmung der Grenzfläche [45, 46]. Die Mikrostruktur lässt sich mathematisch mit zwei Hauptkrümmungen c_1 und c_2 beschreiben. Die freie Energie pro Fläche lässt sich aus der natürlichen Krümmung c_0 und den zwei Hauptkrümmungen c_1 und c_2 wie folgt berechnen [46]:

$$\frac{dF}{dA} = (c_1 + c_2 - 2c_0)^2 \left(\frac{\kappa}{2}\right) + c_1 c_2 \kappa^4 \quad (2.4)$$

Die Hauptkrümmungen c_1 und c_2 stehen senkrecht zueinander und geben den Kehrwert der Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 wieder. In Abbildung 2.5 sind die Krümmungsradien einer Tensidoberfläche am Beispiel einer Sattelfläche dargestellt.

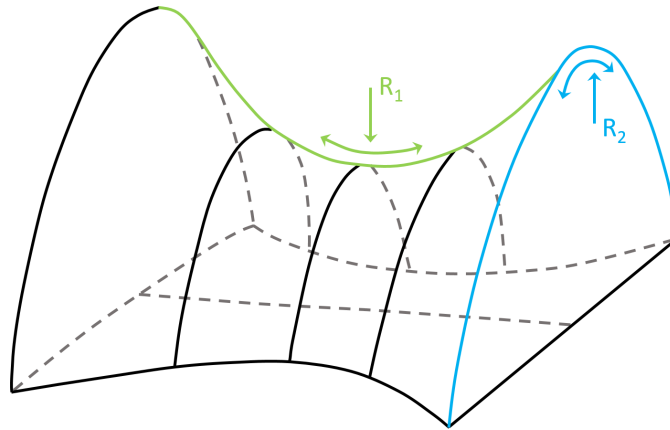


Abb. 2.5: Darstellung der Definition der Krümmungsradien an einer Tensidoberfläche am Beispiel einer Sattelfläche. Der eine Hauptradius R_1 ist in grün dargestellt und der zweite Hauptradius R_2 ist in blau dargestellt. Bezugnehmend auf [47].

$$c_1 = \frac{1}{R_1} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{1}{R_2} \quad (2.5)$$

Aus den beiden Hauptkrümmungen lassen sich die mittlere Krümmung H und die Gaußsche Krümmung K berechnen:

$$H = \frac{1}{2} (c_1 + c_2) \quad (2.6)$$

$$K = c_1 \cdot c_2 \quad (2.7)$$

Die mittlere Krümmung H des Films hängt von der Menge an Cotensid ab, die an der Grenzfläche lokalisiert ist. Aufgrund der, im Gegensatz zur Kopfgruppe des Tensids, kleineren Kopfgruppe des Cotensides ändert sich der Wert von H vom Positiven zum Negativen, wenn Cotensid zugegeben wird.

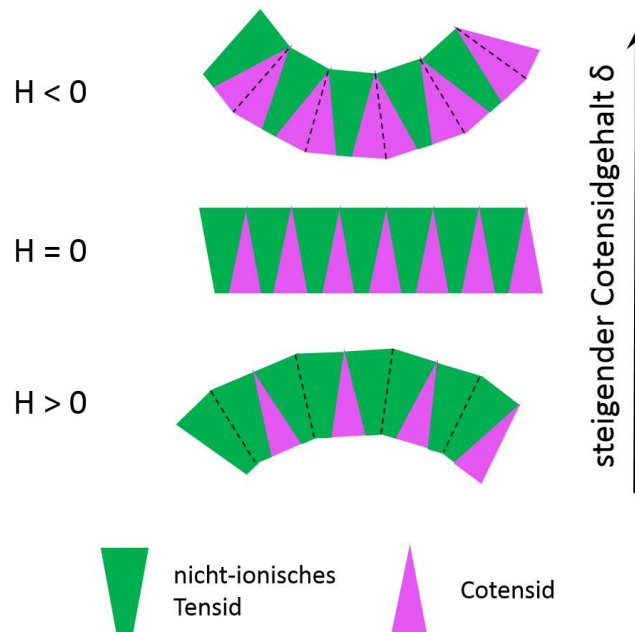


Abb. 2.6: Nichtionische Tensidfilme einer Zuckertensid basierten Mikroemulsion. Die Krümmung H ist abhängig vom Cotensidgehalt δ . Bezugnehmend auf [9].

Die Gaußsche Krümmung K gibt Auskunft über die Kontinuität der internen Struktur. Ist $K > 0$ handelt es sich um abgeschlossene Strukturen in einer kontinuierlichen Phase. Bei $K \leq 0$ liegt eine bikontinuierliche Phase vor. Die Nanostruktur der Mikroemulsion ändert sich in Abhängigkeit der mittleren Krümmung. Ist die mittlere Krümmung $H > 0$, ist die Krümmung zur Ölphase gerichtet, was bei Mikroemulsionen mit einem höheren Wasser- als Ölanteil der Fall ist. Es bilden sich mit Öl gequollene Mizellen. Überwiegt der Ölanteil in der Mikroemulsion, ist die Krümmung zur Wasserphase gerichtet und die mittlere Krümmung $H < 0$. Als Struktur bilden sich ebenfalls Mizellen aus, welche aber mit Wasser gequollen sind [48, 49].

Die mittlere Krümmung $H = 0$ beschreibt zwei Strukturen. Zum einen kommt eine planare Struktur in Frage zum anderen eine Sattelförmige. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Oberflächen kann durch die Betrachtung der Gaußschen Krümmung gemacht werden. Eine Sattelfläche oder bikontinuierliche Struktur besitzt einen negativen Wert für die Gaußsche Krümmung. Ist die Gaußsche Krümmung $K = 0$ ist die Oberfläche planar und beschreibt eine lamellare Struktur. Abhängig von den Krümmungen c_1 und c_2 und den daraus resultierenden Krüm-

mungen H und K können folgende Strukturen auftreten:

$c_1 = c_2 = r^{-1}$	$H = r^{-1}$	$K > 0$	Kugeln mit dem Radius r
$c_1 = 0; c_2 = r_2^{-1}$	$H = \frac{1}{2}c_2$	$K = 0$	zylindrische Strukturen
$c_1 = -c_2$	$H = 0$	$K < 0$	bikontinuierliche Struktur
$c_1 = c_2 = 0$	$H = 0$	$K = 0$	lamellare Struktur

Für schwammartige Strukturen ist der Wert für κ ungefähr $k_B T$ [50]. Die Interpretation von κ' ist nicht eindeutig. Sattelflächen haben dabei positive Werte. Bei lamellaren oder sphärischen Strukturen nimmt κ' negative Werte an. Eine charakteristische Größe der bikontinuierlichen Struktur ist die mittlere Domänenlänge ξ . Sie beschreibt den raumgemittelten halben Abstand der Tensidfilme. Strey definiert die mittlere Domänenlänge wie folgt [21]:

$$\xi = \sqrt{\frac{2}{(c_1^2 + c_2^2)}} \quad (2.8)$$

2.5 Mikrostruktur

Der Name Mikroemulsion geht zurück auf die ersten Arbeiten von Schulman *et al.* [51] und sorgt für Missverständnisse. Mikroemulsionen sind, nicht wie der Name vermuten lässt mikrostrukturiert, sondern zeigen verschiedene Strukturen auf einer Nanometerskala. Da diese Strukturen für das menschliche Auge transparent erscheinen, können sie nicht mit optischen Techniken untersucht werden. Zu diesen Strukturen zählen Öl-in-Wassermizellen, sowie Wasser-in-Ölmizellen. Die wohl faszinierendste Mikroemulsionsstruktur ist die bikontinuierliche Struktur, welche auch Schwammstruktur genannt wird. Diese Struktur kann mittels Gefrierbruchelektronenmikroskopie (FFEM - freeze fracture electron microscopy) bildgebend dargestellt

und mit Streuexperimenten wie der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) (siehe Abschnitt 3.5.1) und der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) (siehe Abschnitt 3.5.1) untersucht werden. Da bei Lichtstreuexperimenten größere Wellenlängen verwendet werden, kann mit diesen Techniken nur die Bulk-Dynamik der Struktur beobachtet werden.

Des Weiteren treten in diesen Systemen neben den Mikroemulsionsstrukturen auch andere interessante Strukturen auf, wie die lamellare und die kubische Struktur. In den folgenden Abschnitten soll kurz auf einige Strukturen näher eingegangen werden.

Mizellen

Tensidmoleküle lagern sich an Grenzflächen von Flüssigkeiten zu Einschichtsystemen zusammen. Mizellen sind Tensidaggregate im Inneren der Flüssigkeit, die sich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc - critical micelle concentration) bilden. Bei wässrigen Systemen können hydrophobe Flüssigkeiten ins Innere der Mizelle eingelagert und somit solubilisiert werden. Dieser Vorgang geschieht auch bei Mikroemulsionströpfchen. Die Gestalt und somit die Krümmung der Tröpfchen ist abhängig von der Grenzflächenspannung des Systems [52]. Ist die Grenzflächenspannung für das System minimal, ist die maximale Solubilisationsfähigkeit erreicht [53, 54]. Israelachvili entwickelte eine Theorie zur Beschreibung unterschiedlicher Aggregationsformen von Tensiden in wässrigen Lösungen. Seine Theorie beruht auf geometrischen Überlegungen und auf der Kopfgruppenwechselwirkung. Dabei wird eine Beziehung zwischen der Molekülgeometrie der Tensidmoleküle, der Phasengeometrie und dem Wechselwirkungspotential durch den Packungsparameter hergestellt. Der Packungsparameter P setzt sich aus dem Volumen der Kohlenstoffkette (V_t), deren Länge (l_0) und dem Kopfgruppenplatzbedarf (a_s) zusammen. Dieser Zusammenhang lässt sich mathematisch wie folgt ausdrücken:

$$P = \frac{V_t}{a_s \cdot l_0} \quad (2.9)$$

Der Packungsparameter, sowie die spontane Krümmung der Grenzflächen stehen

in einem engen Zusammenhang. Anhand des Packungsparameters können unterschiedliche Strukturen beschrieben werden:

$P < \frac{1}{3}$	sphärische Mizellen in Wasser
$\frac{1}{3} < P < \frac{1}{2}$	stäbchenförmige Mizellen in Wasser
$\frac{1}{2} < P < 2$	lamellare Struktur in Wasser oder Öl
$2 < P < 3$	stäbchenförmige Mizellen in Öl
$3 < P$	sphärische Mizellen in Öl

Kritische Mizellbildungskonzentration (cmc - critical micelle concentration)

Bei geringen Tensidkonzentrationen reichern sich die Tensidmoleküle hauptsächlich an der Grenzfläche an, und sind auch frei in der Lösung. Mit steigender Tensidkonzentration lagern sich so viele Tensidmoleküle an der Grenzfläche an, bis diese völlig mit Tensidmolekülen besetzt ist. Bei einer weiteren Erhöhung der Tensidkonzentration haben die Tensidmoleküle keine Möglichkeit sich an der Grenzfläche anzulagern. Sie reichern sich nun im Inneren der Lösung an (siehe Abbildung 2.7). Die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) ist ab diesem Punkt erreicht. Der hydrophobe Teil der Tensidmoleküle versucht sich der Wechselwirkung mit den Wassermolekülen zu entziehen. Dies ist die treibende Kraft bei der Bildung von Mizellen. Dabei handelt es sich um einen entropischen Effekt, der durch die Entropiezunahme des Wassers bei der Mizellbildung generiert wird.

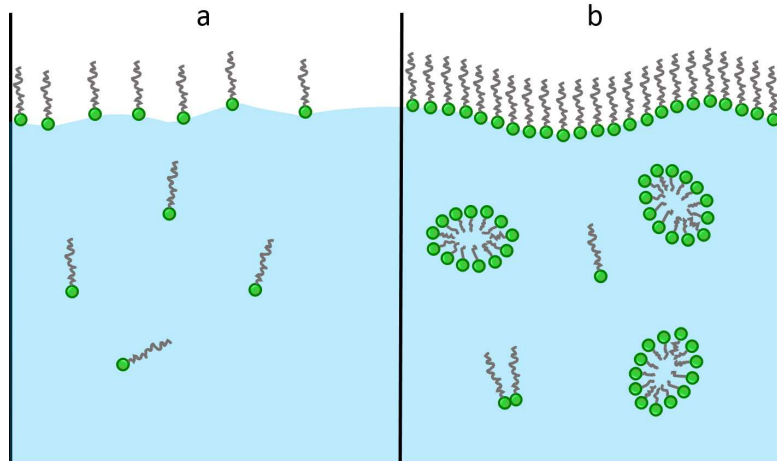


Abb. 2.7: Dargestellt sind Tensidmoleküle in Lösung. a zeigt die Lokalisation der Tensidmoleküle an der Grenzfläche Flüssigkeit / Luft bei geringer Tensidkonzentration. b zeigt, dass bei Erhöhung der Tensidkonzentration, die Tensidmoleküle Mizellen im Inneren der Lösung bilden, wenn an der Grenzfläche Flüssigkeit / Luft kein Platz mehr zur Verfügung steht.

Beim Erreichen der cmc können sich Mizellen in unterschiedlichen Formen ausbilden (Stäbchen, Kugeln oder Scheiben). Kugelförmige Mizellen können ihre Form durch Erhöhung der Tensidkonzentration in stäbchenförmige Mizellen ändern.

Lamellare Struktur

Die lamellare Struktur in Mikroemulsionssystemen, die klassischerweise aus Lamellen mit zwei Schichten besteht, wird mit L_{α} gekennzeichnet. Die hydrophilen Kopfgruppen des Tensids bilden die Außenseite der Lamelle, die hydrophoben Ketten zeigen ins Innere (siehe Abbildung 2.8). Der Packungsparameter für die lamellare Struktur beträgt $P = 1$.

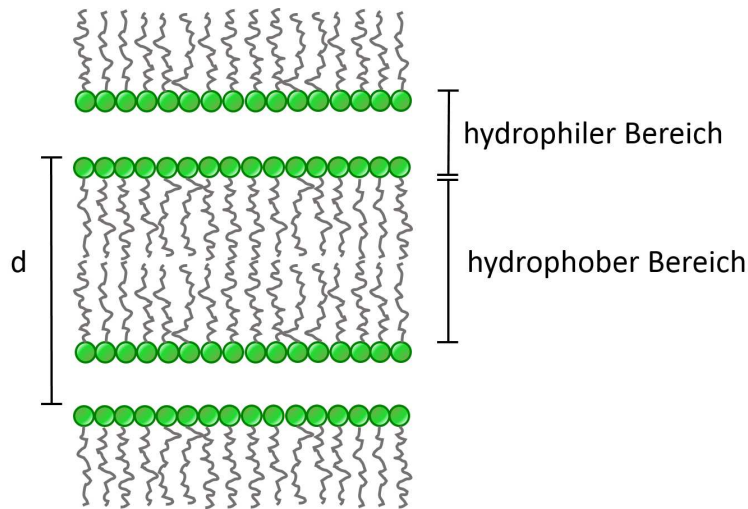


Abb. 2.8: Schematische Darstellung einer lamellaren Tensidschicht (d zeigt die Korrelationslänge). Bezugnehmend auf [47].

Die Alkylkette des Tensids bestimmt dabei die Dicke der Lamelle. Der Abstand zwischen den einzelnen Lamellen variiert von System zu System. Analog zum Anreichern von Ölen im Inneren von Mizellen wird auch durch das Einlagern von Ölen zwischen den Schichten die Lamellendicke aufgeweitet. Die Eigenschaften der Lamelle (Membran) werden durch das Anlagern von Cotensiden und anderen Tensiden an der Grenzfläche beeinflusst. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Struktur ist die Doppelbrechung von Licht. Liegen also die Abstände der einzelnen Schichten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes, so ist mit dem bloßen Auge ein Schillern zu erkennen, wenn man die Phase mit weißem Licht bestrahlt und zwischen zwei Polarisationsfiltern betrachtet. Diese Eigenschaft ist der Grund warum die Phase auch als Schillerphase bezeichnet wird [55]. Diese Phase ist außerdem durch eine höhere Viskosität gekennzeichnet.

Bikontinuierliche Struktur

Diese Phase tritt nahe dem x - Punkt im Fischschwanz des Kahlweit-Fisch Phasendiagramms auf (siehe Abbildung 2.4). Die Struktur der bikontinuierlichen Phase ähnelt der eines Schwammes (siehe Abbildung 2.9), weshalb diese Phase auch Schwammphase genannt wird.

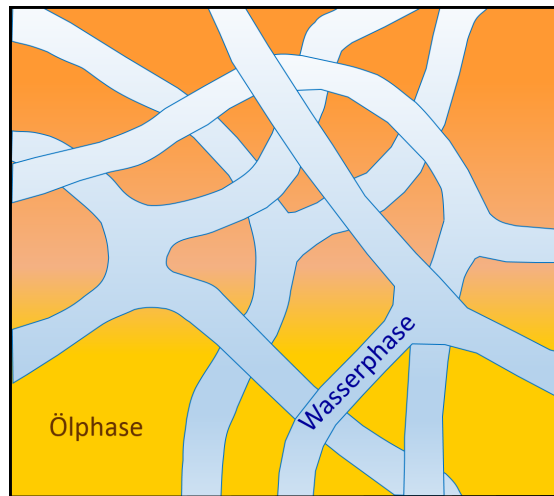


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der bikontinuierlichen Struktur. Bezugnehmend auf [47].

Weil die bikontinuierliche Struktur eine sehr große interne Grenzfläche besitzt, ist diese Phase ausgesprochen interessant für eine Vielzahl von Anwendungen. Die Öl- und Wasserkomponenten, welche durch einen Tensid- und Cotensidfilm getrennt sind, liegen in dieser Struktur als verflochtene kontinuierliche Phase vor. Diese Eigenschaft, sowie die große interne Grenzfläche, machen diese Struktur für die Dekontamination sehr interessant. Die bikontinuierliche Struktur bildet sich vorzugsweise bei gleichen Teilen von Öl und Wasser bei einem $\alpha = 0,5$ [56]. Die bikontinuierliche Phase kann mittels der Messung der Leitfähigkeit identifiziert werden [57]. In Mikroemulsionen kommt es nur zu einer signifikanten Leitfähigkeit, wenn die Wasserdomäne als kontinuierliche Phase vorliegt. Strukturgrößen der bikontinuierlichen Phase können aus Streuexperimenten, wie Neutronenkleinwinkelstreuung und Röntgenkleinwinkelstreuung (siehe Abschnitt 3.5.1), erhalten werden. Die Dynamik dieser Struktur wird oft als kollektive Atmungsbewegung bezeichnet [58, 59] und kann mittels Neutronenspincho-Spektroskopie (NSE), Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) und Feldgradienten-NMR (PFG-NMR) gemessen werden.

2.6 Dekontamination

In Zeiten, in denen in mehreren Regionen der Erde terroristische Angriffe verübt werden, sind chemische und biologische Kampfstoffe zu einer großen Gefahr geworden. Daher wird es immer wichtiger ein effektives Dekontaminationsmittel zu entwickeln. Die Dekontamination im Allgemeinen ist die Inaktivierung beziehungsweise Entfernung von gefährlichen Verunreinigungen. Diese gefährlichen Verunreinigungen können chemischer, biologischer oder radioaktiver Natur sein. Die Dekontamination kann physikalisch, durch Abwaschen, oder durch Neutralisation der gefährlichen Substanzen geschehen. Der Dekontaminationsprozess teilt sich in zwei Hauptbereiche, zum einen die Dekontamination von Menschen und anderen Lebewesen und zum anderen die Dekontamination von Ausrüstung und Infrastruktur. Bei der Dekontamination von Menschen ist das primäre Ziel die schnelle Entfernung des Kontaminanten mit verträglichen Reagenzien. Der zweite Hauptbereich zielt auf die Entfernung von Schadstoffen von verschiedenen Oberflächen ab.

Ein Dekontaminationsmittel besteht aus zwei Bestandteilen, einem Trägermittel und einer aktiven Substanz, welche den Gefahrstoff neutralisiert. Anforderungen an ein adäquates Dekontaminationsmittel sind:

- es muss den Kontaminanten von Oberflächen lösen
- Aktivität der aktiven Substanz darf nicht eingeschränkt sein
- es muss in unterschiedliche Oberflächen eindringen können
- gute Hafteigenschaften auf unterschiedlichen Oberflächen
- Kontaktzeit auf der Oberfläche muss ausreichend sein
- es darf nicht toxisch sein
- es muss lagerfähig sein
- es darf nicht korrosiv sein
- und es muss günstig in der Herstellung sein

In einer geeigneten Zusammensetzung der unterschiedlichen Komponenten erfüllen Mikroemulsionen diese Voraussetzungen. Die meisten toxischen Chemikalien und Kampfstoffe besitzen einen hydrophoben Charakter. Die aktiven Substanzen

(wie spezielle Enzyme), die die Gefahrenstoffe abbauen können, sind meist hydrophil. Mikroemulsionen vereinen beide Eigenschaften. In der Öldomäne wird der Gefahrstoff gelöst, diffundiert an die Grenzfläche zur Wasserdomäne und wird dort von einem Enzym aus der Wasserdomäne abgebaut (siehe Abbildung 2.10).

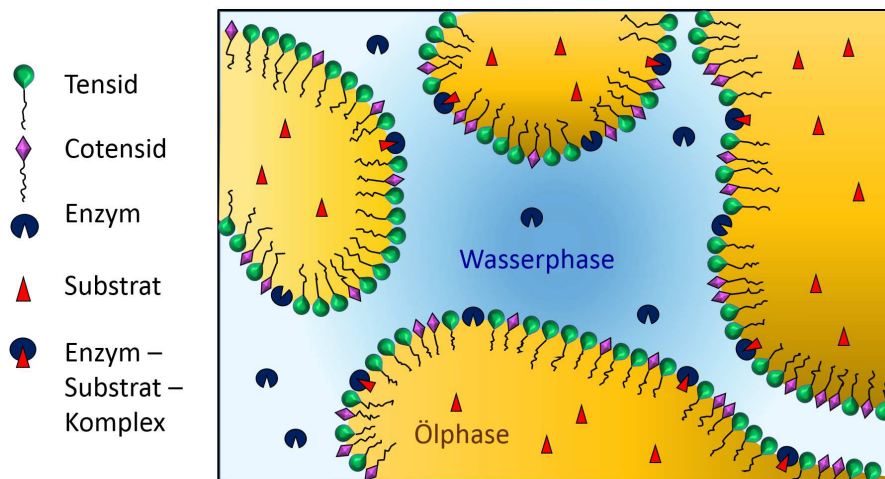


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des Dekontaminationsprozesses. Nach der Extraktion des chemischen Kampfstoffes (Substrat) reichert sich dieser in der Ölphase an. Das Enzym (Dekontaminant) ist in der Wasserdomäne lokalisiert. Substrat und Enzym kommen in Kontakt, bilden ein Enzym-Substratkomplex und das Substrat wird abgebaut.

Ein weiterer wichtiger Aspekt eines modernen Dekontaminationsmittels ist die Umweltverträglichkeit dieser Systeme. Arbeiten von Wellert *et al.* mit Mikroemulsionssystemen basierend auf Biodiesel bilden diesbezüglich erste Ansätze [60]. Weiterführende Arbeiten mit einem dekontaminationsfähigen Enzym zeigen, dass Mikroemulsionen als Trägermittel hierfür in Frage kommen [59]. Als geeignetes Enzym für den Abbau von Nervenkampfstoffen stellte sich die Diisopropylfluorophosphatase (DFPase) (siehe Abbildung 2.11 (a)) vom Tintenfisch *Loligo vulgaris* (siehe Abbildung 2.11 (b)) heraus [9, 24, 61].



Abb. 2.11: Ansicht der Tertiärstruktur des Enzyms Diisopropylfluorophosphatase (DFPase).

2.7 Proteine in Mikroemulsionen

Durch die Enzymkatalyse in organischen Lösemitteln und Mikroemulsionen wurden viele Reaktionen mit hydrophoben Substraten erst möglich. Die Arbeitsgruppen von Klibanov, Luisi, Laane, Martinek, Robinson und Holmberg haben in den 80er und 90er Jahren die Grundlagen für die Enzymkatalyse in Mikroemulsionen gelegt. Die Eigenschaft von Mikroemulsionen apolare Substanzen mit Wasser in Kontakt zu bringen ist vorteilhaft für die Enzymkatalyse. Auch die Vielzahl von Mikrostrukturen in Mikroemulsionen haben interessante Effekte in Bezug auf die Enzymreaktionen.

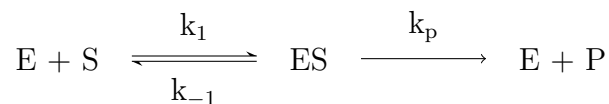
Aufgrund ihrer hohen Aktivität und Stabilität in ungewöhnlichen Reaktionsmedien gehören die Lipasen zu den am besten untersuchten Enzymen in Mikroemulsionen. Um eine hohe Aktivität von Enzymen zu gewährleisten wird die Injektionsmethode [62], bei der wenige Mikroliter einer wässrigen, hoch konzentrierten Enzymlösung in eine Mikroemulsion injiziert werden, verwendet. Wird das Enzym im organischen Lösemittel dispergiert und die Mischung erst dann mit Wasser versetzt, weist das Enzym teilweise keine oder nur eine geringe Aktivität auf [62, 63].

Neben der Wechselwirkung des Enzyms mit dem organischen Lösemittel ist für die Aktivität die Flexibilität der Enzyme, die durch die Anlagerung weniger Wassermoleküle an der Proteinoberfläche bereits gewährleistet ist, ein wesentlicher Faktor [64]. Ein Vorteil der Injektionsmethode ist der geringe zeitliche Aufwand. Nachteilig ist jedoch, dass nicht in allen Fällen nach der Dispersion der konzentrierten Enzymlösung eine thermodynamisch stabile Mikroemulsion entsteht. Dies resultiert aus dem Einfluß der Enzyme, Puffersalze und Substrate, die den ternären Systemen zugesetzt werden.

2.7.1 Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen

Enzyme wirken auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung einer chemischen Reaktion ein. Sie setzen die Aktivierungsenergie, die zur Bildung eines aktivierten Komplexes nötig ist, herab. Die exakten Reaktionsmechanismen sind nur für wenige Enzyme genau beschrieben. Eine vereinfachte Beschreibung der Enzymkinetik kann mit verschiedenen Modellen vorgenommen werden, unter anderem dem häufig verwendeten Modell der Michaelis-Menten-Kinetik [65, 66]. Die theoretischen Annahmen bei der Auswertung der Enzymkinetik mit dem Modell nach Michaelis-Menten sind folgende:

- Enzym (E) und Substrat (S) reagieren schnell zu einem Enzym-Substrat-Komplex (ES)
- der Enzym-Substrat-Komplex zerfällt zu Enzym und Substrat oder zum Produkt (P) und Enzym
- die Reaktion zum Produkt und Enzym ist irreversibel
- die Substratkonzentration ist sehr viel größer als die Enzymkonzentration



$$k_1 \text{ und } k_{-1} \gg k_p$$

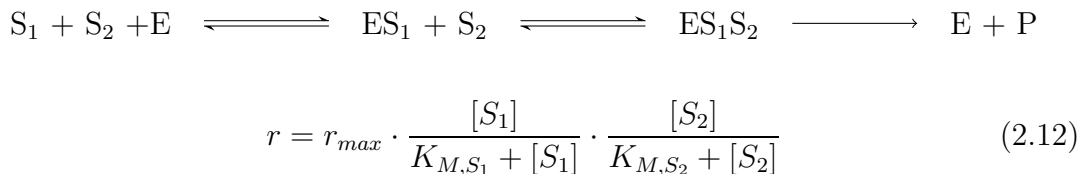
k_1 und k_{-1} sind die Geschwindigkeitskonstanten des vorgelagerten Gleichgewichts und k_p die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Enzym-Substrat-Komplexes (ES) zum Produkt und Enzym. Die Michaelis-Menten-Konstante K_M ist ein Maß für die Enzym-Substrat-Affinität und lässt sich wie folgt bestimmen:

$$K_M = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} = \frac{k_{-1}}{k_1}. \quad (2.10)$$

Mit Hilfe der Anfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen Substratkonzentrationen lassen sich die kinetischen Parameter ermitteln:

$$r = \frac{r_{max} \cdot [S]}{[S] + K_M} \quad (2.11)$$

Bei vielen enzymkatalysierten Reaktionen sind zur Reaktionsführung mindestens zwei Substrate nötig. Auch ein Coenzym wie Nicotinamidadenindinukleotid (NADH) wird als zweites Substrat aufgefasst. Die Michaelis-Menten-Gleichung für zwei Substrate, S_1 und S_2 , wird von der folgenden Reaktionsgleichung abgeleitet, wobei es nicht wichtig ist, ob S_1 oder S_2 zuerst an das Enzym gebunden wird [65].



Wird ein Substrat in einer Sättigungsmenge vorgegeben, so ist z.B. $[S_2] \gg K_{M,S_2}$. Daraus folgt, dass ein Faktor der Michaelis-Menten-Gleichung gleich Eins ist und aus der Gleichung eliminiert werden kann. Die Michaelis-Menten-Kinetik wird somit zu einer Kinetik pseudo erster Ordnung. Der Michaelis-Menten-Ansatz für zwei Substrate gibt somit keinerlei Auskunft über den Mechanismus der enzymkatalysierten Reaktion.

Im Gegensatz dazu beschreiben mechanistische Modelle die Enzymkinetik durch den Reaktionsmechanismus mit allen Teilschritten in der korrekten, zeitlichen Reihenfolge. Bei Enzymen, die zwei Substrate benötigen und zwei Produkte bilden,

kommen mehrere Modelle in Frage, die sich durch die Bindungs- und Ablösereihenfolge der beteiligten Substrate und Produkte im aktiven Zentrum unterscheiden [67].

In Mikroemulsionen wird die Kinetik von enzymkatalysierten Reaktionen von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Ein großer Faktor ist, dass in den Mikrokompartimenten der einphasigen Mikroemulsion unterschiedliche Konzentrationen vorliegen können. Die Eigenschaften der Mikroemulsion beeinflussen ebenfalls die Kinetik der enzymkatalysierten Reaktion. Zu den Eigenschaften der Mikroemulsion zählen die Art des Öls und des Tensids sowie der Wasser-, Tensid- und Alkoholgehalt im ternären Mikroemulsionsgemisch. Die Konzentrationen der Einzelsubstanzen werden in Mikroemulsionen immer auf das gesamte Reaktionsmedium bezogen um einen Vergleich mit enzymkatalysierten Reaktionen in wässrigen Reaktionsmedien zu ermöglichen. Dadurch können sich die kinetischen Parameter derselben Reaktion in unterschiedlichen Reaktionsmedien stark unterscheiden auch wenn die enzymkatalysierte Reaktion nur im wässrigen Teil der Mikroemulsion stattfindet. Mögliche Einflüsse auf die kinetischen Parameter enzymkatalysierter Reaktionen durch das Reaktionsmedium Mikroemulsion sollen im folgenden Teil kurz erläutert werden.

Lokalisation eines Enzyms in der Mikroemulsion

Nur für wenige Proteine ist bislang geklärt, ob sie sich in der wässrigen Phase oder an der Tensidgrenzschicht zur Ölphase innerhalb der Mikroemulsion befinden. Bei hydrophilen Proteinen geht man vom Wasserhüllenmodell aus [68]. Dieses Modell besagt, dass sich das Enzym in der Mitte eines Wasserpools einer inversen Mizelle befindet und durch eine dünne Wasserschicht von der Tensidschicht getrennt ist. Die starke Abhängigkeit der Konformation und der Aktivität der Enzyme vom Wassergehalt sprechen für das Wasserhüllenmodell.

Konformationen in denen Teile des Proteins im Öl vorliegen, sind durch Arbeiten von Ramakrishnan gezeigt worden [69]. Lipasen zeigen im reinen wässrigen Reaktionsmedium nur eine geringe Aktivität. Man geht daher davon aus, dass sich die hydrophoben Teile des Enzyms an die Grenzfläche zwischen Öl und Tensid anlagern und dass sich somit die Konformation des Enzyms ändert und daher ein freier Zugang auf das aktive Zentrum ermöglicht wird.

Einfluss des Tensidgehaltes auf die Kinetik

Die Größe der inneren Grenzfläche zwischen Wasser und Öl wird maßgeblich durch den Tensidgehalt beeinflusst. Durch die Erhöhung des Tensidgehalts und der damit einhergehenden Vergrößerung der internen Grenzfläche kann die Geschwindigkeit einer Reaktion, die an der Grenzfläche einer Mikroemulsion stattfindet, signifikant erhöht werden [70].

Einfluss des Wassergehaltes auf die Kinetik

Den größten Einfluss auf die Kinetik von enzymkatalysierten Reaktionen in Mikroemulsionen hat der Wassergehalt einer Mikroemulsion. In Mikroemulsionen sind zwei wässrige Bereiche zu unterscheiden. In dem einen Bereich ist das Wasser teilweise an den polaren Kopfgruppen des Tensids koordiniert. Im zweiten Bereich, welcher in einem gewissen Abstand zum Tensidfilm existiert, liegt "freies" Wasser vor, welches sich in seinen physikalischen Eigenschaften nicht von reinem Wasser unterscheidet. Senkt man die Wasserkonzentration bei gleichbleibendem Tensidgehalt, bleibt die Größe der internen Grenzfläche gleich. Die Wasserdomänen werden jedoch kleiner und das strukturierte gebundene Wasser nimmt zu, was einen großen Einfluss auf die Kinetik hat. Besonders deutlich ist dies bei Membranproteinen wie Lipasen zu beobachten [3, 71–73].

Wahl des Tensids

Die Art des Tensids kann unterschiedliche Einflüsse auf die Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen in Mikroemulsionen haben. Dabei ist der Einfluss auf das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems und auf die Eigenschaften der internen Grenzfläche maßgeblich. So können beispielsweise Lipase-katalysierte Triglyzeridhydrolysen inhibiert werden, weil das Enzym aufgrund der sterischen Verhältnisse an der internen Grenzfläche, bei Verwendung von ethoxylierten Fettalkoholen als Tensid, nur wenig Kontakt zum Substrat bekommt [74, 75]. Bei ionischen Tensiden ist zu beachten, dass sie Enzyme vollständig inhibieren und denaturieren können.

Wahl des Öls

Die katalytische Aktivität des Enzyms wird durch die Hydrophobie des Öls beeinflusst, was erstmalig von Han mit den Wechselwirkungen des Öles mit den Tensiden

erklärt wurde [73]. Durch ausführliche Arbeiten von Laane *et al.* [76] entwickelte sich das log P-Konzept. Dieses Konzept ermöglicht eine gute Verknüpfung zwischen der Hydrophobie des Öles und der katalytischen Aktivität eines Enzymes unabhängig vom Tensid. Der dekadische Logarithmus des Verteilungskoeffizienten des Öles im Gemisch Wasser / Oktanol ist der log P Wert. Bei der Verwendung sehr hydrophiler Öle mit einem $\log P < 2$ ist die Stabilität und Aktivität von Enzymen sehr gering, während bei Ölen mit einem $\log P > 4$ diese sehr hoch ist. Für die Enzymkatalyse in Mikroemulsionen werden bevorzugt aliphatische Öle mit einem $\log P > 7$ verwendet, da sie aufgrund ihrer schlechten Löslichkeit den geringsten Einfluss auf das Wasser haben [75]. Cyclohexan ist wegen des niedrigen Siedepunktes leicht aus Mikroemulsionen zu entfernen, weshalb es sehr oft für die Enzymkatalyse in Mikroemulsionen verwendet wird.

Wahl des Alkohols

Neben der Auswahl des Tensids und des Öls ist die Wahl und die Konzentration des Alkohols als Cotensid von großer Bedeutung für die Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen. Für die Gruppe der Alkoholdehydrogenasen dienen Alkohole als Substrat. Wird das Cotensid von diesen Enzymen umgesetzt verändert sich die Konzentration des Alkohols. Durch die Veränderung der Zusammensetzung der Mikroemulsion verändert sich auch die Struktur dieser. Alkohol kann auf andere Enzyme denaturierend wirken. Dies kann zu einer drastischen Reduzierung der Enzymaktivität führen.

2.7.2 Enzymstabilität in Mikroemulsionen

Die Aktivität der Enzyme wird durch die Tertiär- und Quartärstruktur (thermodynamisch stabile Faltung der Proteine) hervorgerufen. Die stabilisierenden Kräfte können durch äußere Einflüsse, wie Temperatur- oder pH-Wertänderungen so geschwächt werden, dass es zu einer Auffaltung und somit zu einer Denaturierung der Enzyme führen kann. Wegen der Auffaltung werden oft hydrophobe Bereiche der Proteine zugänglich. Dadurch werden hydrophobe Wechselwirkungen verstärkt, die zur Aggregatbildung der Enzyme führen können. Durch die Anwesenheit von Tensid oder Öl in einer Mikroemulsion werden diese Aggregationen zusätzlich verstärkt. In einer w/o - Mikroemulsion ist, genau wie in wasserhaltigen organischen

Lösemitteln [77], durch die partielle Auffaltung, die durch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem Protein und dem Tensid entsteht, der Deaktivierungseffekt am stärksten.

3 Methoden und Materialien

3.1 Aufnahme der Phasendiagramme

Zur Charakterisierung des Phasenverhaltens der Mikroemulsionssysteme wurden Proben, bestehend aus Öl, Wasser, Tensid und Cotensid mit unterschiedlichen Tensidgehalten (γ), in Glasröhrchen mit Schraubdeckelverschluss an der Analysenwaage eingewogen. Der Co-Tensidgehalt (δ) von 0 bis zum Erreichen der Ölexzessphase (lokalisiert über dem 3- und 1-Phasengebiet) wurde schrittweise durch zupepetieren erhöht. Die Proben wurden mit Hilfe eines Vortexers gut durchmischt. Das dadurch erhaltene $\delta(\gamma)$ Diagramm beschreibt die Phasengrenzen des jeweiligen Mikroemulsionssystems. Die für die Einwaagen benötigten Massen der einzelnen Komponenten wurden mit Hilfe eines von Dr. Ralph Stehle programmierten Programmes berechnet. Die vom Programm verwendeten Formeln sind im Folgenden beschrieben:

- Berechnung der Masse des Öls

$$m_{\text{Öl}} = \alpha \cdot m_{\text{ges}} - \alpha \cdot m_{\text{Alk}} - \alpha \cdot m_{\text{TEn}(tr)} \quad (3.1)$$

- Berechnung der Masse des Wassers

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha \cdot m_{\text{ges}} - \alpha \cdot m_{\text{Alk}} - \alpha \cdot m_{\text{TEn}(tr)} - \left(\frac{m_{\text{TEn}(tr)}}{1 - \text{Wassergehalt}_{\text{TEn}}} - m_{\text{TEn}(tr)} \right) \quad (3.2)$$

- Berechnung der Masse des Tensids

$$m_{\text{TEn}} = \left(\frac{m_{\text{TEn}(tr)}}{1 - \text{Wassergehalt}_{\text{TEn}}} \right) \quad (3.3)$$

- Berechnung der Masse des Alkoholanteils

$$\delta = m_{Alk_{(ges)neu}} - m_{Alk_{(ges)alt}} \quad (3.4)$$

Mittels gekreuzten Polarisationsfiltern konnten anisotrope doppelbrechende Phasen von isotropen Phasen unterschieden und im Phasendiagramm gekennzeichnet werden.

3.2 Messung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung σ kann durch Substanzen wie Tenside verändert werden. Aus den $\sigma(c)$ - Kurven kann der Kopfgruppenplatzbedarf a_s eines Tensids berechnet werden. Die Oberflächenspannung kann mittels eines Tensiometers mit Wilhelmy-Platte bestimmt werden. Abbildung 3.1 zeigt beispielhaft den Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Tensidkonzentration. Bei sehr geringen Konzentrationen liegt die Oberflächenspannung im Bereich von Wasser. Mit steigender Konzentration nimmt die Oberflächenspannung ab, bis sie sich auf einen konstanten Wert einstellt. Die “cmc ”kann grafisch bestimmt werden indem man den Schnittpunkt der beiden roten Geraden aus Abbildung 3.1 ermittelt. In dem Bereich, in dem die Oberflächenspannung abfällt, kann über die Steigung der Platzbedarf der Kopfgruppe des Tensids a_s berechnet werden.

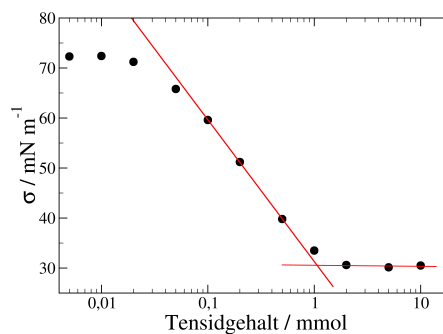


Abb. 3.1: Als Beispiel ist die halblogarithmische grafische Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Tensidkonzentration des technischen Zuckertensids SL55 gezeigt. Die kritische Mizellbildungskonzentration des Tensids lässt sich durch den Schnittpunkt der beiden roten Geraden bestimmen. Die beiden Geraden verlaufen zum einen durch den linearen Abfall und zum anderen durch das Plateau bei hohen Tensidkonzentrationen.

Die Oberflächenspannung wird linear mit dem Logarithmus der Konzentration erniedrigt [78, 79] und bleibt bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) konstant. Der Grund dafür ist die Bildung von Mizellen im Inneren des Lösemittels. Dadurch wird das chemische Potential μ zwischen der Grenzfläche und dem Lösemittelinneren nicht verändert. Gibbs beschreibt diesen Zusammenhang mit folgender Adsorptionsisotherme [80]:

$$-d\sigma = \sum_j \Gamma_j d\mu_j \quad (3.5)$$

Dabei ist $\Gamma_i = \frac{n_i}{A}$ die Grenzflächenkonzentration der Spezies i auf der Fläche A und μ das chemische Potential. Für kleine Konzentrationen kann das chemische Potential als $d\mu_j = RT d \ln c_j$ geschrieben werden. Durch diese Vereinfachungen lässt sich die Grenzflächenkonzentration mit folgender Formel berechnen:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c} \right)_T \quad (3.6)$$

Aus der Grenzflächenkonzentration des Tensids kann der Kopfgruppenplatzbedarf des Tensids a_s berechnet werden:

$$a_s = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (3.7)$$

Der Kopfgruppenplatzbedarf kann sich von Tensid zu Tensid unterscheiden. Mit Hilfe des molekularen Volumens v_s des Tensidmoleküls (siehe Gleichung 3.8) und des Kopfgruppenplatzbedarfs lässt sich der Geometriefaktor a berechnen. Dieser wird benötigt um die Biegesteifigkeit aus den Streukurven der Kleinwinkelstreuexperimente zu berechnen (siehe Gleichung 3.35). Die Berechnung des molekularen Volumens eines Tensidmoleküls ist wie folgt definiert [81]:

$$v_s = 0,027 \cdot (n_C + n_{Me}) \quad (3.8)$$

mit n_C der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette und n_{Me} der Anzahl der Methylgruppen in der Alkylkette.

Experimentelle Aufzeichnungen zur Messung der Oberflächenspannung

Für die Messung der Oberflächenspannung der verwendeten Tenside wurden Verdünnungsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellt. Das benötigte Probenvolumen betrug 20 ml.

Die Messung der Oberflächenspannung wurde mit einem dynamischen Kontaktwinkelmessgerät und Tensiometer (DCAT21) von der Firma Dataphysics durchgeführt. Das Tensiometer wurde mit der Software SCAT 3.3.2.93 angesteuert. Für die Messungen wurde die Wilhelmy-Plattengeometrie gewählt. Als Messkörper dient eine horizontal aufgehängte Platte mit genau bekannter Geometrie. Die Platte wird in die zu vermessende Flüssigkeit eingetaucht und anschließend wieder herausgezogen. Dabei wird die maximale Kraft gemessen, die erforderlich ist, um die Platte durch die Oberfläche zu ziehen.

Vor jeder Messung wurde die Platte über der Bunsenbrennerflamme kurz erhitzt um mögliche Verunreinigungen zu beseitigen. Nachdem zuerst Wasser vermessen wurde, wurde der Probenraum mit den Proben der unterschiedlichen Konzentrationen in aufsteigender Reihenfolge befüllt und gemessen.

3.3 UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis-Spektroskopie ist die Absorptionsspektroskopie mit Licht im ultravioletten ($\lambda = 100 - 400 \text{ nm}$) und sichtbaren Spektralbereich ($\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$). Bei der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Licht dieses Frequenzbereiches ändert sich deren elektronischer Zustand. Die Energieniveaus des Elektronensystems werden mit dem Termschema beschrieben. Ein Term wird durch seine Elektronenkonfiguration, die Gesamtbahndrehimpulszahl, die Gesamtspindrehimpulszahl und die Gesamtdrehimpulsquantenzahl charakterisiert. Bei der Absorption eines Photons geht ein Elektron aus einem Atom- bzw. Molekülorbital in ein anderes über. Diese Änderung der Elektronenkonfiguration und die dabei auftretenden Änderungen der Drehimpulsquantenzahlen unterliegen verschiedenen Auswahlregeln. Bei Molekülen kann sich mit dem elektronischen Zustand auch der Schwingungszustand ändern. Dieser Übergang erfolgt normalerweise aus dem bei Raumtemperatur fast ausschließlich besetzten Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundterms in einen angeregten Schwingungszustand eines elektronisch

angeregten Zustandes. Durch die Anregung der Valenzelektronen der Moleküle mit Photonen werden diese in ein höheres Energieniveau gehoben. Für die UV/vis-Spektroskopie sind die Elektronenübergänge von $n \rightarrow \pi^*$ und $\pi \rightarrow \pi^*$ am wichtigsten, da sie die höchsten Intensitäten (Übergangswahrscheinlichkeiten) besitzen.

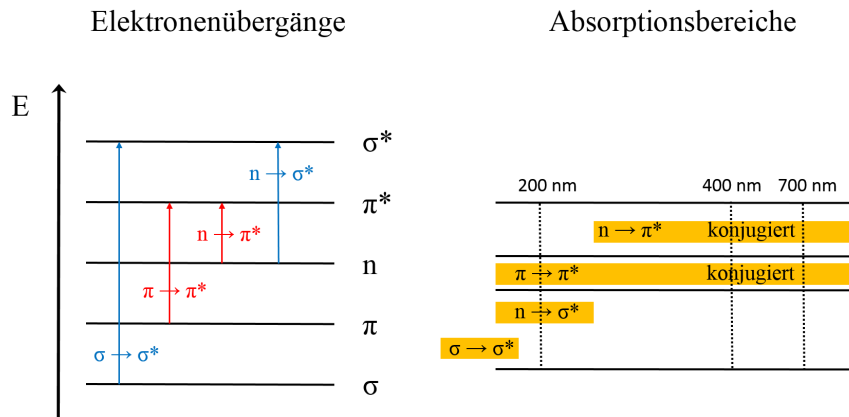


Abb. 3.2: Schematische Darstellung von Elektronenübergängen und den zugehörigen Absorptionsbereichen.

Wird ein Elektron aus einem besetzten Orbital (HOMO) auf ein unbesetztes Orbital (LUMO) angehoben, entspricht die Energie des absorbierten Photons der Differenz der beiden Energieniveaus. Die Wellenlänge des absorbierten Lichtes für die aufzuwendende Energie und die Wellenlänge des Photons stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3.9)$$

Trägt ein Molekül eine bestimmte funktionelle Gruppe, hat das die Existenz charakteristischer Molekülorbitale zur Folge. Elektronenübergänge zwischen solchen Orbitalen erscheinen in den Spektren verschiedener Verbindungen, die diese funktionelle Gruppe besitzen, bei sehr ähnlicher Frequenz und können daher zum Nachweis dieser Gruppe in einer unbekanntem Verbindung herangezogen werden. Die UV/vis-Spektren lassen sich sehr gut quantitativ auswerten. Dazu wird die Extinktion bei einer Frequenz gemessen, bei der eine Absorptionsbande der zu quantifizierenden Substanz liegt, die nicht von der Absorption anderer Kompo-

nenen der Probe überlagert wird.

3.3.1 Lambert-Beersches Gesetz

Die Abhängigkeit der Extinktion von der Schichtdicke der Küvette wurde von Bouguer und Lambert gezeigt. Beer untersuchte die Abhängigkeit der Extinktion von der molaren Konzentration des Analyten. Das Lambert-Beersche Gesetz ist die Kombination beider Ergebnisse. Die Lichtintensität nimmt beim Durchqueren einer Probenlösung ab. Dieser Zusammenhang lässt sich wie folgt beschreiben:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot D \cdot d} \quad (3.10)$$

Unter der Annahme dass Reflexion und Streuung der Küvette und der Probenlösung zu vernachlässigen sind, kann das Absorptionsvermögen bzw. die Extinktion nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet werden:

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\varepsilon \cdot D \cdot d \quad (3.11)$$

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε ist eine für die absorbierende Substanz spezifische Größe und hängt von der Wellenlänge λ ab. Er ist gegeben durch:

$$\varepsilon = \frac{E}{C \cdot d} \quad (3.12)$$

3.3.2 Modellierung der Acetophenon Reduktion durch einen Zwei-Substrat-Michaelis-Menten-Mechanismus

Die Reduktionsreaktion von Acetophenon ohne NADH Regeneration folgt einem Zwei-Substrat-Michaelis-Menten-Mechanismus [65] und ist in folgendem Schema (siehe Abbildung 3.3) dargestellt:

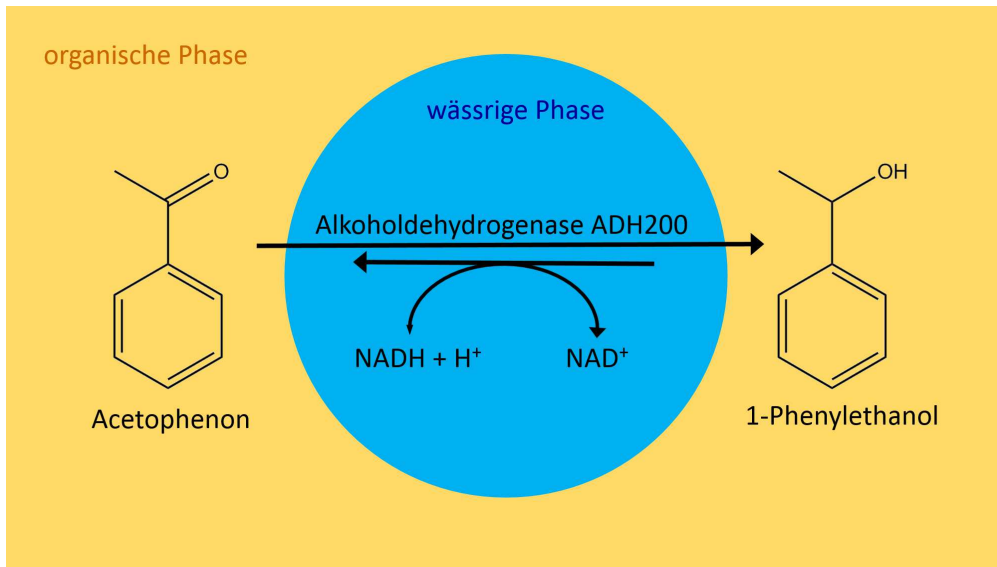
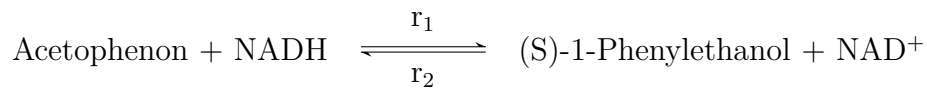


Abb. 3.3: Vereinfachte schematische Darstellung der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200.



Hierbei sind r_1 und r_2 die Reaktionsgeschwindigkeiten in Umsatz pro cm^3 (U/cm^3), welche wie folgt definiert sind:

$$r_1 = \frac{k_{m1}c_a c_{\text{NADH}}}{\left(c_a + K_m^a \left(1 + \frac{c_s}{K_{i1}^s}\right) + \frac{c_a^2}{K_{i1}^a}\right) \left(c_{\text{NADH}} + K_m^{\text{NADH}} \left(1 + \frac{c_{\text{NAD}^+}}{K_{i1}^{\text{NAD}^+}}\right)\right)} \quad (3.13)$$

$$r_2 = \frac{k_{m2}c_s c_{\text{NAD}^+}}{\left(c_s + K_m^s \left(1 + \frac{c_a}{K_{i2}^a}\right)\right) \left(c_{\text{NAD}^+} + K_m^{\text{NAD}^+} \left(1 + \frac{c_{\text{NADH}}}{K_{i2}^{\text{NADH}}}\right)\right)} \quad (3.14)$$

und durch die Massenausgleichsformel [34]:

$$\frac{dc_a}{dt} = -r_1 + r_2 \quad (3.15)$$

$$\frac{dc_s}{dt} = -\frac{dc_a}{dt} \quad (3.16)$$

$$\frac{dc_{\text{NADH}}}{dt} = \frac{dc_a}{dt} \quad (3.17)$$

$$\frac{dc_{NAD^+}}{dt} = -\frac{dc_a}{dt} \quad (3.18)$$

Die Anfangsbedingungen sind $c_a(0) = 8,5 \text{ mM}$, $c_{NADH}(0) = 0,1324 \text{ mM}$, mit c_a der Anfangskonzentration von Acetophenon und c_{NADH} der Anfangskonzentration von NADH. K_m ist die Michaelis-Menten Konstante in mM, K_i ist die Inhibitions-konstante in mM und k_m ist die Geschwindigkeitskonstante in U/cm^3 .

In den durchgeführten Experimenten war keine Enzymdeaktivierung zu erkennen, daher wurde die Deaktivierungsfunktion in den Gleichungen 3.13 und 3.14 nicht berücksichtigt.

Fit Methode

Die Kinetikkurven (siehe Anhang Abschnitt C.3.1 und C.3.2) wurden mittels der Michaelis-Menten Kinetik (siehe die Gleichungen 3.13 und 3.14) mit 11 Parametern ausgewertet (die Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt). Für die Analyse wurde das Programm Matlab 7.0.4 verwendet. Dieses Programm arbeitet mit einem genetischen Algorithmus [82–84]. Dies ist ein Verfahren zum Lösen von Optimierungsproblemen auf Basis eines natürlichen Auswahlprozesses, welcher die biologische Evolution nachahmt. Der Algorithmus wiederholt zufällig eine Population von individuellen Lösungen. Bei jedem Schritt wählt der genetische Algorithmus zufällig Individuen von der aktuellen Population aus und nutzt diese als Eltern um die Kinder der nächsten Generation zu erzeugen. Über nachfolgende Generationen entwickelt sich die Population zu einer optimalen Lösung. Der genetische Algorithmus wird bei Problemen angewendet, die nicht für die Standardoptimierungsalgorithmen geeignet sind, sowie bei Problemen wo die Zielfunktion stark nichtlinear ist [85, 86].

Tab. 3.1: Zusammenfassung der in den Gleichungen 3.13 und 3.14 verwendeten Kinetikparameter.

Parameter der Gleichungen 3.13 und 3.14	Einheiten	Erläuterung
k_{m1}	U cm^{-3}	Geschwindigkeitskonstante
k_{m2}	U cm^{-3}	Geschwindigkeitskonstante
$K_m^{\text{Acetophenon}}$	mM	Michaelis-Menten Konstante für das Substrat Acetophenon
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	mM	Inhibitionskonstante des (S)-1-Phenylethanol
$K_{i1}^{\text{Acetophenon}}$	mM	Inhibitionskonstante des Acetophenons
K_m^{NADH}	mM	Michaelis-Menten Konstante für NADH
$K_{i1}^{\text{NAD}^+}$	mM	Inhibitionskonstante des NAD^+
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	mM	Michaelis-Menten Konstante für das Substrat (S)-1-Phenylethanol
$K_m^{\text{NAD}^+}$	mM	Michaelis-Menten Konstante für NAD^+
K_{i2}^{NADH}	mM	Inhibitionskonstante des NADH

Experimentelle Aufzeichnungen zur UV/vis-Spektroskopie

Die UV/vis Spektren wurden mit dem UV-Visible Spectroscopy System Agilent 8453 Spectrophotometer (Agilent Technologies Inc. USA) gemessen. Das Photometer besitzt eine Deuteriumlampe für den ultravioletten Bereich (UV, 190 bis 350 nm) und eine Halogenlampe für den Bereich des sichtbaren Lichtes (VIS, 350 bis 750 nm). In Abbildung 3.4 ist der schematische Aufbau eines Spektrofotometers dargestellt.

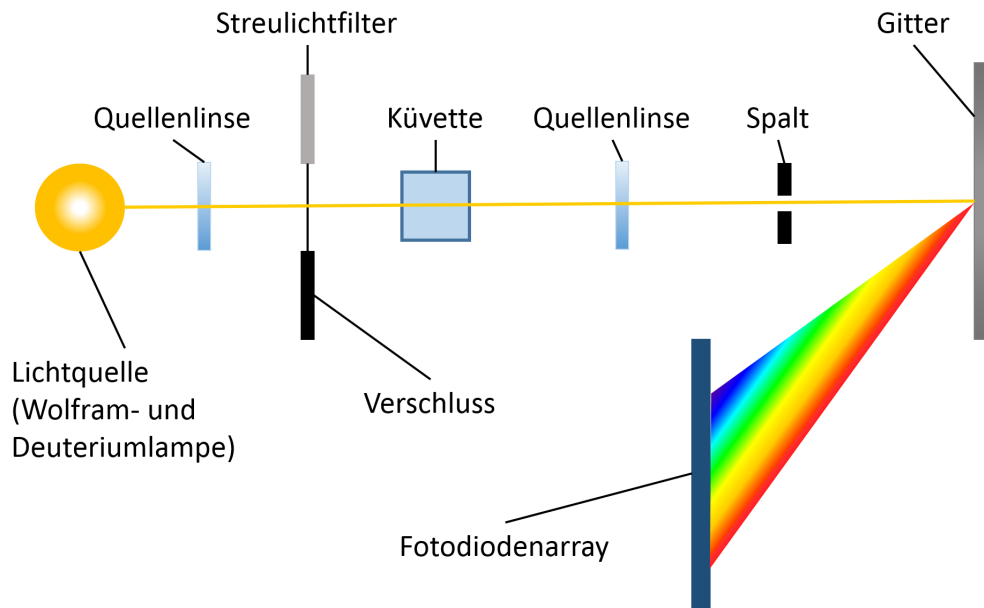


Abb. 3.4: Schematische Darstellung des optischen Systems eines Spektrofotometers.

Verwendet wurden Spezialglas Küvetten der Firma Hellma (OS-10). Mit einem Thermostat (Easy temp mE V.2) der Firma Julabo wurden die Proben temperiert.

Gesamtspektren

Für die Aufnahme der Spektren wurden die Proben bei den Einstellungen:

- Mode: Standard
- Multicell (8-cell)
- wavelength $\lambda = 190 \text{ nm}$ bis 1190 nm
- Setup: Quantification
- Temperatur: $T = 25^\circ\text{C}$

gemessen. Als Blank diente jeweils eine leere Küvette.

Kinetikmessungen

Für die Messung der Alkoholdehydrogenaseaktivität in Mikroemulsionen wurden folgende Parameter verwendet:

- Mode: Kinetics
- Multicell (8-cell)
- fixed wavelength $\lambda = 340 \text{ nm}$
- Setup: Time & Calculation
- Temperatur: $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
- Zeit $t = 54000 \text{ s}$

Für die Messungen wurden $1000 \mu\text{L}$ der Mikroemulsionsprobe in die Küvette überführt. $1 \mu\text{L}$ Acetophenon und $1,67 \mu\text{L}$ einer 80 mM NADH-Lösung wurden zugegeben und mit der Zugabe von $6,67 \mu\text{L}$ einer $7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Alkoholdehydrogenase-Lösung wurde die Reaktion gestartet. Um nach der Zugabe der Enzymlösung eine klare, homogene Mikroemulsion zu erhalten, wurde die Küvette leicht geschwenkt. Ein Schütteln der Küvette ist an dieser Stelle von Nachteil, da sich wegen des Tensids, Schaum oder Luftbläschen bilden würden, die die Kinetikmessung beeinträchtigen. Als Blank diente jeweils eine Mikroemulsionsprobe ohne Substrat, Coenzym und Enzym.

3.4 Dynamische Differenzkalometrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalometrie (engl.: *Differential Scanning Calorimetry, DSC*) ist ein thermisches Verfahren, welches zur Charakterisierung des Phasenverhaltens einer Probe verwendet wird. Bei dieser Methode wird die Wärmemenge bestimmt, die bei einer physikalischen oder chemischen Umwandlung eines Stoffes aufgebraucht werden muss (endothermer Prozess) oder entsteht (exothermer Prozess). Die zugehörigen Wärmeströme werden als Funktion der Temperatur gemessen. Während der DSC-Messung wird die Probe und die dazugehörige Referenz einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm mit konstanter Heizrate unterworfen. Tritt in der Probe ein thermisches Ereignis auf, wird die Heizleistung entsprechend angepasst, so dass Probe und Referenz wieder die gleiche Temperatur aufweisen. Die Änderung der Heizleistung wird detektiert und gegen die Temperatur oder Zeit aufgetragen [42].

Die DSC-Apparatur besteht im wesentlichen aus einem thermostatisierten Metallblock in dem zwei separierte Mikroöfen mit Temperatursensoren eingesetzt sind. Die Mikroöfen können unabhängig voneinander geheizt werden. In dem einen Mikroofen wird das Probenpfännchen, in dem zweiten das Referenzpfännchen gesetzt. Das Probenpfännchen wird mit Substanz befüllt und verkapselt. In der Praxis wird als Referenzpfännchen meist ein leeres Pfännchen verwendet.

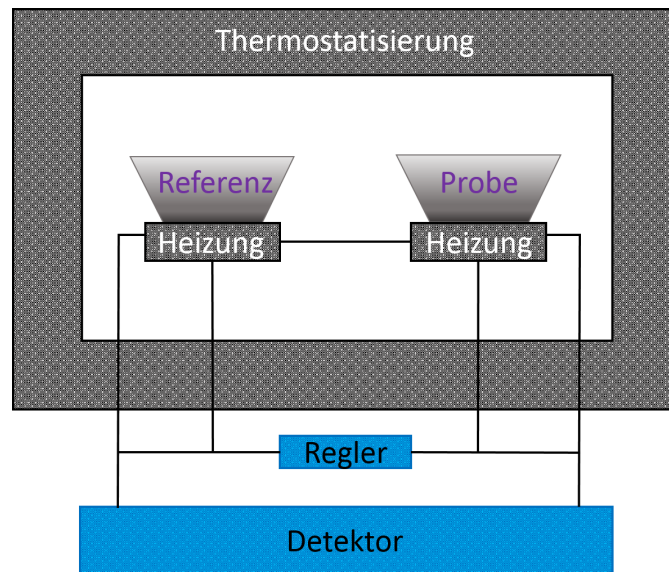


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines dynamischen Differenzkalorimeters.

Nun wird ein Temperaturprogramm durchlaufen, bei dem die Temperatur meistens mit einer konstanten Heizrate bis zur gewünschten Maximaltemperatur erhöht und anschließend wieder erniedrigt wird. Wenn die Probe und die Referenz gleich sind oder kein thermisches Ereignis stattfindet, wird keine Heizleistungsdifferenz aufgezeichnet. Wenn aber die Probe einen endo- oder exothermen Phasenübergang oder eine chemische Reaktion durchläuft, dann ändert sich die Heizleistung des Probe-Ofens um die Temperatur der Referenz anzupassen. In der grafischen Wiedergabe, dem Thermogramm, wird die Änderung der Heizleistung durch positive oder negative Signale dargestellt.

Experimentelle Aufzeichnungen zur Dynamischen Differenzkalometrie

Die Gefrier- und Schmelzpunkte der Mikroemulsionssysteme wurden mit einem TA Instruments DSC Q100 (TA Instruments, USA) untersucht. Ein hermetisch versiegeltes Aluminiumpfännchen diente als Probengefäß für 3 mg bis 10 mg der bikontinuierlichen Probe. Als Referenz wurde ein leeres Aluminiumpfännchen verwendet. Die Probenumgebung wurde während der Messung kontinuierlich mit Stickstoff gespült (50 ml min^{-1}). Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 242 K bis 298 K mit einer konstanten Heiz- und Kühlrate von 1 K min^{-1} durchgeführt. Die Gefriertemperatur wurde mit Hilfe des onset Punktes des Gefrier-Peaks bestimmt. Der onset Punkt ist der Schnittpunkt der Tangente am Punkt der größten Steigung an der Vorderkante des thermischen Peaks mit der extrapolierten Basislinie. Der Schmelzpunkt wurde definiert als Maximum des Schmelzpeaks (siehe Abbildung 3.6).

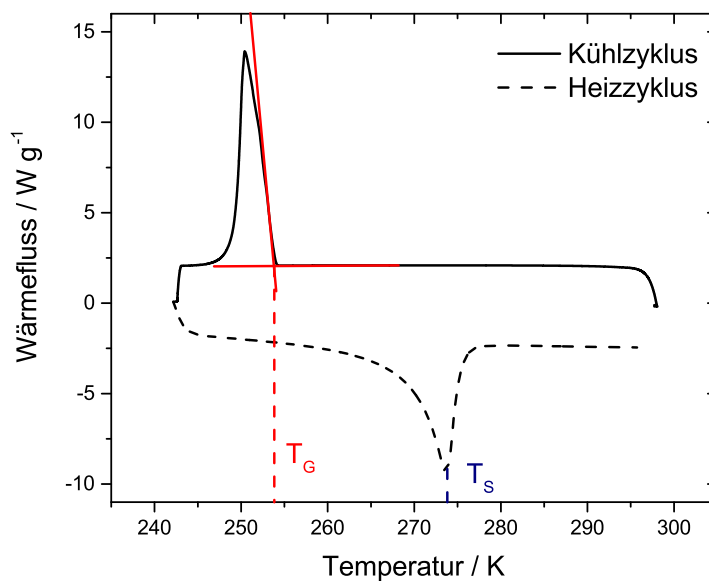


Abb. 3.6: DSC-Thermogramm für eine bikontinuierliche Mikroemulsion. Die roten angelegten Linien im Kühlzyklus dienen der Bestimmung der Gefriertemperatur. Der Gefrierpunkt T_G ist der Schnittpunkt der Tangente am Punkt der größten Steigung an der Vorderkante des thermischen Peaks mit der extrapolierten Basislinie. Die Schmelztemperatur T_S ist erreicht, wenn der Heizzyklus ein Maximum erreicht hat (in der Abbildung in blau dargestellt).

3.5 Streumethoden zur Charakterisierung der Struktur

Für die Untersuchung der Strukturgrößen und der Dynamik von Mikroemulsionen eignen sich unterschiedliche Streumethoden. Unter Streuung versteht man die Wechselwirkung (Ablenkung) eines Partikels mit einem lokalen Objekt (Streuzentrum). Die Auflösung dieser Streumethoden ist durch die Wellenlänge der Strahlung begrenzt. Um Strukturen auflösen zu können, muss die verwendete Wellenlänge der Strahlung im Bereich der Größe der Struktur sein. Für Strukturgrößen unterhalb 20 - 30 nm sind Lichtstreuemessungen nicht mehr geeignet. Da typische Strukturgrößen von Mikroemulsionen unterhalb von 20 nm liegen, eignen sich Streumethoden mit kurzwelliger hochenergetischer Strahlung, wie Röntgenstrahlung oder Teilchenstrahlung, wie die Neutronenstrahlung, besser zur Strukturanalyse. Bei Strahlung mit kurzer Wellenlänge und hoher Energie (wie z.B. der Röntgenstreuung) werden die Photonen an den Elektronen der Moleküle gestreut. Daher ist für die Röntgenkleinwinkelstreuung die Elektronendichtenverteilung maßgeblich. Neben der Röntgenstrahlung werden auch Neutronen für Streuexperimente verwendet. Neutronen besitzen keine elektrische Ladung und können daher Materie durchdringen und mit den Atomkernen wechselwirken. Neutronenstreuexperimente können nur an Forschungseinrichtungen mit einer Neutronenquelle durchgeführt werden. Röntgenstreuexperimente hingegen können mit kommerziellen Laboranlagen oder an Forschungseinrichtungen mit einem Synchrotron durchgeführt werden.

3.5.1 Kleinwinkelneutronen- und Röntgenstreuung

Bei Kleinwinkelstreuexperimenten ist die Streuintensität und der Streuvektor q von großer Bedeutung. Der Streuvektor q ist definiert als Differenz des einfallenden (\vec{k}_0) und des gestreuten Wellenvektors (\vec{k}'):

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}_0 \quad (3.19)$$

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi \cdot n}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.20)$$

mit λ , der Wellenlänge, θ dem Streuwinkel und n den Brechungsindex des Lösemittels. Die Streuintensität von einem einzelnen Teilchen hängt von der Streuamplitude $F(q)$ ab:

$$I(q) = |F(q)|^2 \quad (3.21)$$

$F(q)$ ist die Fourier transformierte Massenverteilung bei Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) oder die Elektronenverteilung bei der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) $\rho(r)$ (mit der Konstante $r = r_k - r_j$, welches das Faltungsquadrat der Dichteschwankungen darstellt):

$$F(q) = \int_V \rho(r) e^{-iqr} dr \quad (3.22)$$

$$\Rightarrow I(q) = \left| \frac{1}{V} \int_V \rho(r) e^{-iqr} dr \right|^2 \quad (3.23)$$

Bei N identischen Teilchen, ist die Intensität gegeben durch:

$$I(q) = \frac{N}{V} (\rho_p - \rho_0)^2 V_p^2 \left| \frac{1}{V_p} \int_V \rho(r) e^{-iqr} dr \right|^2 \quad (3.24)$$

mit ρ_0 : Massen-/Elektronendichte des Lösemittels, ρ_p : Massen-/Elektronendichte der Teilchen, V_p : Teilchenvolumen, V : bestrahltes Volumen, $\rho_p - \rho_0$: Streukontrast und der Formfaktor $P(q)$ welcher gegeben ist durch:

$$P(q) = \left| \frac{1}{V_p} \int_V \rho(r) e^{-iqr} dr \right|^2 \quad (3.25)$$

Für die totale Streuintensität muss die Wechselwirkung zwischen den Teilchen beachtet werden. Sie ist gegeben durch [87] ($F_k(q)$: der Beitrag des elektrischen Feldes von Teilchen k) :

$$I(q) = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^N \langle |F_k(q)|^2 \rangle + \frac{1}{V} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N F_k(q) F_j^*(q) e^{-iq(r_k - r_j)} \right\rangle \quad (3.26)$$

Die Streuintensität kann wie folgt vereinfacht werden, unter der Annahme das die Teilchen monodispers und kugelförmig sind:

$$I(q) = n \langle |F_k(q)|^2 \rangle \left\{ 1 + \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N e^{-iq(r_k - r_j)} \right\rangle \right\} \quad (3.27)$$

$$I(q) = nP(q)S(q) \quad (3.28)$$

Dabei hängt die Streuintensität von der Anzahl der Teilchen pro Volumen N , dem Formfaktor $P(q)$ und dem Strukturfaktor $S(q)$ ab. Der Formfaktor $P(q)$ enthält Informationen über die Größe und die Struktur der Teilchen und ist proportional zum Quadrat der Differenz der Streulängendichte $(\Delta\phi)^2$ der Teilchen und dem umgebenden Lösemittel. Der Strukturfaktor $S(q)$ ergibt sich aus den interpartikulären Korrelationen. In einer ideal verdünnten Lösung, wo keine Interferenz aufgrund der Streuung durch benachbarte Teilchen auftritt, ist der Strukturfaktor $S(q) = 1$.

3.5.2 Teubner Strey Annäherung

Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuexperimente von bikontinuierlichen Mikroemulsionen zeigen einen typischen breiten Peak, wenn die Streuintensität $I(q)$ gegen den Streuvektor q aufgetragen wird. M. Teubner und R. Strey entwickelten eine Theorie um diesen Peak zu beschreiben [88]. Die Theorie basiert auf einem Ginzburg-Landau Ansatz für die freie Energie F und einer anschließenden Reihenentwicklung. F ist gegeben durch:

$$F = \int f(\psi, \nabla\psi, \Delta\psi) d^3r \quad (3.29)$$

Die freie Energiedichte ist definiert durch:

$$f = a_0 + a_1\psi + a_2\psi^2 + a_3\psi^3 + a_4\psi^4 + \dots + c_1(\nabla\psi)^2 + c_2(\Delta\psi)^2 + \dots \quad (3.30)$$

mit den Ordnungsparameter Erweiterungen (a_i und c_i). Im Fall von Mikroemulsionen sind $a_2 > 0$, $c_1 < 0$ und $c_2 > 0$, und alle anderen Parameter = 0. Dies führt zur folgenden Streuintensitätsverteilung:

$$I(q) = \frac{8\pi/\xi \langle (q - \bar{q})^2 \rangle c_2/V}{a_2 + c_1q^2 + c_2q^4} + bkg \quad (3.31)$$

mit $\langle (q - \bar{q})^2 \rangle$, der mittleren quadratischen Fluktuation der Streulängendichte ρ und bkg , welches den inkohärenten Hintergrund beschreibt. In der Literatur

wird die Gleichung 3.31 als Teubner-Strey-Formel beschrieben. Die Teubner-Strey-Formel wurde in dieser Arbeit verwendet, um die aus den SAXS und SANS Experimenten erhaltenen Streukurven anzupassen. Mit Hilfe der Parameter a_2 , c_1 und c_2 aus der Gleichung 3.31 können zwei Strukturgrößen berechnet werden. Zum einen die Korrelationslänge ξ_{TS} , welche die Reichweite der strukturellen Ordnung in einer bikontinuierlichen Struktur beschreibt.

$$\xi_{TS} = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.32)$$

Die zweite Strukturgröße ist die Domänengröße d_{TS} . Sie gibt den mittleren quasiperiodischen Wiederholungsabstand der Öl- und Wasserdomänen wieder [60, 88]. Die Domänengröße d_{TS} ist gegeben durch:

$$d_{TS} = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{c_1}{4c_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.33)$$

Mit Hilfe des Geometriefaktors a des Tensids, welcher den Kopfgruppenplatzbedarf a_s sowie das molekulare Volumen v_s des Tensids beinhaltet, kann die Biegesteifigkeit κ_{TS} des Tensidfilms berechnet werden [89]. Der Geometriefaktor a ist definiert als:

$$a = \frac{v_s}{a_s} \quad (3.34)$$

Die Biegesteifigkeit κ_{TS} ist definiert als:

$$\xi_{TS} = a \cdot \exp\left(\frac{4\pi\kappa_{TS}}{\alpha k_B T}\right) \quad (3.35)$$

Ausführlich wird die Theorie zur Auswertung von Streukurven aus Kleinwinkelstreuexperimenten resultierend von bikontinuierlichen Mikroemulsionen in verschiedenen Arbeiten von R. Strey *et. al.* [89–92] und in der Doktorarbeit von T. Sottmann [93] behandelt.

In Anlehnung an Gompper *et. al.* [94] kann die renormierte Biegesteifigkeit κ aus der Korrelationslänge ξ_{TS} und der Domänengröße d_{TS} , welche aus der Teubner-Strey Analyse der Streudaten erhalten werden können, wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\kappa}{k_B T} = \frac{10\sqrt{3}\pi \xi_{TS}}{64 d_{TS}} \quad (3.36)$$

Bei großen q -Werten in der Porod Region können in manchen Fällen die Streukurven nicht mit der Teubner-Strey-Formel beschrieben werden, da sie zu höheren Intensitäten verschoben sind. Dies resultiert aus den Undulationsbewegungen der Tensidgrenzschicht der realen Systeme. Die Teubner-Strey-Formel beschreibt Systeme sehr gut, die eine harte Grenzfläche (Tensidfilm) haben. Untersuchungen haben gezeigt, dass Mikroemulsionssysteme basierend auf Zuckertensiden, wie in dieser Arbeit verwendet, bei hohen q -Werten nicht mit der Teubner-Strey-Formel gefittet werden können [39]. Die Grenzfläche dieser Systeme ist nicht hart, daher muss bei hohen q -Werten eine andere Anpassung gewählt werden. Für Systeme mit einer weichen Grenzfläche, wie es bei Systemen basierend auf Zuckertensiden oft der Fall ist, kann die Region bei hohen q -Werten gut mit einem Beaucage Fit beschrieben werden [60, 95]. Er ist definiert durch:

$$I(q) = 2\pi (\Delta\rho)^2 \frac{S}{V} \frac{1}{q^4} e^{-q^2 t^2} \quad (3.37)$$

Die q^{-4} Abhängigkeit, welche aus dem Gesetz von Porod [96] resultiert, wird im Beaucage Fit um einen exponentiellen Term erweitert. Dieser enthält einen Dickenparameter t , welcher auf der These beruht, dass die Grenzfläche eine Gaußsche Form beschreibt. Die tatsächliche Grenzflächendicke t_e kann mit $t_e = (2\pi t^2)^{\frac{1}{2}}$ beschrieben werden.

3.5.3 Tröpfchenstrukturen

Tröpfchenstrukturen können mit einem Model von polydispersen harten Kugeln gefittet werden. Die Streuintensität einer Probe setzt sich zusammen aus dem Strukturfaktor und der Formfaktor. Der Formfaktor einer Kugel kann wie folgt berechnet werden (η : Streulängendichtenunterschied zwischen den Partikel und der Matrix, R : Radius der Kugel):

$$P(q, R) = \frac{4}{3}\pi R^3 \eta \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \quad (3.38)$$

In Mikroemulsionen sind die Tröpfchen nicht monodispers sondern polydispers.

Daher kann eine Schultz-Zimm SZ(R) Verteilung angenommen werden (R_a Skalierungsparameter - Maximum der Verteilung für große k , $k = \frac{1}{\sigma^2}$, σ . Varianz, $\Gamma(k)$: Gammafunktion):

$$SZ(R) = \frac{N}{R_a} \frac{R^{k-1}}{R_a} \frac{k^k \exp(-k \cdot \frac{R}{R_a})}{\Gamma(k)} \quad (3.39)$$

Im Bezug auf die monodisperse Annäherung für den harte Kugel Strukturfaktor $S(q, R)$ (welcher von der Volumenfraktion der Kugeln und dem Radius der Kugeln abhängig ist), kann die Intensität wie folgt berechnet werden:

$$I(q) = \langle P(q, R)^2 \rangle S(q) \quad (3.40)$$

Die Berechnungen mit den oben genannten Annahmen können mit den Programmen SASfit [97] oder GIFT [98, 99] durchgeführt werden.

Wenn kein Peak im $I(q)$ Plot der Streukurven ersichtlich ist, kann das Teubner-Strey Modell nicht mehr angewendet werden. Ein anderer Weg, Informationen aus den Streukurven ohne Strukturpeak zu bekommen, ist es das Guinier Gesetz anzuwenden. Die Streudaten in einem doppelt logarithmischen Plot folgen dabei einer linearen Abnahme bei geringen q -Werten (Guinier - Region) [100]. Die Steigung in der Guinier Region zeigt, welche Struktur in der Mikroemulsion vorliegt. Die Tabelle 3.2 zeigt, welche Struktur welche Steigung bedingt.

Tab. 3.2: Zylindrische, sphärische und ellipsoidale Strukturen mit ihren zugehörigen Steigungen aus den Guinier-Regionen doppellogarithmischer Streukurven.

Steigung m	Struktur
-1	zylindrische Objekte
0	sphärische Objekte
0 bis -1	ellipsoidale Objekte

3.5.4 Zylinderstrukturen

Für die Entwicklung des zylindrischen Formfaktors zerlegt man den Ortsvektor \mathbf{r} in einen Teil parallel zur Zylinderachse \mathbf{r}_{\parallel} und einen anderen Teil rechtwinklig zur Zylinderachse \mathbf{r}_{\perp} und betrachtet das System in Zylinderkoordinaten $(\varphi, \mathbf{r}_{\parallel}, z)$. Der Winkel zwischen \mathbf{q} und der Zylinderachse sei α . Damit ergibt sich:

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} = r_{\parallel} \cos(\alpha) + r_{\perp} \cos(\varphi) \sin(\alpha). \quad (3.41)$$

Mit der Fourier transformierten Streulängendichte eines Partikels dem sogenannten Formfaktor $F(q)$ bzw. $P(q)$, wobei $P = F^2$ gilt:

$$F(q) = \frac{\int_V d^3r p(r) e^{-iqr}}{\int_V d^3r p(r)} \quad (3.42)$$

ergibt sich:

$$F(q, \vartheta) = \frac{1}{V} \int_{-L/2}^{L/2} dr_{\parallel} \int_0^R dr_{\perp} r_{\perp} \int_0^{2\pi} d\varphi \rho(r_{\perp}) e^{-iqr_{\parallel} \cos(\alpha) + iqr_{\perp} \cos(\alpha) \sin(\alpha)} \quad (3.43)$$

mit L als Länge des Zylinders. Durch Integration wird daraus [101]:

$$F(q, \alpha) = \frac{\sin(q \cos(\alpha) L/2)}{q \cos(\alpha) L/2} 2\pi \int_0^R dr_{\perp} r_{\perp} \rho(r_{\perp}) J_0(qr_{\perp} \sin(\alpha)) \quad (3.44)$$

J_0 stellt dabei die Besselfunktion 0-ter Ordnung dar. Aus der Gleichung 3.44 erkennt man, dass sich der Formfaktor zylindrischer Strukturen in zwei Teile aufspaltet. Der erste Term

$$F_{\parallel}(q, \alpha) = \frac{\sin(q \cos(\alpha) L/2)}{q \cos(\alpha) L/2} \quad (3.45)$$

beinhaltet den Beitrag des Zylinders in Längsrichtung und entspricht dem Formfaktor eines infinitesimal dünnen Zylinders. Der zweite Term:

$$2\pi \int_0^R dr_{\perp} r_{\perp} \rho(r_{\perp}) J_0(qr_{\perp} \sin(\alpha)) \quad (3.46)$$

stellt den Formfaktor dar, welcher durch den Querschnitt verursacht wird. Stäbchen liegen in Lösung in einer willkürlichen Anordnung vor. Wird der Term in Gleichung 3.45 über alle Raumrichtungen gemittelt, ergibt sich unter der Annahme $q \gg 2\pi / L$:

$$F_{\parallel} \langle (q, \alpha)^2 \rangle = \int d\alpha \frac{\sin(q \cos(\alpha) L/2)}{q \cos(\alpha) L/2} = \frac{\pi}{Lq} \quad (3.47)$$

Für den Formfaktor des Querschnitts erkennt man aus den Parametern der Besselfunktion J_0 in Gleichung 3.44, dass in diesem Fall nur Zylinder, deren Längsachse weitgehend senkrecht zu q stehen (also für $\alpha = 90^\circ$) einen nennenswerten Beitrag zur Streuamplitude leisten. Auch für geringe Abweichungen von dieser Position ändert sich der Querschnitt bezüglich q nur unwesentlich. Es gilt also näherungsweise für den Formfaktor des Querschnitts [102]:

$$F_{\perp}(q) = 2\pi \int_0^{\infty} dr_{\perp} r_{\perp} \rho(r_{\perp}) J_0(qr_{\perp}) \quad (3.48)$$

Die gesamte Streuintensität einer Lösung aus nicht interagierenden Zylindern ist damit:

$$I = \frac{\pi}{Lq} F_{\perp}(q)^2 \quad (3.49)$$

Entwickelt man die Gleichung 3.49 für kleine q wird daraus:

$$I(q) = I = \pi \frac{L}{q} e^{-q^2 R_C^2 / 2} \quad (3.50)$$

Hier ist R_C der Gyrationradius des Querschnitts. Für einfache homogene Zylinder mit dem Radius R_0 gilt $R_C = \frac{R_0}{\sqrt{2}}$. Für Polymere bleiben die obigen Aussagen prinzipiell bestehen [103, 104]. Die Herleitung des Formfaktors F_{\parallel} muss für die jeweiligen Polymermodelle geändert werden. Die Entkoppelung der Terme für den Querschnitt und für die Längsrichtung bleibt aber weiterhin bestehen, da dieser ursprünglich aus der Zerlegung des Ortsvektors r resultiert.

3.5.5 Ellipsoidale Strukturen

Der Formfaktor für rotationsellipsoide Teilchen ist gegeben durch [105]:

$$F(q, R, \zeta) = \int_0^{\pi/2} \left(3 \frac{\sin(qRK(\zeta, \alpha)) - qRK(\zeta, \alpha) \cos(qRK(\zeta, \alpha))}{(qRK(\zeta, \alpha))^3} \right)^2 \cos(\alpha) d\alpha \quad (3.51)$$

Wobei $K(\zeta, \alpha)$ wie folgt definiert ist:

$$K(\zeta, \alpha) = \sqrt{\cos(\alpha)^2 + \zeta^2 \sin(\alpha)^2} \quad (3.52)$$

Die Variable R beschreibt die beiden gleich großen Achsen eines Rotationsellipsoids, wohingegen die dritte Achse durch $\zeta \cdot R$ definiert ist, d.h., ζ beschreibt das Verhältnis der unterschiedlichen Achsen eines Rotationsellipsoids. Die Integration in Gleichung 3.51 über den Winkel α von 0 bis $\pi/2$ ist eine mathematische Mittelung über die möglichen Orientierungen. Die Variable q in Gleichung 3.51 ist der Betrag des Streuvektors. Durch folgende Beziehung ist das Volumen eines Rotationsellipsoids gegeben:

$$V(R, \zeta) = \frac{4}{3} \pi \zeta R^3 \quad (3.53)$$

3.6 Experimentelle Aufzeichnungen zu Kleinwinkelstreuexperimenten

Die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden in der Abteilung für Physikalische und Biophysikalische Chemie an der Universität Bielefeld durchgeführt. Die genaue Beschreibung der Experimente sind im Abschnitt 3.6.2 beschrieben. Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden am Reaktor Orphée des Laboratoire Léon Brillouin (LLB), Saclay, Frankreich durchgeführt. Die Beschreibung dieser Experimente ist in Abschnitt 3.6.1 aufgeführt.

3.6.1 Neutronenkleinwinkelstreuung

In einem Neutronenkleinwinkelstreuexperiment werden Neutronen am Atomkern gestreut. Auf Grund der signifikant unterschiedlichen Wechselwirkungen von Neutronen mit Wasserstoff (Protonium) und seinem Isotop Deuterium, kann D_2O genutzt werden um den Streukontrast in der Probe zu erhöhen. Die kohärente Streu-

länge von Wasserstoff mit $\lambda = 3,74$ fm unterscheidet sich sehr stark von der kohärenten Streulänge von Deuterium mit $\lambda = 6,671$ fm [106]. Ausgehend von dieser Tatsache, können durch den Deuterierungsgrad der Probe unterschiedliche Strukturen der Probe sichtbar gemacht werden. Zum einen kann entweder die Ölphase oder die Wasserphase deuteriert werden. Dadurch kann die Struktur der Öl- bzw. Wasserphase untersucht werden. Dieser Deuterierungsgrad der Probe wird als „Bulk“ Kontrast bezeichnet. Werden die Öl- und die Wasserphase deuteriert, dominiert das Signal der Tensidgrenzfläche. Dieser Fall wird als „Film“ Kontrast bezeichnet. Wird die Wasserkomponente durch D_2O ersetzt, verschieben sich die Phasengrenzen des Mikroemulsionssystems zu geringeren Cotensidgehalten. Dieses Verhalten wurde auch bei Mikroemulsionssystemen basierend auf C_iE_j Tensiden beobachtet [107]. Dieser Umstand muss beachtet werden, wenn eine Mikroemulsionsprobe für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente präpariert wird. Für Tröpfchenmikroemulsionen wurde von Huang und Wu [108] gezeigt, dass durch das Ersetzen von H_2O durch D_2O die Struktur der Tröpfchen nicht verändert wird.

Für Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wird eine Neutronenquelle benötigt, die meistens ein Nuklearreaktor ist, welcher für wissenschaftliche Zwecke verwendet wird. Von dem Reaktor gehen verschiedene „beamlines“ mit Neutronen von unterschiedlicher Bewegungsenergie ab, die für verschiedene Experimente genutzt werden können. Der q -Bereich kann in einem Kleinwinkelstreuexperimente durch Abstand zwischen Probe und Detektor oder Variation der Wellenlänge verändert werden. Der Aufbau eines Neutronenkleinwinkelstreuexperimentes ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

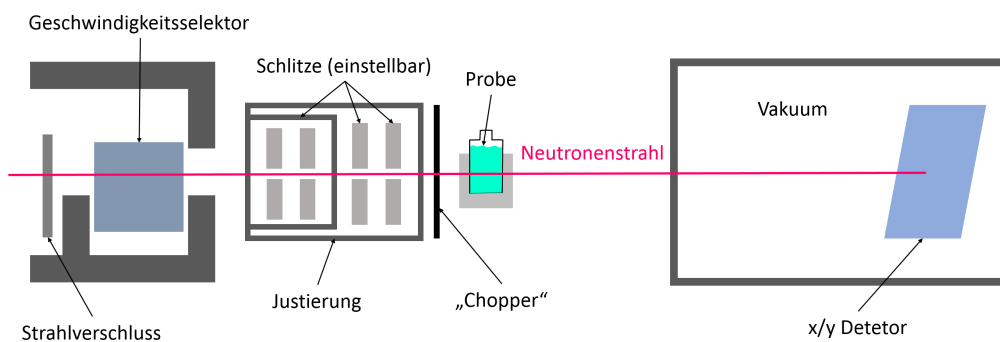


Abb. 3.7: Prinzipieller Aufbau eines Neutronenkleinwinkelstreuexperimentes. Bezugnehmend auf das PAXY Instrument (LLB Saclay / Frankreich) [109].

Die Streuintensität wird normalerweise bei drei verschiedenen Probe - zu - Detektor Abständen gemessen um eine gute Auflösung über den gesamten q -Bereich zu bekommen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurden am Reaktor Orphée am Laboratoire Léon Brillouin (LLB), Saclay, Frankreich durchgeführt. Die Proben wurden in drei verschiedenen Probe zu Detektor Abständen gemessen. Die Detektor zur Probe Distanzen betragen 3,055 m, 6,801 m und 12,55 m. Die Messungen wurden mit einer Wellenlänge der Neutronen von $\lambda = 6 \text{ \AA}$ durchgeführt.

3.6.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Im Gegensatz zur Neutronenkleinwinkelstreuung wird bei der Röntgenkleinwinkelstreuung die Röntgenstrahlung nicht am Atomkern sondern an der Elektronenhülle gestreut. Die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden an einem Xeuss SAXS / WAXS System der Firma Xenocs (Sassenage, Frankreich) durchgeführt. Das System besteht aus einer GeniX 3D Cu Röntgenquelle mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ und 8 keV, einen hochauflösenden 2D-Pilatus 300K Detektor mit 20 Hz, einem Punkt-Kollimationssystem und einem vielfach Probenhalter, welcher automatisch ausgerichtet werden kann. Um den zu untersuchenden q -Bereich zu verändern, kann der Abstand des Detektors zur Probe verändert werden. Das aufgenommene 2D Intensitätsbild wird radial gemittelt um die Intensitätsdaten in Abhängigkeit von q zu erhalten. Der Aufbau des Röntgenkleinwinkelstreuexperimentes ist in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt.

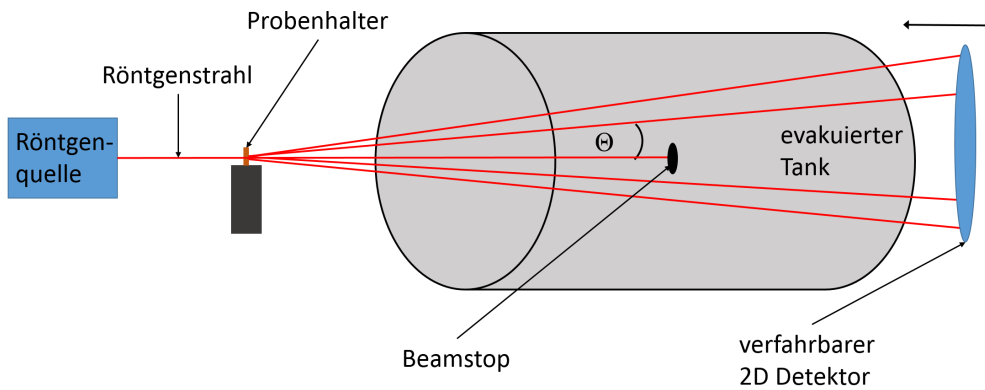


Abb. 3.8: Schematischer Aufbau eines Röntgenkleinwinkelstreuexperimentes. Durch die Verschiebung des Detektors kann der zu untersuchende Streuwinkel Θ eingestellt werden.

Die Röntgenkleinwinkelstreuexperimente wurden bei einem Abstand von Probe zu Detektor von 1,34053 m bei der Einstellung „high resolution“ (d.h. die Einstellungen wurden so gewählt, dass die Auflösung des Experiments am höchsten ist; kleinster Strahl mit einem Durchmesser von $40 \mu\text{m}$) durchgeführt. Die Messzeit betrug für jede Probe 1800 s.

3.7 Verwendete Chemikalien

Für die Formulierung der Mikroemulsionen und alle anderen wässrigen Lösungen wurde Wasser verwendet, welches mittels einer Satorius - Anlage des Typs arium[®] pro VF aufgereinigt wurde.

Die reinen Zuckertenside:

n-Hexyl- β -D-glucopyranosid ($C_6G_1 \beta$)

n-Heptyl- β -D-glucopyranosid ($C_7G_1 \beta$)

n-Octyl- α -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \alpha$)

n-Octyl- β -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \beta$)

n-Nonyl- β -D-maltosid ($C_9G_2 \beta$)

n-Decyl- β -D-glucopyranosid ($C_{10}G_1 \beta$)

n-Decyl- β -D-maltosid (C₁₀G₂ β)

n-Undecyl- β -D-maltosid (C₁₁G₂ β)

n-Dodecyl- β -D-glucoopyranosid (C₁₂G₁ β)

n-Dodecyl- β -D-maltosid (C₁₂G₂ β)

n-Tetradecyl- β -D-maltosid (C₁₄G₂ β)

wurden bei Glycon (Luckenwalde, Deutschland), Affymetrix (Santa Clara, USA), Carbosynth (Compton, Berkshire, UK) und Anatrace (Berkshire, UK) erworben. Das technische Tensid Simulsol SL55 war ein Muster der Firma Seppic (Paris, Frankreich). Es ist ein C_{12/14}G_{1,3} Alkylglucosid mit einer mittleren Alkylkettenlänge, die zwischen 12 und 14 Kohlenstoffatomen variiert und einer glucosidischen Kopfgruppe mit durchschnittlich 1,3 Glucoseeinheiten. SL55 wird als wässrige Lösung mit einem Tensidgehalt von 53 - 57 Gew.-% verkauft. Der Wassergehalt der verwendeten Chargen wurde mittels Karl-Fischer Titration bestimmt und bei der Zusammensetzung der einzelnen Proben berücksichtigt. Das technische Tensid wurde so verwendet, wie es geliefert wurde. Nur bei den Proben für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurde das enthaltene Wasser mittels Gefrier-trocknung entfernt. Das gefriergetrocknete Tensid hatte dadurch einen Wassergehalt von unter 2 Gew.-%. Die als Cotensid eingesetzten Chemikalien, *n*-Petanol (≥ 98 %, Merck, Darmstadt, Deutschland) und Benzylalkohol (≥ 99 %, Grüssing, Filsum, Deutschland) wurden ohne weitere Aufarbeitung benutzt. Als Ölphase wurde für Experimente mit den reinen Zuckertensiden Cyclohexan ($> 99,7$ %, Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Deutschland) verwendet. Für die Formulierungen mit dem technischen Zuckertensid SL55 wurde der Ester 3,5,5-Trimethyl-Hexansäure 3,5,5-trimethyl-hexanoat (siehe Abbildung 3.9) mit der Bezeichnung Lanol99 (Seppic, Paris, Frankreich) verwendet. Lanol99 ist ein hautfreundlicher Ester mit einer mittleren Alkylkettenlänge, welcher in der kosmetischen Industrie eingesetzt wird.

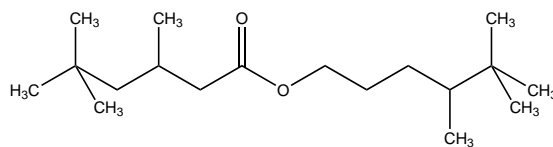


Abb. 3.9: Strukturformel des Esters 3,5,5-Trimethyl-Hexansäure 3,5,5-trimethyl-hexanoat (Handelsname: Lanol99)

Für Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurde deuteriertes Wasser mit einer Isotopenreinheit $> 99,95\%$ D (Eurisotop, Gif-sur-Yvette, Frankreich) verwendet. Als Enzym für enzymkatalysierte Reaktionen wurde die Alkoholdehydrogenase 200 (ADH200) (siehe Abbildung 3.10) von der Firma evocatal (Monheim am Rhein, Deutschland) benutzt. Als Substrat für die Enzymreaktion diente Acetophenon (99 %, Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Deutschland). Als Cofaktor benötigt diese Umsetzung β -Nicotinamidadenindinukleotid (NADH) (Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Deutschland). Für die enzymkatalysierte Reaktion wurde Wasser durch einen 0,1 M TRIS-HCl Puffer mit einem pH 8,1 ersetzt.

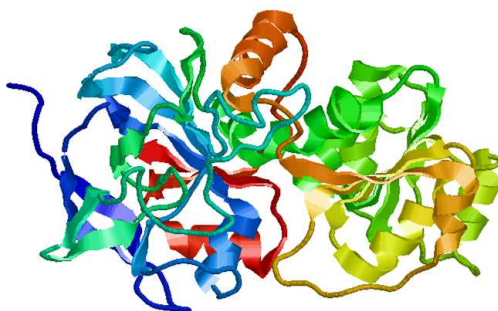


Abb. 3.10: Ansicht der Tertiärstruktur des Enzyms Alkoholdehydrogenase ADH200.

Außerdem wurden im Zuge dieser Arbeit das Enzym DFPase (Diisopropylfluorophosphatase) (siehe Abbildung 2.11 (a)) und seine Mutanten heterolog exprimiert (siehe Abschnitt C.1).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss des Tensids auf das Phasenverhalten

Bei der Auswahl der einzelnen Komponenten für die Formulierung von Mikroemulsionen spielt die Wahl des Tensids eine wichtige Rolle. Die Art des Tensids entscheidet darüber, durch welchen Cofaktor die Krümmung der Grenzfläche neben dem Tensid beeinflusst werden kann. Wählt man ein Tensid aus der Klasse der C_iE_j Tenside, fungiert die Temperatur als Tuningparameter. Bei einem Vertreter der Zuckertenside hingegen benötigt man einen Alkohol als Cotensid um die Krümmung der Grenzfläche zusätzlich zu beeinflussen. Das Einsatzgebiet der Mikroemulsion schränkt die Wahl des Tensids ein. Will man eine stabile Mikroemulsion in großen Temperaturbereichen, oder liegt der Fokus auf Umwelt- und Hautverträglichkeit, so sind Systeme basierend auf Zuckertensiden, weit verbreitet. Die in dieser Arbeit verwendeten Tenside sind Zuckertenside mit unterschiedlichen Längen der Alkylkette sowie variierender Kopfgruppe. In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss der Kettenlänge sowie der Einfluss der Kopfgruppe des Tensids auf das Phasenverhalten der Systeme untersucht werden. Dafür wurde ein Basissystem bestehend aus den Komponenten, Cyclohexan, Wasser und *n*-Pentanol verwendet. Ein Einfluss auf das Phasenverhalten lässt sich sehr gut durch die Betrachtung der Phasengrenzen der Systeme beobachten. Für jedes Tensid wurde ein Phasendiagramm mit den Basissystemkomponenten aufgenommen. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung der Position des X - Punktes. Deshalb wurden die Bereiche am Anfang des Phasendiagrammes und bei hohen Tensidgehalten nicht so intensiv betrachtet wie die Bereiche, wo der X - Punkt lokalisiert ist. Die Lage des X - Punktes erlaubt es eine Aussage über die Effektivität des Tensids zu treffen. Neben der Betrachtung der Phasendiagramme wurde die interne Struktur mittels Kleinwinkelstreuexperimenten bei Proben jeweils in der Nähe des X - Punktes untersucht. Für die Analyse der Streukurven wird der Kopfgruppenplatzbedarf der

verschiedenen Tenside benötigt. Dieser kann aus Oberflächenspannungsmessungen erhalten werden (siehe Abschnitt 3.2).

4.1.1 Bestimmung des Kopfgruppenplatzbedarfs

Aus den Oberflächenspannungskurven kann die cmc der Tenside bestimmt werden. Die cmc ist charakteristisch für jedes Tensid. Neben der cmc lässt sich auch der Kopfgruppenplatzbedarf (a_s) eines Tensidmoleküls aus den Oberflächenspannungskurven ermitteln. In Abschnitt 3.2 ist beschrieben, wie sich der Kopfgruppenplatzbedarf mittels Gleichung 3.7 berechnen lässt. Abbildung 4.1 (a) zeigt ein Beispiel für die Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Tensidkonzentration. Teil (b) der Abbildung 4.1 zeigt schematisch ein Tensidmolekül, dessen Kopfgruppenplatzbedarf sowie die geometrische Figur, welche dem molekularen Volumen zugrunde liegt.

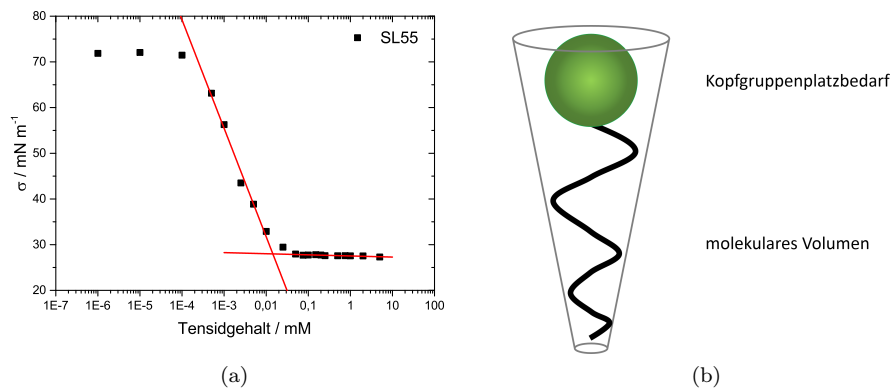


Abb. 4.1: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Tensidkonzentration für $\text{C}_{12/14} \text{G}_{1.3}$ (SL55 (a)) und schematische Darstellung des Kopfgruppenplatzbedarfs sowie des molekularen Volumens eines Zuckertensidmoleküls (b).

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für den Kopfgruppenplatzbedarf und dem daraus resultierenden molekularen Volumen und dem Geometriefaktor für jedes untersuchte Tensid aufgeführt. Im Anhang im Abschnitt A.1 sind die aufgenommenen Oberflächenspannungskurven grafisch dargestellt (siehe Abbildungen A.1, A.2 und A.3).

Tab. 4.1: Kopfgruppenplatzbedarf, molekulares Volumen und Geometriefaktor, erhalten aus den Oberflächenspannungsmessungen, der untersuchten reinen Zuckertenside (gelb unterlegt sind die jeweiligen Maxima).

Tensid	Kopfgruppenplatzbedarf a_s / \AA^2	molekulares Volumen v_s / nm^3	Geometriefaktor a /nm
$\text{C}_6\text{G}_1 \beta$	46,402	0.162	0.349
$\text{C}_7\text{G}_1 \beta$	47,785	0.189	0.396
$\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$	54,109	0.216	0.399
$\text{C}_8\text{G}_1 \beta$	55,826	0.216	0.387
$\text{C}_9\text{G}_2 \beta$	30,340	0.243	0.801
$\text{C}_{10}\text{G}_1 \beta$	48,069	0.270	0.562
$\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$	63,839	0.270	0.423
$\text{C}_{11}\text{G}_2 \beta$	60,680	0.297	0.490
$\text{C}_{12}\text{G}_1 \beta$	22,649	0.324	1,431
$\text{C}_{12}\text{G}_2 \beta$	56,449	0.324	0.574
$\text{C}_{14}\text{G}_2 \beta$	35,100	0.378	1,077
SL55	45,220	0.351	0.780

Das Tensid $\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$ besitzt den größten Kopfgruppenplatzbedarf mit $63,84 \text{ \AA}^2$, das größte molekulare Volumen weist jedoch das Tensid $\text{C}_{14}\text{G}_2 \beta$ mit $0,378 \text{ nm}^3$ auf. Den größten Geometriefaktor mit $1,431 \text{ nm}$ besitzt das Tensid $\text{C}_{12}\text{G}_1 \beta$.

4.1.2 Einfluss der Kettenlängen auf das Phasenverhalten bei C_xG_1

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Alkylkettenlänge von Glucopyranosiden (C_xG_1) auf das Phasenverhalten des Basissystems bestehend aus Cyclohexan, Wasser und n -Pentanol betrachtet werden. Dabei wurden Zuckertenside, mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe und einer Variation der Alkylkettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen bis hin zu 12 Kohlenstoffatomen untersucht. Die

untersuchten Tenside waren *n*-Hexyl- β -D-glucopyranosid ($C_6G_1 \beta$), *n*-Heptyl- β -D-glucopyranosid ($C_7G_1 \beta$), *n*-Octyl- β -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \beta$), *n*-Decyl- β -D-glucopyranosid ($C_{10}G_1 \beta$) und *n*-Dodecyl- β -D-glucopyranosid ($C_{12}G_1 \beta$). Die Phasendiagramme wurden wie in Abschnitt 3.1 beschrieben aufgenommen. Im Anhang A.2 sind die Phasendiagramme grafisch dargestellt. Abbildung 4.2 zeigt die Lage der einzelnen X - Punkte der verschiedenen Systeme und in Tabelle 4.2 sind die dazugehörigen Zusammensetzungen aufgeführt.

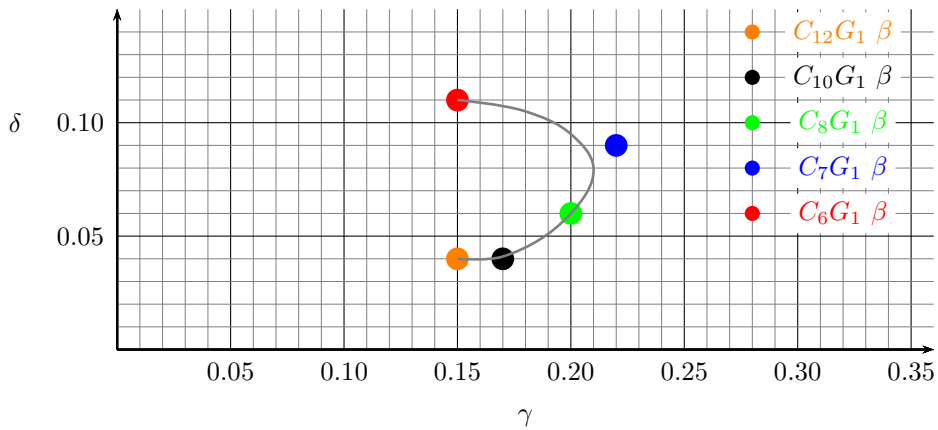


Abb. 4.2: Lage der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , *n*-Pentanol und verschiedenen Glucopyranosiden ($C_xG_1 \beta$) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

Tab. 4.2: Zusammensetzung der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , *n*-Pentanol und verschiedenen Glucopyranosiden ($C_xG_1 \beta$) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

Tensid	α	$\tilde{\gamma}$	δ
$C_6G_1 \beta$	0.5	0.15	0.11
$C_7G_1 \beta$	0.5	0.22	0.09
$C_8G_1 \beta$	0.5	0.20	0.06
$C_{10}G_1 \beta$	0.5	0.17	0.04
$C_{12}G_1 \beta$	0.5	0.15	0.04

In der Abbildung 4.2 ist gut zu erkennen, dass mit Abnahme der Kohlenstoff-

fatome von 12 ($C_{12}G_1 \beta$ -System) auf 7 ($C_7G_1 \beta$ -System) die Menge an Tensid zunimmt, die notwendig ist, um eine einphasige Mikroemulsion zu bilden. Der X - Punkt verschiebt sich von $\tilde{\gamma} = 0.15$ für das System mit $C_{12}G_1 \beta$ auf $\tilde{\gamma} = 0.22$ bei dem System mit $C_7G_1 \beta$. Des Weiteren ist zu beobachten, dass der X - Punkt nicht nur zu höheren Tensidgehalten, sondern auch zu höheren Cotensidgehalt verschoben wird, wenn sich die Alkylkette des Tensids von 12 Kohlenstoffatomen ($\delta = 0.04$) auf 7 Kohlenstoffatome ($\delta = 0.09$) reduziert. Verringert sich die Alkylkette weiter auf 6 Kohlenstoffatome, verschiebt sich der X - Punkt wieder zu einem niedrigeren Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.15$, allerdings auch zu einem höheren Cotensidgehalt von $\delta = 0.11$.

Die Änderung der Lage der X - Punkte bei einer Reduzierung der Kohlenstoffatome in der Alkylkette von 12 Kohlenstoffatomen auf 7 ist gut durch das molekulare Volumen v_s , das die Tensidmoleküle einnehmen, zu beschreiben (Tabelle 4.1). Beim $C_{12}G_1 \beta$ beträgt das molekulare Volumen v_s des Moleküls $0,324 \text{ nm}^3$. Dieses nimmt stetig ab, bis es beim $C_7G_1 \beta$ $0,189 \text{ nm}^3$ beträgt. Durch die Abnahme des molekularen Volumens sind mehr Tensidmoleküle an der Grenzfläche lokalisiert und daher wird ein höherer Tensidgehalt benötigt, um eine Krümmung der Grenzfläche zu bilden, die eine Mikroemulsion formt. Daher verschiebt sich der X - Punkt mit abnehmender Alkylkettenlänge zu höheren Tensidgehalten. Aus dem Platzbedarf des Tensidmoleküls, welcher durch das molekulare Volumen bedingt ist, resultiert auch die Zunahme des Cotensidgehalts bei der Lage der X - Punkte, wenn sich die Alkylkette von 12 Kohlenstoffatomen auf 7 Kohlenstoffatomen reduziert. Bei einem Tensid mit einem hohen molekularen Volumen und somit auch einem höheren Platzbedarf an der Grenzfläche ändern schon geringe Mengen an Cotensid die Krümmung der Grenzschicht, wie es bei dem Tensid $C_{12}G_1 \beta$ zu beobachten ist. Das Tensid $C_7G_1 \beta$ hingegen besitzt ein kleineres molekulares Volumen, somit werden mehr Tensidmoleküle an der Grenzfläche benötigt um eine Krümmung zu bilden, die eine Mikroemulsion bedingt. Dieser Effekt spiegelt sich auch bei der benötigten Cotensidmenge wieder. Bei einem kleineren molekularen Volumen werden größere Cotensidmengen an der Grenzfläche benötigt, um die Krümmung zu beeinflussen ($C_7G_1 \beta \delta = 0.09$) als bei Tensidmolekülen mit einem größeren molekularen Volumen ($C_{12}G_1 \beta \delta = 0.04$). Der X - Punkt für das System mit dem Tensid $C_6G_1 \beta$ fällt erstmal etwas aus dem Trend der anderen untersuchten Glucopyranosiden. Der X - Punkt liegt beim gleichen Tensidgehalt wie beim System

mit $C_{12}G_1 \beta$ ($\tilde{\gamma} = 0.15$), jedoch ist er zu einem erheblich höheren Cotensidgehalt verschoben. Das molekulare Volumen v_s ist in einer ähnlichen Größenordnung wie beim $C_7G_1 \beta$. Es beträgt $0,162 \text{ nm}^3$. Bei diesem System übernimmt das Cotensid einen großen Anteil an der Bildung der internen Grenzflächenkrümmung. Daher kann mit dem Tensid $C_6G_1 \beta$ bei geringen Tensidmengen und entsprechend hohen Cotensidmengen ($\delta = 0.11$) eine Mikroemulsion formuliert werden.

Den hier beobachteten Einfluss der Alkylkettenlänge von Glucopyranosiden auf die Lage der X - Punkte bei Mikroemulsionssystemen konnte T. Sottmann auch bei C_iE_j Tensid basierten Mikroemulsionssystemen zeigen [110]. Sottmann *et al.* fanden ebenfalls eine parabelförmige Kurve auf der die entsprechenden X - Punkte lagen.

4.1.3 Einfluss der Kettenlängen auf das Phasenverhalten bei C_xG_2

Neben den Glucopyranosiden sind die Maltoside (C_xG_2) eine sehr prominente Gruppe der Zuckertenside. Auch in dieser Klasse soll der Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Phasenverhalten des Basissystems bestehend aus den Komponenten Cyclohexan, Wasser und *n*-Pentanol analysiert werden. Die untersuchten Tenside besitzen zwei Glucoseeinheiten als Kopfgruppe und die Alkylkettenlänge variiert von 9 Kohlenstoffatomen bis hin zu 14 Kohlenstoffatomen. Die verwendeten Tenside waren *n*-Nonyl- β -D-maltosid ($C_9G_2 \beta$), *n*-Decyl- β -D-maltosid ($C_{10}G_2 \beta$), *n*-Undecyl- β -D-maltosid ($C_{11}G_2 \beta$), *n*-Dodecyl- β -D-maltosid ($C_{12}G_2 \beta$) und *n*-Tetradecyl- β -D-maltosid ($C_{14}G_2 \beta$). Auch diese Phasendiagramme wurden wie im Abschnitt 3.1 beschrieben aufgenommen. Die grafische Auftragung der Phasendiagramme ist im Anhang im Abschnitt A.3 dargestellt. Abbildung 4.3 zeigt die Lage der einzelnen X - Punkte der verschiedenen Systeme und in Tabelle 4.3 sind die dazugehörigen Zusammensetzungen aufgeführt.

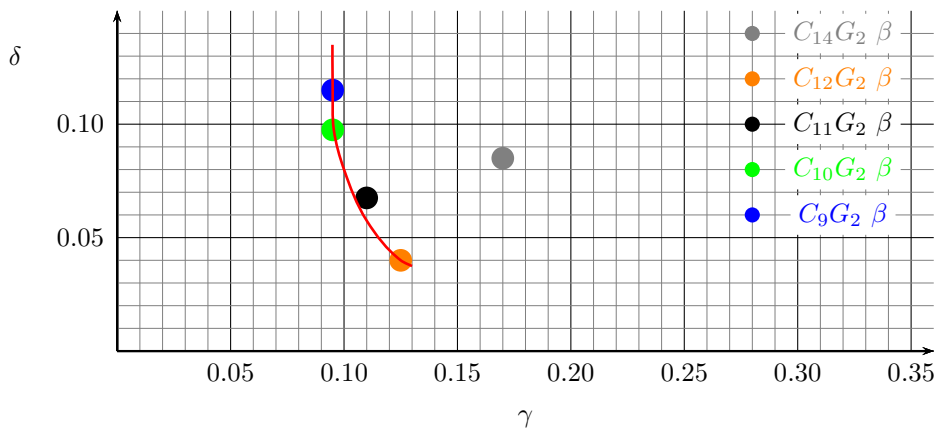


Abb. 4.3: Lage der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H₂O, *n*-Pentanol und verschiedenen Maltoside (C_xG₂ β) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von α = 0.5.

Tab. 4.3: Zusammensetzung der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H₂O, *n*-Pentanol und verschiedenen Maltoside (C_xG₂ β) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von α = 0.5.

Tensid	α	$\tilde{\gamma}$	δ
C ₉ G ₂ β	0.5	0.095	0.1150
C ₁₀ G ₂ β	0.5	0.095	0.0975
C ₁₁ G ₂ β	0.5	0.110	0.0675
C ₁₂ G ₂ β	0.5	0.125	0.04
C ₁₄ G ₂ β	0.5	0.170	0.085

Aus Abbildung 4.3 ist zunächst nicht der gleiche Zusammenhang wie bei den Glucopyranosiden zwischen der Alkylkettenlänge der Maltoside und der Lage der X - Punkte zu erkennen. Betrachtet man nur die Tensidmengen γ der verschiedenen X - Punkte ist ersichtlich, dass der X - Punkt mit abnehmender Alkylkettenlänge zu geringeren Tensidmengen verschoben wird. Reduziert sich die Alkylkette von 14 Kohlenstoffatomen auf 9 Kohlenstoffatome, verschiebt sich der X - Punkt von $\tilde{\gamma} = 0.17$ beim C₁₄G₂ β System über $\tilde{\gamma} = 0.11$ beim C₁₁G₂ β System auf $\tilde{\gamma} = 0.095$ beim C₉G₂ β System. Dieser Zusammenhang ist aber nicht linear. Steigen die Kohlenstoffatome in der Alkylkette von 9 auf 12, verschiebt sich der X - Punkt zu

höheren Tensidmengen und die Menge an Cotensid reduziert sich von $\delta = 0.115$ beim $C_9G_2 \beta$ System und auf $\delta = 0.04$ beim $C_{12}G_2 \beta$ System. Wird die Alkylkette auf 14 Kohlenstoffatome verlängert, verschiebt sich der X - Punkt weiter zu höheren Tensidmengen aber auch wieder zu höheren Cotensidmengen von $\delta 0.085$. Das Minimum an Cotensid $\delta = 0.04$, bei der Lage der X - Punkte, wird beim System mit dem $C_{12}G_2 \beta$ Tensid erreicht. Dieser Zusammenhang lässt sich wie folgt erklären. Zum einen reduziert sich die Löslichkeit der Tenside mit zunehmender Alkylkettenlänge von 9 Kohlenstoffatomen auf 12 Kohlenstoffatome für die Wasserphase. Somit muss die Konzentration an Tensidmolekülen im $C_{12}G_2 \beta$ System höher sein als bei den anderen untersuchten Systemen. Folglich sind bei diesem System geringere Cotensidmengen nötig, um eine Krümmung der Grenzfläche zu begünstigen, die eine Mikroemulsion formt. Steigt die Alkylkettenlänge weiter auf 14 Kohlenstoffatome, nimmt die Löslichkeit des Tensids für die Ölphase zu. Somit wird wiederum mehr Cotensid benötigt, um eine Krümmung der Grenzfläche zu erzeugen, die eine Mikroemulsionsphase indiziert. Dies kann ein Grund dafür sein, dass beim System mit dem $C_{12}G_2 \beta$ Tensid so geringe Mengen an Cotensid benötigt werden, um eine Mikroemulsion zu erzeugen, im Vergleich zu den anderen untersuchten Tensidsystemen.

4.1.4 Einfluss der glucosidischen Bindung auf das Phasenverhalten bei C_xG_1

Neben der Alkylkettenlänge der Zuckertenside könnte auch die Art der glucosidischen Bindung einen Einfluss auf das Phasenverhalten der Systeme haben [111, 112]. Um dies zu untersuchen wurde das Basissystem bestehend aus Cyclohexan, Wasser und *n*-Pentanol ausgewählt, bei dem ein Tensid untersucht wurde, welches eine Alkylkette von 8 Kohlenstoffatomen und einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe besitzt. Der einzige Unterschied zwischen den beiden Tensiden ist die glucosidische Bindung der Glucosegruppe zur Alkylkette. Die Glucoseeinheit kann auf zwei Arten an die Alkylkette gebunden sein. Die am häufigsten verbreitete Bindung bei Zuckertensiden ist die β -Bindung neben dieser Bindung können Zuckertenside auch eine α -Bindung aufweisen. Über die Präfixe α und β wird die anomere Konfiguration definiert. Dabei ist die stereochemische Relation des exocyclischen Sauerstoffs zum konfigurationsbestimmenden Kohlenstoffatom

des Zuckers entscheidend. Aus einer α -glucosidischen Bindung resultiert eine *cis* Konfiguration. Eine β -Bindung bedingt hingegen eine *trans* Konfiguration. Die Struktur der beiden Tenside ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

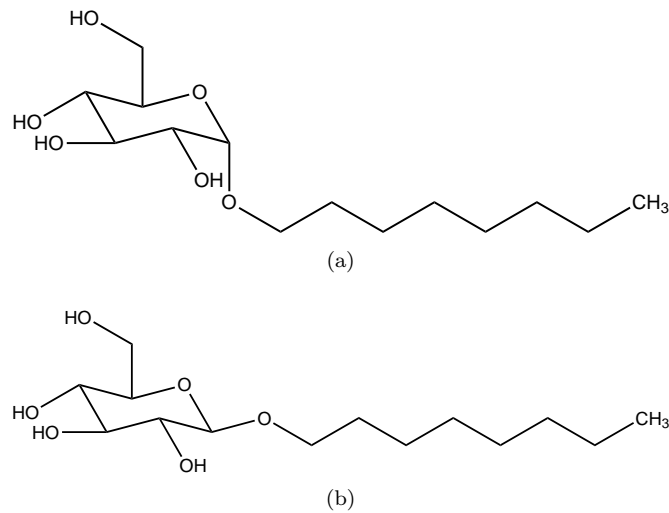


Abb. 4.4: Darstellung der Strukturformel des Zuckertensids *n*-Octyl-D-glucopyranosid (C₈G₁) (a) mit einer α -glucosidischen Bindung und (b) mit einer β -glucosidischen Bindung.

Wie schon in den Abschnitten zuvor, ist der Einfluss der glucosidischen Bindung am einfachsten durch die Aufnahme des Phasendiagramms der Systeme zu beobachten. In der Abbildung 4.5 sind die Phasendiagramme der jeweiligen Systeme grafisch dargestellt. Aus der Abbildung kann entnommen werden, dass sich die Phasengrenzen der beiden Systeme nicht signifikant unterscheiden. Die kleinen Differenzen können durch Pipettierungenauigkeiten aufgetreten sein. Dies spiegelt sich auch in der Lage der X - Punkte wieder, welche in Tabelle 4.4 aufgeführt sind.

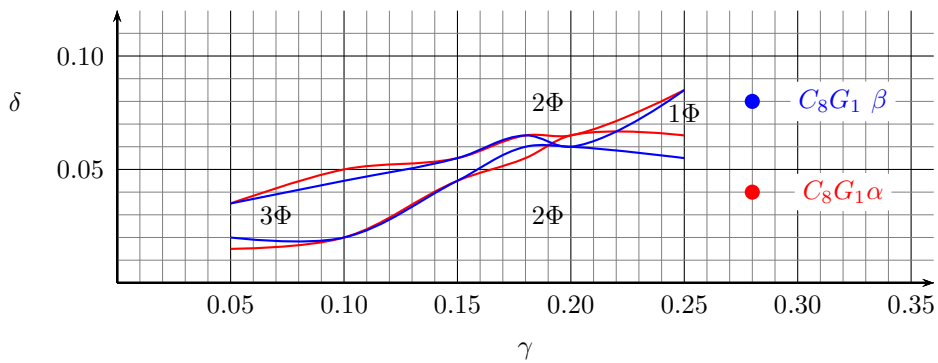


Abb. 4.5: Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Zuckertensiden $\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$ (Phasengrenzen sind in rot dargestellt) und $\text{C}_8\text{G}_1 \beta$ (Phasengrenzen sind in blau dargestellt) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$. 1Φ bezeichnet das Einphasengebiet, 2Φ bezeichnet das zweiphasige Gebiet und 3Φ bezeichnet das dreiphasige Gebiet.

Aus Abbildung 4.5 und der Tabelle 4.4 ist zu erkennen, dass die Lage der X - Punkte im Rahmen des Fehlers nahezu identisch ist. Im System mit dem Tensid $\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$ ist der X - Punkt bei $\tilde{\gamma} = 0.20$ und $\delta = 0.065$ lokalisiert. Die Lage des X - Punktes des Systems mit dem Tensid $\text{C}_8\text{G}_1 \beta$ unterscheidet sich nur im Cotentidgehalt, er liegt bei $\tilde{\gamma} = 0.20$ und $\delta = 0.06$.

Tab. 4.4: Zusammensetzung der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Glucosiden $\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$ und $\text{C}_8\text{G}_1 \beta$ bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

Tensid	α	$\tilde{\gamma}$	δ
$\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$	0.5	0.20	0.065
$\text{C}_8\text{G}_1 \beta$	0.5	0.20	0.06

Die Phasendiagramme dieser beiden Systeme zeigen sehr gut, dass die glucosidische Bindung nur einen geringen Einfluss auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen hat. Der Einfluss der Änderung der Molekülgeometrie durch die glucosidische Bindung ist im Gegensatz zum Einfluss der Alkylkettenlänge und der Kopfgruppe sehr gering. Das der X - Punkt und die Phasengrenzen für das System mit $\text{C}_8\text{G}_1 \alpha$ zu etwas höheren Cotentidmengen verschoben sind, liegt an der etwas besseren Löslichkeit der Zuckertenside mit α -glucosidischer Bindung im Vergleich zu den Zuckertensiden mit β -glucosidischer Bindung. Die bessere Löslichkeit von

Zuckertensiden mit α -glucosidischer Bindung in Wasser ist in der Literatur bekannt [113–115]. Die leichte Verschiebung der Phasengrenzen und des X - Punktes zu höheren Cotensidmengen bei α -glucosidischen Zuckertensid basierten Mikroemulsionssystemen konnte schon bei Tensiden mit anderen Alkylkettenlängen beobachtet werden [111].

4.1.5 Einfluss der Kopfgruppe auf das Phasenverhalten

Zuletzt wurde noch der Einfluss der Kopfgruppe auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen untersucht. Dazu wurden jeweils die Phasendiagramme des Basissystems mit zwei unterschiedlichen Zuckertensiden verglichen. Die Zuckertenside besitzen die gleiche Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette sowie die gleiche glucosidische Bindung. Sie unterscheiden sich nur in der Kopfgruppe, die entweder aus einer Glucoseeinheit oder zwei Glucoseeinheiten besteht. Die untersuchten Tenside waren $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{10}G_2 \beta$ sowie $C_{12}G_1 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$.

In Abbildung 4.6 sind die Phasendiagramme der Tensidsysteme $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{10}G_2 \beta$ grafisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Phasendiagramme signifikant unterscheiden. Für das Tensid $C_{10}G_2 \beta$ verschiebt sich das Phasendiagramm zu geringeren Tensidmengen aber zu einem höheren Cotensidgehalt. Ebenso ist aus den Phasendiagrammen zu erkennen, dass der X - Punkt beim System mit zwei Glucoseeinheiten exakter zu bestimmen ist. Hingegen ist beim Tensidsystem mit $C_{10}G_1 \beta$ der X - Punkt schlechter zu finden und erscheint im Diagramm daher als ungenau definiert. Der X - Punkt für das System mit dem Tensid $C_{10}G_1 \beta$ liegt beim Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ beim Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.17$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.04$. Im System mit dem Tensid $C_{10}G_2 \beta$ liegt der X - Punkt bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ bei einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.095$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.0975$. Die Lage der X - Punkte ist in der Tabelle 4.5 zusammengefasst.

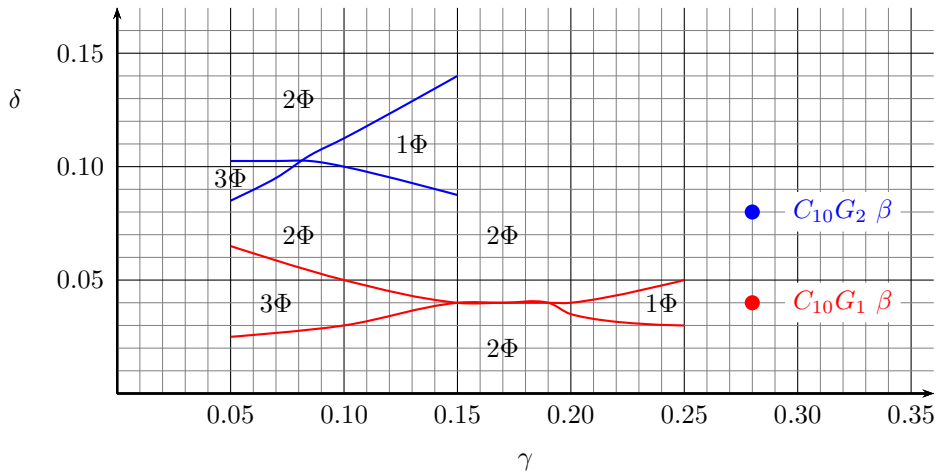


Abb. 4.6: Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Zuckertensiden $\text{C}_{10}\text{G}_1 \beta$ (rot) und $\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$ (blau) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. 1Φ bezeichnet das Einphasengebiet, 2Φ bezeichnet das zweiphasige Gebiet und 3Φ bezeichnet das dreiphasige Gebiet.

Tab. 4.5: Zusammensetzung der Mikroemulsionen basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Alkylglucosiden $\text{C}_{10}\text{G}_1 \beta$ und $\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$ am X - Punkt. α war in beiden Fällen 0.5.

Tensid	α	$\tilde{\gamma}$	δ
$\text{C}_{10}\text{G}_1 \beta$	0.5	0.17	0.04
$\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$	0.5	0.095	0.0975

Bei diesen beiden Systemen ist gut zu erkennen, dass durch die Kopfgruppe die Lage der Phasengrenzen stark beeinflusst wird. Bei einer Kopfgruppe bestehend aus zwei Glucoseeinheiten ist der Kopfgruppenplatzbedarf an der Grenzfläche größer als bei einem Tensid, bei dem die Kopfgruppe nur aus einer Glucoseeinheit besteht. Beim Tensid $\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$ ist dies gut zu erkennen. Der Kopfgruppenplatzbedarf dieses Tensids beträgt $63,84 \text{ \AA}^2$. Hingegen beträgt er $48,07 \text{ \AA}^2$ beim Tensid $\text{C}_{10}\text{G}_1 \beta$. Der Kopfgruppenplatzbedarf der einzelnen Tenside wurde mittels Oberflächenspannungsmessung bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Aufgrund des höheren Kopfgruppenplatzbedarfs wird beim System mit dem Tensid $\text{C}_{10}\text{G}_2 \beta$

weniger Tensid benötigt, um die Bildung einer Mikroemulsion zu begünstigen. Der Grund dafür ist, dass weniger Tensidmoleküle an der Grenzfläche Platz finden. Daher wird auch mehr Cotensid benötigt um die Krümmung zu ändern. Aus diesem Grund liegt das Phasendiagramm des Systems mit dem Tensid $C_{10}G_2 \beta$ bei geringerem Tensidgehalt und höherem Cotensidgehalt im Vergleich zum System mit dem Monoglucosid.

Neben den Tensiden mit 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette wurden noch die Systeme $C_{12}G_1 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$ miteinander verglichen. Auch diese Tenside unterscheiden sich nur in der Anzahl der Glucoseeinheiten, welche die Kopfgruppe bilden. Abbildung 4.7 zeigt die Phasendiagramme der beiden Systeme. Auch hier ist zu erkennen, dass sich die Phasengrenzen beim System mit dem Tensid mit zwei Glucoseeinheiten zu geringeren Tensidmengen verschieben, im Vergleich zum System mit $C_{12}G_1 \beta$.

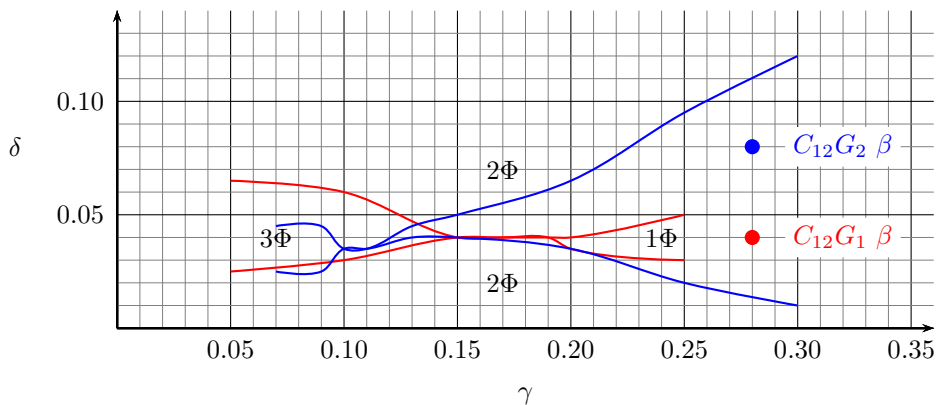


Abb. 4.7: Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Zuckertensiden $C_{12}G_1 \beta$ (Phasengrenzen sind in rot dargestellt) und $C_{12}G_2 \beta$ (Phasengrenzen sind in blau dargestellt) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. 1Φ bezeichnet das Einphasengebiet, 2Φ bezeichnet das zweiphasige Gebiet und 3Φ bezeichnet das dreiphasige Gebiet.

Dies ist vergleichbar zu den C_{10} -Tensiden und auf den Kopfgruppenplatzbedarf der Tenside zurück zu führen. Das Tensid $C_{12}G_2 \beta$ besitzt einen Kopfgruppenplatzbedarf von $56,45 \text{ \AA}^2$, während er beim $C_{12}G_1 \beta$ nur $22,65 \text{ \AA}^2$ beträgt. Aufgrund des höheren Kopfgruppenplatzbedarf des $C_{12}G_2 \beta$ sind weniger Tensidmoleküle an der Grenzfläche lokalisiert. Daher sind geringere Tensidmengen nötig, um eine Mikroemulsion zu bilden. Dies erkennt man sehr gut an der Lage der X - Punkte.

Beim System mit $C_{12}G_1 \beta$ liegt der X - Punkt bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ bei einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.15$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.04$. Beim System mit $C_{12}G_2 \beta$ verschiebt er sich beim Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ zu einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.125$ bei gleichbleibendem Cotensidgehalt. Die Lage der X - Punkte ist in der Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Das die Phasendiagramme der Systeme basierend auf den Tensiden mit zwei Glucoseeinheiten als Kopfgruppe zu höheren Cotensidgehalten verschoben wird, liegt daran, dass die Hydrophilie der Tenside stark zunimmt, mit steigender Anzahl der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe des Tensides [116]. Durch die Erhöhung der Löslichkeit, gegenüber Wasser, der Tenside mit zwei Glucoseeinheiten als Kopfgruppe wird mehr Cotensid benötigt um die Krümmung der internen Grenzfläche so zu verändern, dass sich eine Mikroemulsion bilden kann. Die konnte auch schon bei Zuckertensidgemischen beobachtet werden [111].

Tab. 4.6: Zusammensetzung der X - Punkte der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Glucosiden $C_{12}G_1 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$ bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

Tensid	α	γ	δ
$C_{12}G_1 \beta$	0.5	0.15	0.04
$C_{12}G_2 \beta$	0.5	0.125	0.04

4.1.6 Strukturuntersuchung mittels Streuexperimenten

Um einen Einfluss der verwendeten Tenside auf das Phasenverhalten zu untersuchen ist, neben der Betrachtung der Phasendiagramme auch die Untersuchung der internen Struktur mit Hilfe von Streuexperimenten eine sehr aussagekräftige Methode. Dazu wurde aus jedem zuvor beschriebenen System eine Probe nahe des X - Punktes mittels Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Die erhaltenen Streukurven wurden wie in Abschnitt 3.5 beschrieben analysiert. In den folgenden drei Abschnitten sollen die Ergebnisse der Analyse der Streukurven dargestellt und diskutiert werden. Die Probenzusammensetzungen sind im Anhang in Abschnitt A.4 in der Tabelle A.1 detailliert zusammengefasst.

Einfluss der Kettenlänge von Glucopyranosiden auf die interne Struktur

Die aus den Streuexperimenten erhaltenen Streukurven wurden wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben mit der Teubner-Strey Analyse nach Gleichung 3.31 ausgewertet. Ausgehend von der Analyse wurden die internen Strukturen, die Domänengröße d_{TS} (siehe Gleichung 3.33), die Korrelationsgröße ξ_{TS} (siehe Gleichung 3.32), die Biegesteifigkeit κ_{TS} und die renormierte Biegesteifigkeit κ (siehe Gleichung 3.36) berechnet.

Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse. Die Streukurven (Streukurven siehe Abbildung A.14) zeigen, dass es sich bei den untersuchten Proben um eine bikontinuierliche Struktur handelt. In Abbildung 4.8 (a) ist die berechnete Domänengröße d_{TS} aus der Analyse der Streukurven für die jeweiligen Mikroemulsionsysteme aufgetragen. Aus der grafischen Auftragung ist zu erkennen, dass die Domänengröße mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette leicht zunimmt. Sie steigt von $d_{TS} = 107,18 \text{ \AA}$ beim System mit $C_6G_1 \beta$ bis $d_{TS} = 142,68 \text{ \AA}$ beim System mit $C_{12}G_1 \beta$. Allerdings ist die Änderung der Domänengröße im Rahmen des Fehlers nicht ausreichend, um einen deutlichen Einfluss der Tensidkettenlänge auf d_{TS} bestätigen zu können.

Eindeutiger hingegen ist die Veränderung der Korrelationslänge ξ_{TS} . In Abbildung 4.8 (b) sind die Ergebnisse für die Korrelationslängen dargestellt. Die Zunahme der Korrelationslänge bedingt durch die Zunahme der Alkylkettenlänge lässt sich daraus gut erkennen. Sie steigt von $\xi_{TS} = 20,76 \text{ \AA}$ beim System mit $C_6G_1 \beta$ auf $\xi_{TS} = 109,25 \text{ \AA}$ beim System mit $C_{12}G_1 \beta$. Dies entspricht einer Zunahme von $88,5 \text{ \AA}$, bei einer Verlängerung der Alkylketten von 6 Kohlenstoffatome auf 12 Kohlenstoffatome verdoppelt. Die Veränderung der Korrelationslänge liegt in einem Bereich der signifikant ist. Die Zunahme der Korrelationslänge ist bei den Systemen basierend auf 6 Kohlenstoffatomen bis hin zu 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette linear. Die Korrelationslängen für die Systeme mit den Tensiden $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$ weichen etwas von dem linearen Zusammenhang der Systeme mit 6 Kohlenstoffatomen bis 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette ab. Ein Grund dafür könnte sein, dass es sich bei den Proben aus den Systemen mit $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$ nicht um reine bikontinuierliche Strukturen handelt. Diese Proben könnten einen Übergang zwischen der Schwamm- und einer Tröpfchenstruktur zeigen.

Die Streukurven für diese Proben (siehe Abbildung A.14 (a) und (b)). zeigen auch nicht nur den typischen Verlauf einer bikontinuierlichen Struktur. Bei höheren q -Werten könnte ein Beitrag einer Kugel mit enthalten sein. Daher habe ich versucht diese Streukurven mit anderen Modellen, wie dem Kugelmodell, dem Modell eines Ellipsoiden oder mit dem Modell eines Zylinders auszuwerten. Keines der genannten Modelle beschreibt aber die Streukurven besser als die Teubner-Strey Analyse. Daher wurde für die Auswertung die Teubner-Strey Analyse, trotz leichter Abweichungen in einigen Fällen, für alle Kurven verwendet.

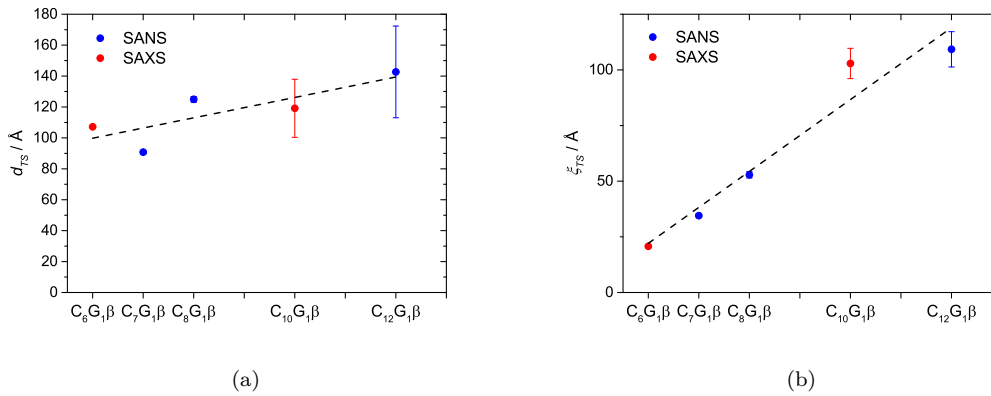


Abb. 4.8: Grafische Darstellung der Strukturgrößen der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H₂O, *n*-Pentanol und verschiedenen Glucopyranosiden (C_xG₁), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreuerekurven erhalten wurden (a) Domänengröße d_{TS} und (b) Korrelationslänge ξ_{TS} (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

In der Abbildung 4.9 (a) und (b) sind die Ergebnisse der Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ und die Ergebnisse der renormierten Biegesteifigkeit κ der untersuchten Systeme grafisch zusammengefasst. Aus der Abbildung 4.9 (a) ist zu erkennen, dass die Biegesteifigkeit κ_{TS} bei steigender Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette zunimmt. Sie steigt von $\kappa_{TS} = 0,43 k_B T$ bei 6 Kohlenstoffatomen auf $\kappa_{TS} = 0,62 k_B T$ bei 8 Kohlenstoffatomen. Bei einer weiteren Erhöhung von 8 Kohlenstoffatome auf 10 in der Alkylkette, sinkt die Biegesteifigkeit auf $\kappa_{TS} = 0,47 k_B T$. Somit erreicht die Biegesteifigkeit beim System mit C₁₀G₁β fast die gleiche Biegesteifigkeit wie beim System mit C₆G₁β. Wird die Alkylkette weiter vergrößert von 10 Kohlenstoffatome auf 12 steigt die Biegesteifigkeit wieder leicht auf $\kappa_{TS} = 0,49 k_B T$ an. Das Maximum der Biegesteifigkeit wird beim System mit

dem Tensid $C_8G_1 \beta$ bei $\kappa_{TS} = 0,62 k_B T$ erreicht. Es könnte vermutet werden, dass der Verlauf der Biegesteifigkeit κ_{TS} in diesem Fall ebenfalls durch die Cotensidkonzentration bedingt wird. Betrachtet man jedoch die Ergebnisse der Biegesteifigkeiten und setzt diese mit den Cotensidmengen in Bezug, verändert sich der Verlauf der Kurve nicht, da der Cotensidgehalt mit zunehmender Alkylkettenlänge abnimmt. Würde die Biegesteifigkeit in diesem Fall von den Cotensidmenge bestimmt, müsste sie mit zunehmenden Cotensidgehalt geringer werden.

In der Abbildung 4.9 (b) sind die Ergebnisse der renormierten Biegesteifigkeit der untersuchten Systeme grafisch dargestellt. Bei der renormierten Biegesteifigkeit (Maß für die Rauigkeit) ist zu erkennen, dass mit steigender Alkylkettenlänge die renormierte Biegesteifigkeit zunimmt. Bei einer Alkylkettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen beträgt die renormierte Biegesteifigkeit $\kappa = 6,21 \times 10^{-22}$. Sie steigt stetig bis zu einer Alkylkettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen und beträgt bei diesem System mit dem Tensid $C_{10}G_1 \beta$ $\kappa = 2,77 \times 10^{-21}$. Bei einer weiteren Alkylkettenverlängerung um 2 Kohlenstoffatome auf 12 Kohlenstoffatome sinkt die Biegesteifigkeit auf $\kappa = 2,46 \times 10^{-21}$ beim System mit dem Tensid $C_{12}G_1 \beta$. Da der Fehler bei diesem System im Vergleich zu den anderen Systemen recht groß ist, ist die Genauigkeit der Lage des Ergebnisses nicht sehr hoch.

Das sich die Ergebnisse der Biegesteifigkeit κ_{TS} und der renormierten Biegesteifigkeit κ für die Proben aus den Systemen basierend auf den Tensiden $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$ so stark von den Tendenzen der übrigen untersuchten Proben unterscheiden zeigt, dass es sich bei den Strukturen der beiden Proben um eine Mischung aus einer Schwamm- und einer Tröpfchenstruktur handelt. Bei den reinen bikontinuierlichen Proben ist zu erkennen, dass mit steigender Alkylkettenlänge der Tenside die Biegesteifigkeit und die renormierte Biegesteifigkeit zunimmt. Das bedeutet, dass für bikontinuierliche Proben die Oberflächenrauigkeit mit steigender Alkylkettenlänge geringer wird.

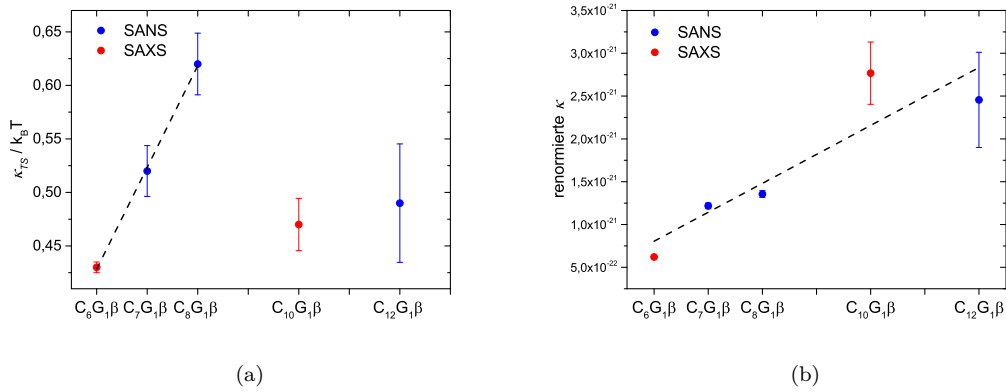


Abb. 4.9: Grafische Darstellung der Biegesteifigkeitskonstanten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und verschiedenen Glucopyranosiden ($C_x G_1$), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreuukurven erhalten wurden (a) Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ und (b) renormierte Biegesteifigkeit κ (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

Betrachtet man die Strukturgrößen für Mikroemulsionssysteme basierend auf $C_i E_j$ ist zu erkennen, dass die Ergebnisse für die Korrelationslängen ξ_{TS} und die Biegesteifigkeit κ_{TS} in einem vergleichbaren Bereich liegen. T. Sottmann hat in seiner Dissertation [93] gezeigt, dass ξ_{TS} bei $C_i E_j$ basierte Mikroemulsionen, bei einer Alkylkettenlängenvariation von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, in einem Bereich von 52 \AA bis sogar 550 \AA liegen. Die aus den Streuexperimenten erhaltenen Korrelationslängen der hier untersuchten Zuckertensid basierten Mikroemulsionssysteme liegen auch in diesem Bereich, wobei die maximale Korrelationslänge nur 110 \AA beträgt. T. Sottmann hat in seiner Dissertation für die untersuchten Systeme Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} im Bereich von $0,59 k_B T$ bis $1,00 k_B T$ gefunden. Die Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} für die hier untersuchten Systeme liegen in einem Bereich von $0,43 k_B T$ bis $0,62 k_B T$. Die Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} liegen in einem ähnlichen Bereich wie wir schon für ein andere Zuckertensid basiertes Mikroemulsionssystem gezeigt haben [59, 117].

Die Ergebnisse der Streuexperimente zeigen, dass die interne Struktur durch die Länge der Alkylkette stark beeinflusst wird. Besonders gut ist dies bei der Korrelationslänge ξ_{TS} zu erkennen. Die Reichweite der strukturellen Ordnung in der bikontinuierlichen Struktur steigt bei zunehmender Alkylkettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen auf 12 Kohlenstoffatome von $\xi_{TS} = 20,76 \text{ \AA}$ auf $\xi_{TS} = 109,25 \text{ \AA}$.

Dies macht bei einer Verlängerung der Alkylkette von 6 Kohlenstoffatomen eine Vergrößerung der strukturellen Ordnung in der bikontinuierlichen Struktur von 88,49 Å. Dies ist durch die Zunahme der Alkylkette zu erklären. Aus den Ergebnissen der renormierten Biegesteifigkeit ist ebenso zu erkennen, dass die Alkylkette einen Einfluss auf die Rauigkeit des Tensidfilms hat. Die renormierte Biegesteifigkeit steigt von $\kappa = 6,21 \times 10^{-22}$ beim System mit 6 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette auf $\kappa = 2,46 \times 10^{-21}$, wenn sich die Alkylkette um 6 Kohlenstoffatomen verlängert. Durch die Zunahme der Kettenlänge versteift sich der Tensidfilm, da die Alkylketten sich gegenseitig stabilisieren. Die Alkylketten wirken wie Borsten, die eigentlich durch ihre Länge flexibler sein sollten. Dies wäre auch der Fall, wenn sie nicht durch die benachbarten Alkylketten versteift werden. Daraus resultiert die größere Rauigkeit der internen Grenzschicht. Abbildung 4.10 zeigt die Veränderung der Tensidgrenzschicht bei einer Variation der Alkylkettenlänge des Tensids.

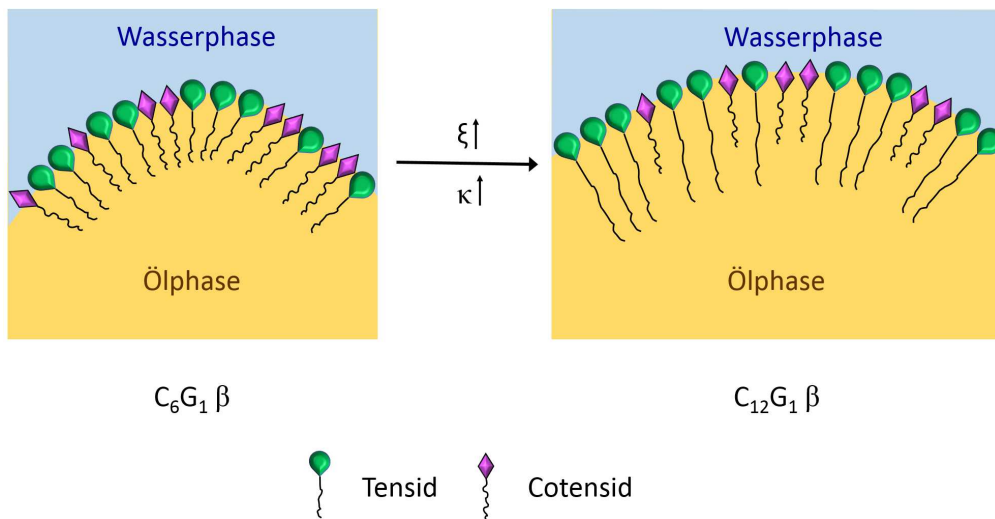


Abb. 4.10: Schematische Darstellung der Änderung der Krümmung des Tensidfilms durch Variation der Alkylkettenlänge der Zuckertensids.

Die Zunahme der Strukturgrößen der Mikroemulsion basierend auf Glucopyranosiden mit steigender Alkylkettenlänge ist vergleichbar mit der Zunahme der Strukturgrößen von Mikroemulsionssystemen basierend auf C_iE_j Tensiden bei steigender Alkylkettenlänge [93].

Einfluss der Kettenlänge von Maltosiden auf die interne Struktur

Auch der Einfluss der Alkylkettenlänge auf die interne Struktur von Mikroemulsionen basierend auf Maltosiden wurde mittels Streuexperimenten untersucht. Abbildung 4.11 zeigt stellvertretend für alle Mikroemulsionsproben basierend auf den Maltosiden die Streukurve der Mikroemulsionsprobe mit $C_{10}G_2 \beta$. Der Peak wurde mit der Teubner-Strey Analyse ausgewertet.

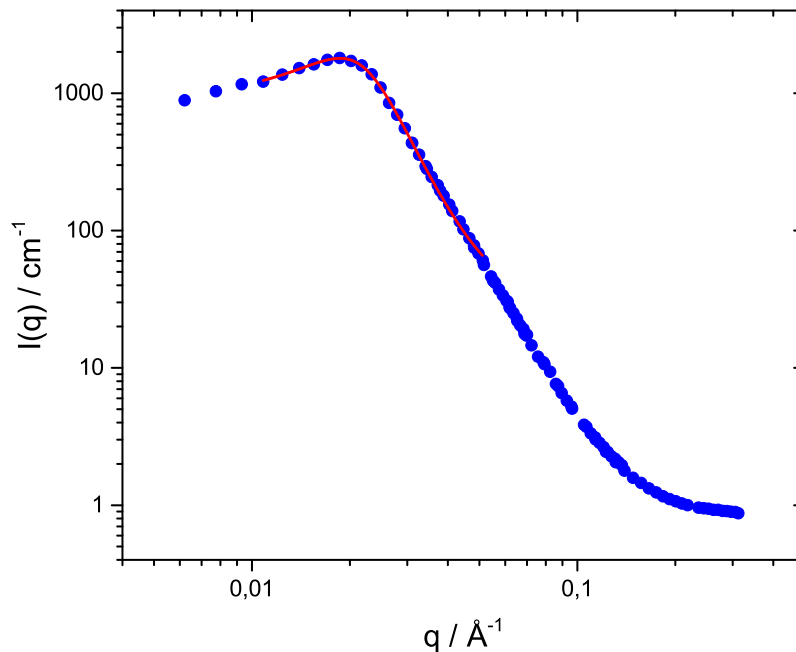


Abb. 4.11: Bulk Kontrast SANS-Streukurve der Mikroemulsionsprobe bestehend aus Cyclohexan, D_2O , n -Pentanol und $C_{10}G_2 \beta$ bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0,5$, dem Tensidgehalt von $\gamma = 0,10$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0,105$. Ausgehend von der Teubner-Strey Analyse im Bereich des Peaks kann die Domänengröße d_{TS} und die Korrelationslänge ξ_{TS} bestimmt werden. Die rote durchgezogene Linie ist der Fit der Teubner-Strey Analyse.

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind die Ergebnisse der Streuexperimente grafisch dargestellt. Die Ergebnisse wurden durch die Teubner-Strey Analyse wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben aus den Streukurven (siehe Abbildung A.14 Abschnitt A.4) erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 zusammengefasst.

Die Abbildung 4.12 (a) zeigt die berechneten Domänengrößen d_{TS} der einzelnen Mikroemulsionssysteme. Aus dieser Auftragung geht kein einfacher Zusammen-

hang zwischen der Alkylkettenlänge der Maltoside und der Domänengröße d_{TS} hervor. Die Domänengröße d_{TS} fällt, von $d_{TS} = 266,25 \text{ \AA}$ beim System mit dem Tensid $C_9G_2 \beta$ auf $d_{TS} = 163,47 \text{ \AA}$ bei einer Alkylkettenverlängerung um ein Kohlenstoffatom. Bei einer weiteren Verlängerung der Alkylkette um ein Kohlenstoffatom beim System mit dem Tensid $C_{11}G_2 \beta$ fällt die Domänengröße wieder auf $d_{TS} = 151,88 \text{ \AA}$. Betrachtet man die Domänengröße des Systems mit dem Tensid $C_{12}G_2 \beta$, steigt diese wieder im Vergleich zum System mit 11 Kohlenstoffatomen auf $d_{TS} = 180,27 \text{ \AA}$. Wird die Alkylkette um 2 weitere Kohlenstoffatome verlängert, auf insgesamt 14 Kohlenstoffatome wie beim System $C_{14}G_2 \beta$, steigt die Domänengröße auf $d_{TS} = 316,59 \text{ \AA}$.

Betrachtet man die Ergebnisse für die Korrelationslänge (siehe Abbildung 4.12 (b)) ist zu erkennen, dass die Korrelationslänge ξ_{TS} mit steigender Alkylkettenlänge von 9 Kohlenstoffatomen auf 12 Kohlenstoffatome zunimmt. Bei dem System mit $C_9G_2 \beta$ beträgt die Korrelationslänge $\xi_{TS} = 93,49 \text{ \AA}$. Sie nimmt auf $\xi_{TS} = 154,69 \text{ \AA}$ beim System mit $C_{12}G_2 \beta$ zu. Wird die Alkylkette auf 14 Kohlenstoffatomen verlängert, fällt die Korrelationslänge ξ_{TS} allerdings wieder auf $115,37 \text{ \AA}$ ab. Das sich der Wert für die Korrelationslänge für das System mit $C_{14}G_2 \beta$ so stark von den anderen unterscheidet könnte ebenfalls daran liegen, dass auch hier eine Mischstruktur aus Schwamm- und Tröpfchen vorliegt.

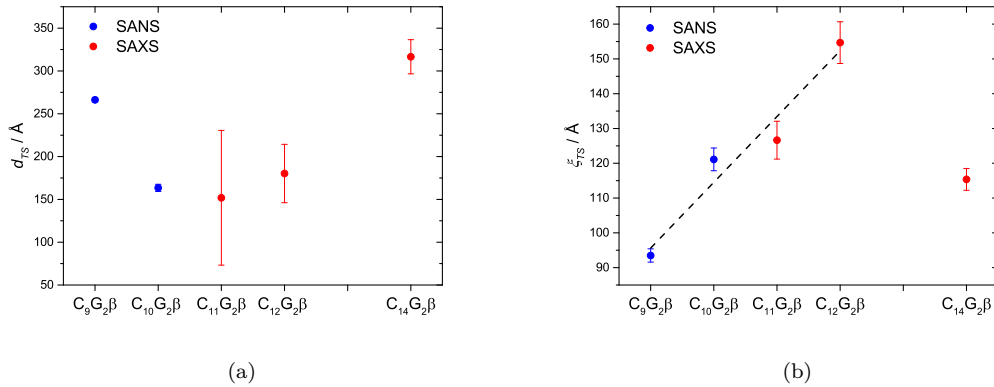


Abb. 4.12: Grafische Darstellung der Strukturgrößen der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und verschiedenen Maltosiden (C_xG_2), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreu Kurven erhalten wurden (a) Domänengröße d_{TS} und (b) Korrelationslänge ξ_{TS} (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

Die Abbildung 4.13 zeigt, neben den Domänengrößen und Korrelationslängen, welche Informationen über die Struktur wiedergeben, die Biegesteifigkeiten und die renormierten Biegesteifigkeiten. In Abbildung 4.13 (a) sind die Ergebnisse der Biegesteifigkeiten der einzelnen Systeme grafisch dargestellt. Auch hier steigt mit zunehmender Alkylkettenlänge die Biegesteifigkeit κ_{TS} von $0,59 k_B T$ beim System mit 9 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette auf $\kappa_{TS} = 0,80 k_B T$, wenn die Alkylkette um ein Kohlenstoffatom erweitert wird. Die Biegesteifigkeit bleibt annähernd konstant bei den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Tensiden $C_{10}G_2 \beta$, $C_{11}G_2 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$. Sie liegt bei diesen Systemen bei κ_{TS} ca. $0,79 k_B T$. Erst wenn die Alkylkette weiter auf 14 Kohlenstoffatome verlängert wird, fällt die Biegesteifigkeit auf den Wert $0,57 k_B T$ ab. Dieser ist ähnlich der Biegesteifigkeit beim System mit dem Tensid $C_9G_2 \beta$. Allerdings ist kein klarer Trend erkennbar.

Ein ähnliches Bild spiegelt sich bei der renormierten Biegesteifigkeit (siehe Abbildung 4.13 (b)) wieder. Mit steigender Alkylkettenlänge nimmt die renormierte Biegesteifigkeit von $\kappa = 1,13 \times 10^{-21}$ beim System mit dem Tensid $C_9G_2 \beta$ zu bis $\kappa = 2,75 \times 10^{-21}$ bei einer Verlängerung der Alkylkette um 3 Kohlenstoffatomen. Bei einer weiteren Verlängerung der Alkylkette um ein Kohlenstoffatom auf 14 Kohlenstoffatome wie bei $C_{14}G_2 \beta$ fällt die renormierte Biegesteifigkeit auf $\kappa = 1,17 \times 10^{-21}$. Auch die renormierten Biegesteifigkeiten κ der Systeme basierend auf den Zuckertensiden $C_9G_2 \beta$ und $C_{14}G_2 \beta$ sind fast gleich groß. Dies ist auch bei der Biegesteifigkeit κ_{TS} zu beobachten.

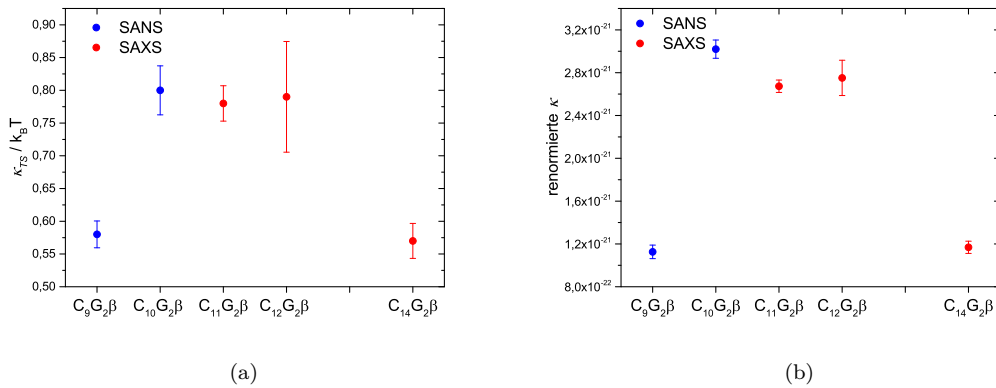


Abb. 4.13: Grafische Darstellung der Biegesteifigkeitskonstanten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und verschiedenen Maltosiden ($C_x G_2$), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreu曲ven erhalten wurden (a) Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ und (b) renormierte Biegesteifigkeit κ (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

Bei den Maltosiden, ist zunächst kein vergleichbarer Zusammenhang der internen Strukturgrößen mit der Alkylkettenlänge im Vergleich zu den Glucosiden zu beobachten. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich die Hydrophilie erhöht mit steigender Anzahl an Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe [116]. Die Ergebnisse für die Domänengrößen d_{TS} , Korrelationslängen ξ_{TS} und die Biegesteifigkeiten κ_{TS} sind vergleichbar mit den Ergebnissen die Wellert *et al.* [59] für Mikroemulsionen basierend auf technischen Zuckertensiden gefunden hat.

Da zunächst kein linearer Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und den internen Strukturgrößen zu beobachten ist, soll in dem folgenden Abschnitt der Einfluss der Kopfgruppe, bei gleicher Alkylkettenlänge, auf die interne Struktur untersucht werden.

Einfluss der Kopfgruppe von Zuckertensiden auf die interne Struktur

Bei den Glucosiden konnte in Abschnitt 4.1.6 gezeigt werden, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette einen Einfluss auf die internen Strukturgrößen hat. Aus den Abbildungen 4.8 und 4.9 ist zu erkennen, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge die Strukturen größer werden. Bei den Maltosiden konnte dieser Zusammenhang nicht beobachtet werden (siehe Abbildungen 4.12 und 4.13, Abschnitt 4.1.6). Daher soll in diesem Abschnitt generell der Einfluss der Kopfgruppe

auf die interne Struktur betrachtet werden. Dazu wurden Streuexperimente an jeweils zwei Systemen durchgeführt, die sich nur in der Kopfgruppe des Tensids unterscheiden. Die untersuchten Mikroemulsionssysteme basieren auf den Tensiden $C_{10}G_1 \beta$, $C_{10}G_2 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$, $C_{12}G_2 \beta$. Die aus den Streuexperimenten erhaltenen Streukurven sind in Abbildung A.14 (siehe Abschnitt A.4) grafisch dargestellt. Als Beispiel sind in Abbildung 4.14 die Streukurven der Proben basierend auf den Tensiden $C_{10}G_1 \beta$ und $C_{10}G_2 \beta$ dargestellt.

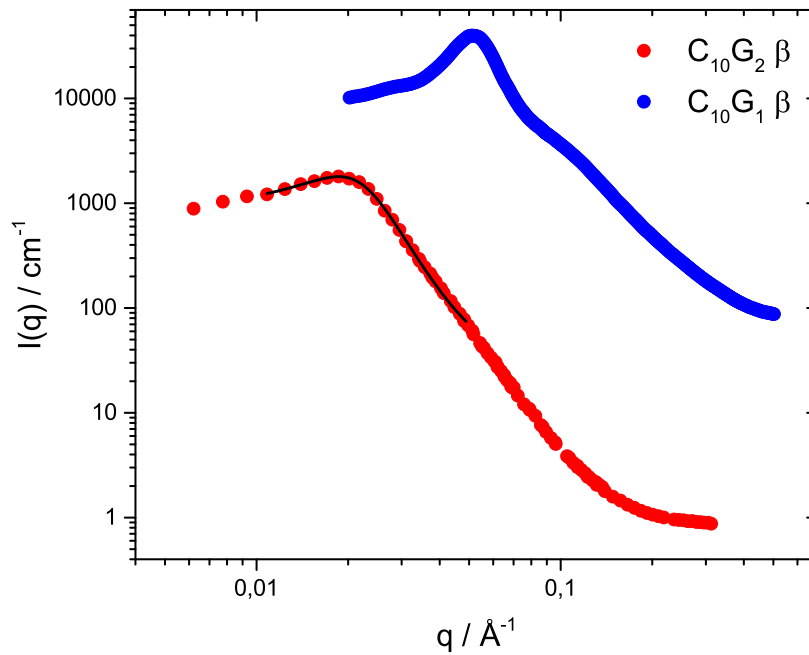


Abb. 4.14: Bulk Kontrast Kleinwinkelstreucurve der Mikroemulsionsproben bestehend aus Cyclohexan, D_2O , n -Pentanol, $C_{10}G_1 \beta$ bzw. $C_{10}G_2 \beta$ bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0,5$. In blau ist die Streukurve für die Probe mit $C_{10}G_1 \beta$ mit einer Zusammensetzung von $\gamma = 0,23$ und $\delta = 0,035$ dargestellt. Rot zeigt die Streukurve der Probe mit $C_{10}G_2 \beta$ mit der Zusammensetzung $\gamma = 0,10$ und $\delta = 0,105$. Ausgehend von der Teubner-Strey Analyse im Bereich des Peaks kann die Domänengröße d_{TS} und die Korrelationslänge ξ_{TS} bestimmt werden. Die schwarze durchgezogene Linie ist der Fit der Teubner-Strey Analyse.

In den Abbildungen 4.15 und 4.16 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt und in der Tabelle A.2 zusammengefasst. Abbildung 4.15 (a) zeigt die Ergebnisse der Domänengrößen der untersuchten Systeme. Aus der Abbildung ist gut zu erkennen, dass die Domänengröße zunimmt, wenn die Kopfgruppe um eine Glucoseein-

heit größer wird. Beim System mit dem Tensid $C_{10}G_1 \beta$ beträgt die Domänengröße $d_{TS} = 119,16 \text{ \AA}$. Nimmt die Kopfgruppe um eine Glucoseeinheit zu, steigt auch die Domänengröße auf $d_{TS} = 163,47 \text{ \AA}$. Dieser Zusammenhang ist auch bei den beiden Mikroemulsionssystemen basierend auf den Tensiden $C_{12}G_1 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$ zu beobachten. Beim System basierend auf dem Tensid mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe beträgt die Domänengröße $d_{TS} = 142,68 \text{ \AA}$. Sie steigt auf $d_{TS} = 180,27 \text{ \AA}$, wenn das Tensid anstatt einer Glucoseeinheit zwei Glucoseeinheiten besitzt.

Der gleiche Zusammenhang lässt sich bei der Korrelationslänge ξ_{TS} beobachten (siehe Abbildung 4.15 (b)). Auch hier ist zu sehen, dass die Korrelationslänge ξ_{TS} zunimmt, wenn die Kopfgruppe von einer Glucoseeinheit auf zwei Glucoseeinheiten steigt. Die Korrelationslänge steigt von $\xi_{TS} = 102,87 \text{ \AA}$ beim Mikroemulsionssystem basierend auf $C_{10}G_1 \beta$ auf $\xi_{TS} = 121,12 \text{ \AA}$, wenn die Kopfgruppe um eine Glucoseeinheit vergrößert wird, wie es beim System mit $C_{10}G_2 \beta$ der Fall ist. Auch bei den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Tensiden $C_{12}G_1 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$ steigt die Korrelationslänge ξ_{TS} von $109,25 \text{ \AA}$ beim System mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe auf $\xi_{TS} = 154,69 \text{ \AA}$ beim System mit dem Tensid mit zwei Glucoseeinheiten als Kopfgruppe.

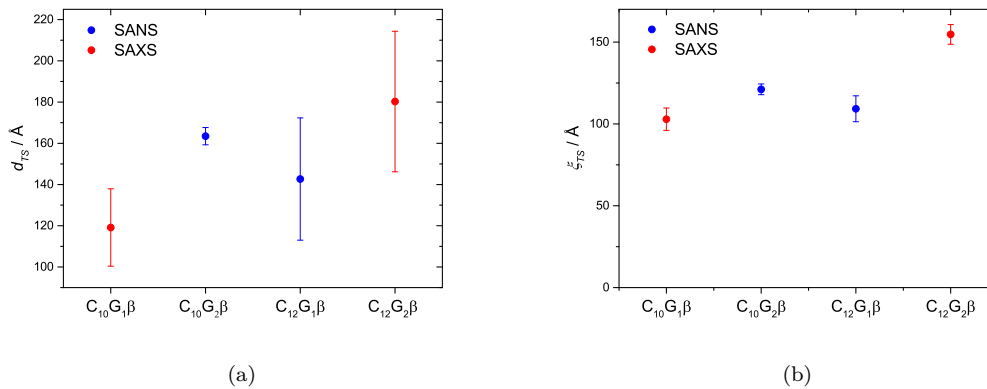


Abb. 4.15: Grafische Darstellung der Strukturgrößen der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Zuckertensiden ($C_{10}G_1 \beta$ vs. $C_{10}G_2 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$ vs. $C_{12}G_2 \beta$), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreu曲ven erhalten wurden (a) Domänengröße d_{TS} und (b) Korrelationslänge ξ_{TS} (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

Abbildung 4.16 zeigt die Eigenschaft des Tensidfilms. In Abbildung 4.16 (a) sind

die Biegesteifigkeiten κ_{TS} der untersuchten Systeme grafisch dargestellt. Auch bei der Biegesteifigkeit ist zu erkennen, dass diese mit steigender Anzahl an Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe zunimmt. Beim System basierend auf dem Tensid $C_{10}G_1 \beta$ beträgt die Biegesteifigkeit $\kappa_{TS} = 0,47 k_B T$. Bei der Zunahme der Anzahl der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe auf zwei Glucoseeinheiten (Mikroemulsionssystem basierend auf $C_{10}G_2 \beta$) steigt die Biegesteifigkeit κ_{TS} auf das Doppelte ($0,80 k_B T$). Dieser Zusammenhang ist auch bei den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Tensiden mit 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette zu beobachten. Die Biegesteifigkeit beträgt beim System mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe ($C_{12}G_1 \beta$) $\kappa_{TS} = 0,49 k_B T$, sie steigt an auf $\kappa_{TS} = 0,79 k_B T$, wenn die Kopfgruppe aus zwei Glucoseeinheiten besteht, wie es auch der Fall beim System mit $C_{12}G_2 \beta$ ist.

Bei den Systemen basierend auf den Tensiden mit 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette steigt die renormierte Biegesteifigkeit von $\kappa = 2,77 \times 10^{-21}$, beim System mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe, auf $\kappa = 3,02 \times 10^{-21}$ beim System basierend auf $C_{10}G_2 \beta$. Bei den zwei anderen Systemen ist es wie bei den Strukturgrößen zuvor. Die Biegesteifigkeit nimmt von $\kappa = 2,46 \times 10^{-21}$ beim System mit einer Glucoseeinheit in der Kopfgruppe auf $\kappa = 2,75 \times 10^{-21}$ zu, wenn die Kopfgruppe um eine Glucoseeinheit erweitert wird.

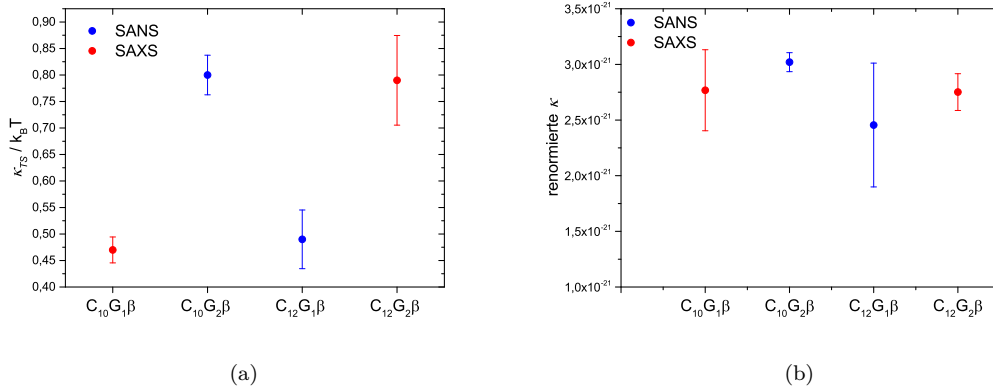


Abb. 4.16: Grafische Darstellung der Biegesteifigkeitskonstanten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H_2O , n -Pentanol und den Zuckertensiden ($C_{10}G_1 \beta$ vs. $C_{10}G_2 \beta$ und $C_{12}G_1 \beta$ vs. $C_{12}G_2 \beta$), welche aus der Teubner-Strey Analyse der Kleinwinkelstreu曲ven erhalten wurden (a) Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ und (b) renormierte Biegesteifigkeit κ (in rot sind die Ergebnisse resultierend aus den SAXS Experimenten dargestellt und in blau die Ergebnisse aus den SANS Experimenten).

Mit Hilfe der Streuexperimente konnte gezeigt werden, dass die Kopfgruppe einen Einfluss auf die interne Struktur der Mikroemulsionssysteme hat. Die Ergebnisse der Domänengrößen und der Korrelationslängen zeigen, dass mit der Zunahme der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe die internen Strukturgrößen bei gleichbleibender Alkylkettenlänge zunehmen. Die Strukturgrößen passen gut zu den Ergebnissen die für andere Zuckertensid basierte Mikroemulsionssysteme gefunden wurden [59, 117]. Wie schon in Abschnitt 4.1.6 gezeigt wurde, hat die Kopfgruppe einen großen Einfluss auf das Phasenverhalten und die interne Struktur. Auf Grund der größeren Kopfgruppe wird der gebildete Tensidfilm starrer als bei den Tensiden mit einer Glucoseeinheit als Kopfgruppe. Daher resultiert die größere Biegesteifigkeit. Der Einfluss der Kopfgruppe auf die interne Struktur lässt sich damit beschreiben, dass sich durch die größere Kopfgruppe weniger Tensidmoleküle an der Grenzfläche lokalisieren können. Daher werden bei geringeren Tensidgehalten größere Strukturen gebildet. Dies konnte auch bereits bei anderen Mikroemulsionssystemen basierend auf Zuckertensiden beobachtet werden [117].

4.2 Einfluss der Temperatur auf die interne Struktur

Zuckertenside sind bekannt dafür, dass sie gegenüber Temperaturänderungen unempfindlich sind. Diese Eigenschaft unterscheidet sie in einem großen Maße von den ebenfalls gut studierten C_iE_j Tensiden [21, 118]. Jedoch ist nicht viel darüber bekannt, wie sich extreme Temperaturen auf das Phasenverhalten und die internen Strukturen von Mikroemulsionssystemen basierend auf Zuckertensiden auswirken. In den folgenden Abschnitten soll der Einfluss der Temperatur auf Mikroemulsionssysteme basierend auf technischen Zuckertensiden untersucht werden.

4.2.1 Phasenverhalten der untersuchten Mikroemulsionssysteme

Um einen Eindruck von den zu untersuchenden Mikroemulsionssystemen zu bekommen, ist die Betrachtung der Phasendiagramme ein erster Schritt. In den nachfolgenden Abschnitten sind die Mikroemulsionssysteme mit ihren Phasendiagrammen beschrieben. Kenntnis über die Lage der Phasengrenzen eines Systems ist essentiell für die Auswahl der zu untersuchenden Proben und ihre Struktur.

SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | Benzylalkohol

Um das Phasenverhalten von Mikroemulsionen basierend auf Zuckertensiden zu verändern, werden Cotenside wie zum Beispiel kurzkettige Alkohole verwendet [43, 44, 45, 46]. Abbildung 4.17 zeigt einen Schnitt durch den Phasentetraeder bei konstantem $\alpha = 0.5$ als Funktion von δ und γ für das System basierend auf dem technischen Zuckertensid SL55_(aq) (wässrige Lösung des Zuckertensids), Lanol99, Benzylalkohol und demineralisiertem Wasser (Phasengrenzen in rot dargestellt) und dem System mit den Komponenten SL55_(fd) (gefriergetrocknetes Zuckertensid), Lanol99, Benzylalkohol und D₂O (Phasengrenzen in blau dargestellt). Die theoretisch erwartete Phasenfolge des Kahlweit-Fisch-Diagramms wurde auch bei diesen beiden Systemen beobachtet [119]. Der X - Punkt für das System mit Wasser liegt im Phasendiagramm bei $\alpha = 0.5$, einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.2625$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.1325$ (siehe Tabelle 4.7). Aus der Abbildung 4.17 ist zu erkennen, dass der X - Punkt für das System mit D₂O zu geringerem Cotensidgehalt verschoben ist. Er ist für $\alpha = 0.5$, bei einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.26$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.1125$ (siehe Tabelle 4.7) lokalisiert. Ein Grund dafür ist, dass die Alkoholkonzentration an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser größer ist. Die beruht auf der höheren Unordnung des Grenzflächenfilms Tensid-Alkohol als im System mit D₂O [48]. Die bikontinuierliche Region (Einphasengebiet) des Phasendiagrammes auf der rechten Seite des X - Punktes ist besonders interessant für viele Anwendungen [49, 50]. Die Verzerrung der Phasengrenzen in den beiden Systemen kann mit der breiten Alkylkettenlängenverteilung des Tensids und der daraus resultierenden unterschiedlichen Löslichkeit in Wasser erklärt werden [9].

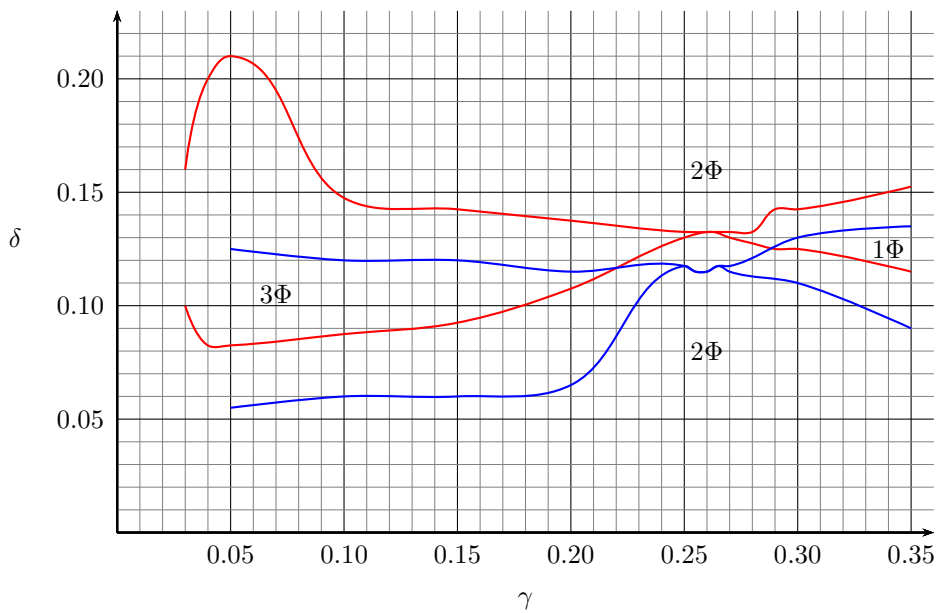


Abb. 4.17: Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, Benzylalkohol und H_2O (Phasengrenzen sind in rot dargestellt) und D_2O (Phasengrenzen sind in blau dargestellt) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. 1Φ bezeichnet das Einphasengebiet, 2Φ bezeichnet das zweiphasige Gebiet und 3Φ bezeichnet das dreiphasige Gebiet. D_2O verschiebt die Phasengrenzen zu geringeren Cotensidgehalten.

Tab. 4.7: Zusammensetzung an den X - Punkten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, Benzylalkohol und H_2O oder D_2O bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

System	α	$\tilde{\gamma}$	δ
H_2O	0.5	0.2625	0.1325
D_2O	0.5	0.2600	0.1125

Das Phasenverhalten des Systems bestehend aus SL55, Lanol99 und Benzylalkohol wurde in der Anwesenheit von H_2O und D_2O untersucht. Der X - Punkt verschiebt sich beim Austausch von H_2O durch D_2O von $\tilde{\gamma} = 0.2625$ und $\delta = 0.1325$ im H_2O - System zu einem Tensidgehalt von $\tilde{\gamma} = 0.2625$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.1125$ im D_2O - System. Die Menge an Tensid bleibt annähernd gleich, nur die Menge an Cotensid verschiebt sich zu geringeren δ - Werten. Der Grund dafür ist, dass die Cotensidkonzentration an der internen Grenzfläche im System mit H_2O höher ist als im System mit D_2O . Dies führt zu einer größeren Ände-

zung der internen Grenzschicht aus Tensid und Cotensid. Dieser Effekt ist auch bei C_iE_j -Tensid Systemen zu beobachten. Bei dieser Gruppe von Tensiden werden die X - Punkte und die Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen verschoben [120]. Bei C_iE_j Tensiden ist ja die Temperatur der Parameter, der die Krümmung der Grenzfläche und die Inversion bestimmt [21, 118].

SL55 | Lanol99 | H_2O bzw. D_2O | n -Pentanol

Auch die Systeme basierend auf den Komponenten SL55_(aq), Lanol99, n -Pentanol und demineralisiertem Wasser sowie SL55_(fd), Lanol99, n -Pentanol und D_2O zeigen beim Schnitt durch den Phasentetraeder bei einem konstantem Öl zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ den typischen Verlauf der Phasengrenzen eines Kahlweit-Fisch-Diagramms (siehe Abbildung 4.18). Wie bei den Systemen mit Benzylalkohol ist auch bei diesen beiden Systemen zu erkennen, dass der X - Punkt beim System mit D_2O zu etwas geringerem Cotensidgehalt verschoben ist, im Vergleich zum System mit H_2O (siehe Abbildung 4.18). Die Lokalisation der X - Punkte ist in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

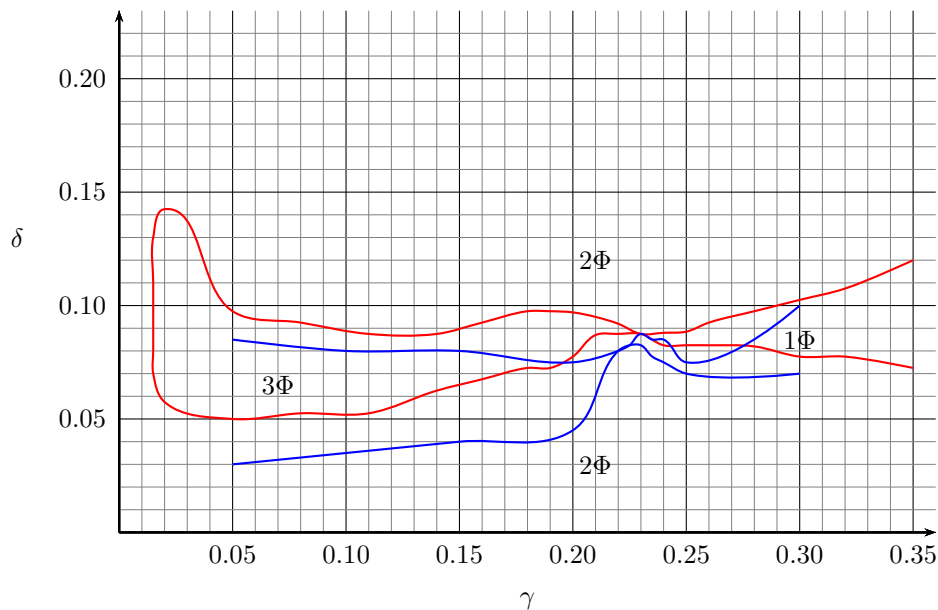


Abb. 4.18: Phasendiagramme der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, n -Pentanol und H_2O (Phasengrenzen sind in rot dargestellt) und D_2O (Phasengrenzen sind in blau dargestellt) bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. 1Φ bezeichnet das Einphasengebiet, 2Φ bezeichnet das zweiphasige Gebiet und 3Φ bezeichnet das dreiphasige Gebiet. D_2O verschiebt die Phasengrenzen zu geringeren Cotensidgehalten.

Tab. 4.8: Zusammensetzung an den X - Punkten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, *n*-Pentanol und H₂O oder D₂O bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$.

System	α	$\tilde{\gamma}$	δ
H ₂ O	0.5	0.2300	0.0875
D ₂ O	0.5	0.2225	0.0825

Die Verschiebung der Phasengrenzen zu geringeren Cotensidgehalten beim System mit D₂O im Vergleich zum System mit H₂O beruht wie schon im Abschnitt 4.2.1 beschrieben darauf, dass die Cotensidkonzentration an der internen Grenzfläche im System mit H₂O höher ist als im System mit D₂O. Dies führt zu einer größeren Änderung der internen Grenzschicht aus Tensid und Cotensid. Dieser Effekt ist auch bei C_{*i*}E_{*j*}-Tensid Systemen zu beobachten. Bei dieser Gruppe von Tensiden werden die X - Punkte und die Phasengrenzen zu niedrigeren Temperaturen verschoben [120].

4.2.2 Neutronenkleinwinkelstreuung

Für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente wurde H₂O durch D₂O in den zu untersuchenden Proben ersetzt. Durch die hydrierten Komponenten Öl, Cotensid und Tensid und dem deuterierten Wasser konnten Proben im Massenkontrast (bulk contrast) gemessen werden. Die erhaltenen Neutronenkleinwinkelstreu Kurven zeigen einen typischen breiten Streupeak bei niedrigen *q*-Werten mit einem Übergang in einem steilen Abfall der Streuintensität mit zunehmendem Streuvektor *q*.

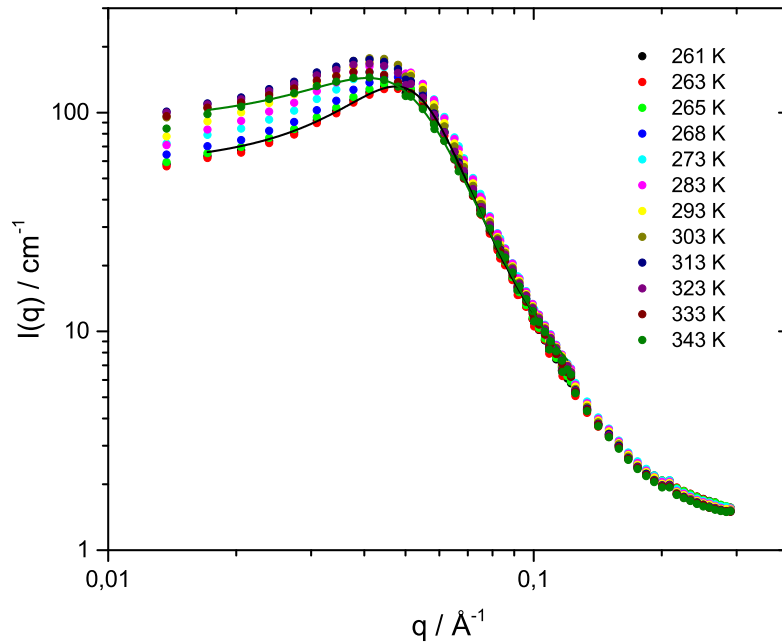


Abb. 4.19: Bulk Kontrast Neutronenkleinwinkelstreucurve für die bikontinuierliche Probe aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol. In dieser Auftragung sind die Streukurven der untersuchten Probe (P30-100) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$ und $\delta = 0.100$ bei verschiedenen Temperaturen als Beispiel dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Fits von $I_{TS}(q)$ $q < \text{\AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31) als Beispiel für zwei verschiedene Temperaturen.

Die Streuexperimente wurden in einem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K durchgeführt. Nach der Theorie von Strey *et al.* kann die Domänengröße, die Korrelationslänge und die Biegesteifigkeit mit Hilfe der Formeln 3.32, 3.33, 3.35 und 3.36 aus den Daten der Streuexperimente berechnet werden [121]. Alle aus den Streuexperimenten erhaltenen SANS Kurven sind in den Abbildungen B.1 und B.2 zusammengefasst. Die Zusammensetzungen der untersuchten Proben und die dazugehörigen Probennamen sind in Tabelle 4.9 aufgeführt.

Tab. 4.9: Probenname und Zusammensetzung der untersuchten Proben der Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, D₂O und *n*-Pentanol (P) oder Benzylalkohol (B).

Probenname	α	γ	δ
<i>B35-090</i>	0.5	0.35	0.090
<i>B35-115</i>	0.5	0.35	0.115
<i>B35-135</i>	0.5	0.35	0.135
<i>P25-075</i>	0.5	0.25	0.075
<i>P30-075</i>	0.5	0.30	0.075
<i>P30-085</i>	0.5	0.30	0.085
<i>P30-100</i>	0.5	0.30	0.100

SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | Benzylalkohol

Die aus den Streuexperimenten berechneten Strukturgrößen sind in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt und in den Tabellen B.2, B.3 und B.4 zusammengefasst. Vergleicht man die aus den Streuexperimenten erhaltene Domänengröße d_{TS} für die Proben *B35-090*, *B35-115* und *B35-135* bei denen der Alkoholgehalt schrittweise erhöht wird, ist zu erkennen, dass sie mit steigendem Alkoholgehalt abnimmt (siehe Abbildung 4.20 (a)). Dies ist auch für die erhaltene Korrelationslänge ξ_{TS} zu beobachten (siehe Abbildung 4.20 (b)). Im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K beträgt die Änderung der Domänengröße nur 10 Å. Bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 261 K bis 273 K ist die Domänengröße im Rahmen des Fehlers konstant. Die Korrelationslänge verhält sich ähnlich wie die Domänengröße für die untersuchten Proben in dem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K (siehe Abbildung 4.20 b).

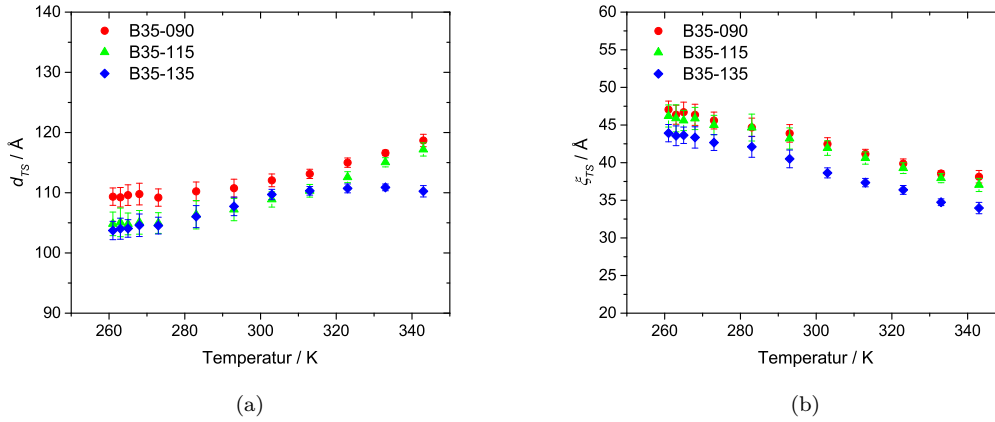


Abb. 4.20: Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente für die drei bikontinuierlichen Proben aus dem System SL55, Lanol99, Benzylalkohol und D₂O bei verschiedenen Temperaturen. (a) Ergebnisse für die Domänengröße d_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur (b) Korrelationslänge ξ_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei verschiedenen bikontinuierlichen Proben.

Basierend auf den aus der Teubner-Strey Analyse hervorgehenden Strukturgrößen (Domänengröße d_{TS} und Korrelationslänge ξ_{TS}) lässt sich die Biegesteifigkeit κ_{TS} und die renormierte Biegesteifigkeit mit Hilfe der Formeln 3.35 und 3.36 berechnen. Ausgehend von den Fitergebnissen wurde die renormierte Biegesteifigkeit κ für die verschiedenen Temperaturen berechnet (Resultate siehe Tabellen B.2, B.3 und B.4). Die Ergebnisse für die renormierte Biegesteifigkeit κ zeigen, dass sie sich nur geringfügig in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abbildung 4.21 (b)) ändert. Für die Proben mit einem Alkoholgehalt von $\delta = 0.115$ und $\delta = 0.135$ steigt mit zunehmender Temperatur auch die renormierte Biegesteifigkeit bis 283 K. Bei der Probe mit dem geringsten Alkoholgehalt ($\delta = 0.090$) erreicht die renormierte Biegesteifigkeit bei einer Temperatur von 293 K ein Maximum. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur fällt die renormierte Biegesteifigkeit wieder ab. Die aus den Streuexperimenten erhaltenen Ergebnisse für die Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ zeigen, dass mit zunehmender Temperatur die Biegesteifigkeit fällt (siehe Abbildung 4.21 (a)). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass im Temperaturbereich von 261 K bis 273 K die Biegesteifigkeit konstant ist. Mit Erhöhung der Temperatur (im Bereich von 283 K bis 323 K) fällt κ_{TS} linear ab, bis es ein Plateau im Temperaturbereich von 333 K bis 343 K erreicht.

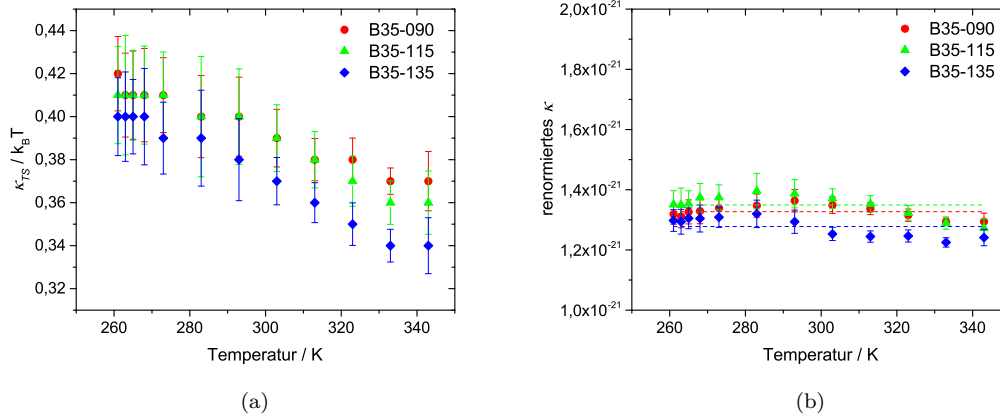


Abb. 4.21: Ergebnisse für die Biegesteifigkeitskonstante der drei bikontinuierlichen Proben aus dem System SL55, Lanol99, Benzylalkohol und D₂O bei verschiedenen Temperaturen. (a) Ergebnisse für die Biegesteifigkeitskonstante κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ in Abhängigkeit von der Temperatur (b) Renormierte Biegesteifigkeitskonstante κ berechnet aus der Korrelationslänge ξ_{TS} und der Domänengröße d_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur für die drei verschiedenen bikontinuierlichen Proben.

Um die Strukturstabilität in Mikroemulsionen in einem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K zu untersuchen sind Streuexperimente sehr gut geeignet. Mit den Ergebnissen aus den Streuexperimenten konnte gezeigt werden, dass die interne Struktur der Mikroemulsion basierend auf SL55 |Lanol99 |D₂O |Benzylalkohol im untersuchten Temperaturbereich stabil ist. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Spehr *et al.* überein, die für Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz (AOT) basierte Mizellen eine Strukturstabilität in einem Temperaturbereich von 230 K bis 260 K beobachten konnten [11]. Die Ergebnisse für die Domänengrößen d_{TS} und die Korrelationslängen ξ_{TS} stimmen sehr gut mit früheren Ergebnissen von Wellert *et al.* überein. Hier wurden ähnlich Größen für d_{TS} und ξ_{TS} für Zuckertensid basierte Mikroemulsionen gefunden [59, 60]. Die aus der Teubner-Strey Analyse hervorgehende Korrelationslänge ξ verringert sich und die Domänengröße d_{TS} nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Änderung der beiden Strukturgrößen liegt in einem Bereich von 10 Å. Dies entspricht einer Änderung der Korrelationslänge von 20 % und einer Änderung der Domänengröße von 8 %. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu früheren Ergebnissen von Lui *et al.*. Diese Arbeitsgruppe konnte zeigen, dass der Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionen basierend auf ionischen Flüssigkeiten wie

1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborat nicht groß ist [122]. Sie zeigten eine Stabilität der bikontinuierlichen Phase über einen Temperaturbereich von 293 K bis 353 K. Im Vergleich zu Mikroemulsionen basierend auf ionischen Flüssigkeiten zeigt das in dieser Arbeit untersuchte Mikroemulsionssystem basierend auf einem Zuckertensid eine Phasenstabilität über einen Temperaturbereich von 261 K bis 343 K.

Die Biegesteifigkeitskonstante κ_{TS} und die renormierte Biegesteifigkeit κ wurden aus der Korrelationslänge ξ_{TS} , welche aus der Teubner-Strey Analyse erhalten wurde, berechnet. Vergleicht man die Daten, ist zu erkennen, dass der Einfluss der Alkoholkonzentration auf den Kopfgruppenplatzbedarf des Tensides und somit auf die Biegesteifigkeit im untersuchten Zusammensetzungsbereich sehr gering ist [60]. Sottmann *et al.* beobachteten, dass für kleine Werte von ξ_{TS} auch kleine Werte für κ_{TS} erhalten werden [89, 123]. Die Ergebnisse für das hier untersuchte System stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Sottmann *et al.* überein. Die berechnete Biegesteifigkeit von $0,4k_B T$ bei einer Temperatur von 293 K weist auf die Existenz einer bikontinuierlichen Struktur mit einer geringen Steifigkeit hin. Binks *et al.* zeigten in ihren früheren Arbeiten, dass Mikroemulsionen basierend auf ionischen Tensiden (wie z.B. CTAB, DTAB oder SDS) ähnliche Biegesteifigkeiten besitzen [124].

Vergleicht man die Biegesteifigkeitskonstanten die Wellert *et al.* mittels Neutronenspinechospektroskopie (NSE) für ein Mikroemulsionssystem basierend auf einem Zuckertensid und Biodiesel [125] und die in dieser Arbeit erhaltenen Biegesteifigkeitskonstanten ist zu erkennen, dass die Biegesteifigkeitskonstanten erhalten aus Neutronenspinechospektroskopieexperimenten um den Faktor 2 bis 3 größer sind als die Biegesteifigkeitskonstanten erhalten aus SANS und SAXS Experimenten für dieses System. Die Arbeitsgruppe um Wellert *et al.* hat diesen Unterschied ebenfalls beobachten können. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Biegesteifigkeiten aus den SANS und SAXS Experimenten auf dem statischen Strukturfaktor der bikontinuierlichen Struktur und somit auf den charakteristischen Längenskalen basiert. NSE Experimente hingegen werden durch Prozesse in untersuchten Systemen bestimmt die auf die Viskositäten der beteiligten Flüssigkeiten zurückzuführen ist. Im einfachsten Fall besitzen die Öl- und die Wasserdomäne dieselbe Viskosität und die Näherungen die im Zilman-Granek Ansatz gemacht werden sind gültig. In dem von Wellert *et al.* und dem hier untersuchten System unterscheiden sich

die Viskositäten stark voneinander. Für die Berechnung der Biegesteifigkeitskonstanten haben Wellert *et al.* die dynamische Viskosität des Biodiesels verwendet um die Viskosität des Mediums abzuschätzen, welches die undulierende Membran umgibt. Diese Entscheidung scheint gerechtfertigt zu sein, da die dynamische Viskosität des Biodiesels um den Faktor 5 bis 10 größer ist als die des D₂O. Daher gehen Wellert *et al.* davon aus, dass der Hauptbeitrag zu der Energiedissipation im System zu größeren Ergebnissen für die Biegesteifigkeitskonstanten führt. Außerdem kann die Undulationsbewegung der Membran die Viskosität stark erhöhen, wie es theoretisch in der Literatur beschrieben wird [11, 126] und experimentell mit NSE Experimenten bestätigt wurde [127].

SL55 |Lanol99 |H₂O bzw. D₂O |*n*-Pentanol

Die Strukturgrößen, welche aus der Analyse der Daten der Streuexperimente berechnet wurden, sind in den Abbildungen 4.22 und 4.23 grafisch dargestellt und in den Tabellen B.6, B.7, B.8 und B.9 im Anhang zusammengefasst. Vergleicht man die aus den Streukurven berechneten Domänengrößen d_{TS} für die Proben *P25-075*, *P30-075*, *P30-085* und *P30-100* (für die Probenzusammensetzung siehe Tabelle 4.9) ist zu erkennen, dass sie mit steigendem Tensidgehalt abnehmen (siehe Abbildung 4.22 (a)). Die Domänengröße ist bei diesen Proben nicht vom Cotensidgehalt abhängig, da die Unterschiede im Cotensidgehalt irrelevant sind. Für die berechneten Korrelationslängen ξ_{TS} ist festzustellen, dass sie mit steigendem Cotensidgehalt abnehmen (siehe Abbildung 4.22 (b)). Im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K steigt die Domänengröße mit steigender Temperatur etwas an, die Änderung der Domänengröße beträgt bei der Probe *P25-075* nur 17,2 Å, bei der Probe *P30-075* nur 16,8 Å, bei der Probe *P30-085* nur 13,5 Å und bei der Probe *P30-100* liegt die Änderung bei nur 11,2 Å. Bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 261 K bis 273 K sowie bei höheren Temperaturen im Bereich von 323 K bis 343 K ist die Domänengröße d_{TS} innerhalb des Fehlers konstant. Die Korrelationslänge ξ_{TS} verhält sich umgekehrt zur Domänengröße d_{TS} für die untersuchten Proben in dem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K (siehe Abbildung 4.22 (b)).

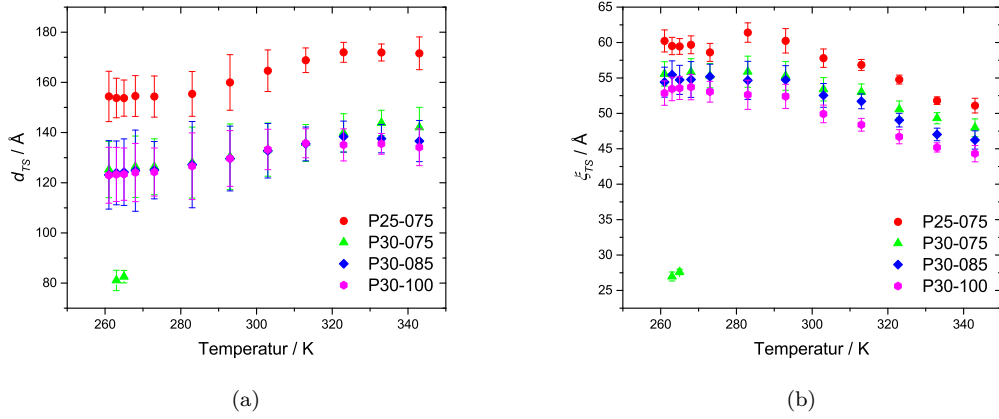


Abb. 4.22: Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse der Neutronenkleinwinkelstreuexperimente für die vier bikontinuierlichen Proben aus dem System SL55, Lanol99, *n*-Pentanol und D₂O bei verschiedenen Temperaturen. (a) Ergebnisse für die Domänengröße d_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur (b) Korrelationslänge ξ_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur für die vier verschiedenen bikontinuierlichen Proben.

Aus den Strukturgrößen (Domänengröße d_{TS} und Korrelationslänge ξ_{TS}), welche aus der Teubner-Strey Analyse hervorgehen, lassen sich die Biegesteifigkeit κ_{TS} und die renormierte Biegesteifigkeit κ mit Hilfe der Formeln 3.35 und 3.36 berechnen. Ausgehend von den Fitergebnissen wurde die renormierte Biegesteifigkeit κ für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen B.6, B.7, B.8 und B.9 zusammengefasst. Die Ergebnisse für die renormierte Biegesteifigkeit zeigen, dass sie sich nur geringfügig in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abbildung 4.23 (b)) ändert. Mit steigender Temperatur steigt die renormierte Biegesteifigkeit κ bis 293 K. Nur für die Probe mit einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.25$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.075$ steigt die renormierte Biegesteifigkeit κ bis 283 K. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur fällt die renormierte Biegesteifigkeit wieder. Die aus den Streuexperimenten erhaltenen Ergebnisse für die Biegesteifigkeit κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ belegen, dass mit zunehmender Temperatur die Biegesteifigkeit fällt (siehe Abbildung 4.23 (a)). Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass im Temperaturbereich von 261 K bis 293 K die Biegesteifigkeit konstant ist. Mit einer weiteren Erhöhung der Temperatur (im Bereich von 303 K bis 343 K) fällt κ_{TS} ab.

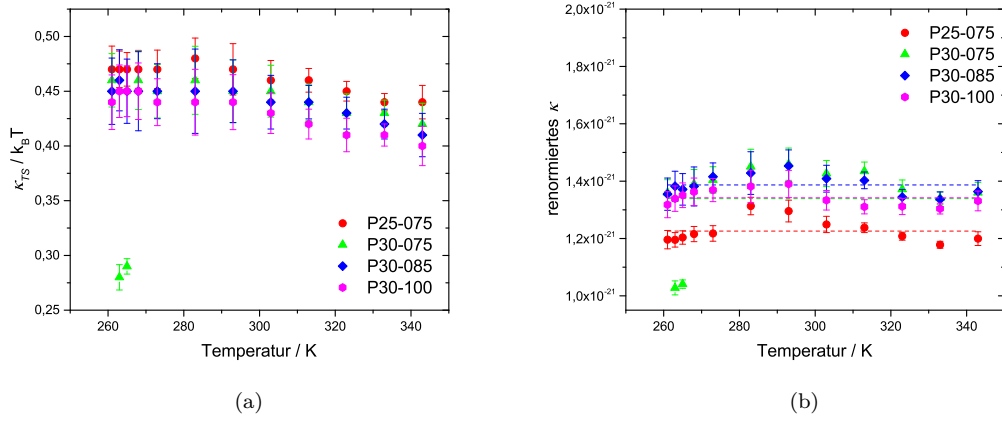


Abb. 4.23: Ergebnisse für die Biegesteifigkeitskonstante der vier bikontinuierlichen Proben aus dem System SL55, Lanol99, *n*-Pentanol und D₂O bei verschiedenen Temperaturen. (a) Ergebnisse für die Biegesteifigkeitskonstante κ_{TS} in Einheiten von $k_B T$ in Abhängigkeit von der Temperatur (b) Renormierte Biegesteifigkeitskonstante κ berechnet aus der Korrelationslänge ξ_{TS} und der Domänengröße d_{TS} in Abhängigkeit von der Temperatur für die vier verschiedenen bikontinuierlichen Proben.

Streuexperimente sind sehr gut geeignet um Strukturstabilitäten von Mikroemulsionen in einem großen Temperaturbereich von 261 K bis 343 K zu untersuchen. Die Ergebnisse der Streuexperimente zeigen, dass die interne Struktur der Mikroemulsion basierend auf SL55, Lanol99, D₂O und *n*-Pentanol im untersuchten Temperaturbereich stabil ist. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von Spehr *et al.* überein, die für Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz (AOT) basierte Mizellen eine Strukturstabilität in einem Temperaturbereich von 230 K bis 260 K beobachten konnten [11]. Die aus der Teubner-Strey Analyse hervorgehende Korrelationslänge ξ_{TS} verringert sich und die Domänengröße d_{TS} nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Änderung der Domänengröße d_{TS} liegt in einem Bereich von 11 Å bis 17 Å. Dies entspricht einer Änderung von 8 % bis 11 %. Die Änderung der Korrelationslänge ξ_{TS} liegt in einem Bereich von 7,6 Å bis 9,1 Å. Dies entspricht einer Änderung der Korrelationslänge ξ_{TS} von 13 % bis 16 %. Die Untersuchung der Biegesteifigkeiten belegt, dass mit steigender Temperatur die Biegesteifigkeit κ_{TS} sowie die renormierte Biegesteifigkeit κ abnimmt. Bei niedrigen Temperaturen ist die Biegesteifigkeit κ_{TS} annähernd konstant, mit steigender Temperatur verringert sie sich. Die renormierte Biegesteifigkeit κ (siehe Abbildung 4.23 (b)) steigt bei niedrigen Temperaturen bis sie ein Maximum im

Temperaturbereich von 283 K bis 293 K erreicht. Nach dem Erreichen des Maximums verringert sich die renormierte Biegesteifigkeit mit steigender Temperatur. Zusammenfassend wurde bewiesen, dass die interne Struktur dieses Mikroemulsionssystems nahezu unabhängig von der Temperatur im Bereich von 261 K bis 343 K ist.

Auch bei dem System mit *n*-Pentanol als Cotensid sind die erhaltenen Ergebnisse genauso einzuordnen wie beim untersuchten System zuvor mit Benzylalkohol als Cotensid. Das die Temperatur nur einen sehr geringen Einfluss auf das Phasenverhalten dieses Systems besitzt, stimmt mit den Ergebnissen die die Arbeitsgruppe um Lui *et al.* für Mikroemulsionen basierend auf ionischen Flüssigkeiten gefunden hat überein [122]. Ebenso zeigt auch dieses System wie das zuvor untersuchte System einen geringen Einfluss der Alkoholkonzentration auf die Biegesteifigkeit im untersuchten Zusammensetzungsbereich [60]. Die Ergebnisse für κ_{TS} stimmen ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen überein, die durch Sottmann *et al.* veröffentlicht wurden [89, 123]. Und die Binks *et al.* für Mikroemulsionen basierend auf ionischen Tensiden gefunden haben [124].

Die Biegesteifigkeitskonstanten für das System mit *n*-Pentanol liegen im gleichen Bereich wie beim System mit Benzylalkohol und sind somit um den Faktor 2 bis 3 kleiner als die, die Wellert *et al.* für Zuckertensid basierte Mikroemulsionen aus NSE Experimenten erhalten hat [125]. Die lässt sich auf den selben Sachverhalt zurückführen wie im Abschnitt (siehe 4.2.2) zuvor ausführlich beschrieben.

4.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Für die dynamische Differenzkalorimetrie Messung wurden die zu untersuchenden Proben genauso vorbereitet wie für die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente. Die bikontinuierliche Mikroemulsion zeigt ein typisches Thermogramm einer sogenannten „super cooled liquid“ (siehe Abbildung 4.24 und 4.26). Die aus den dynamischen Differenzkalorimetrieexperimenten erhaltenen Thermogramme wurden wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, ausgewertet. Dabei wurde die Gefrieretemperatur T_G mittels des onset Punktes des Gefrierpeaks bestimmt. Die Schmelztemperatur T_S lässt sich aus dem Maximum des Schmelzpeaks ablesen.

SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | Benzylalkohol

Mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie wurde das System basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, D₂O und Benzylalkohol untersucht. Die vermessenen Proben sind die gleichen wie die Proben, welche mittels Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten untersucht wurden.

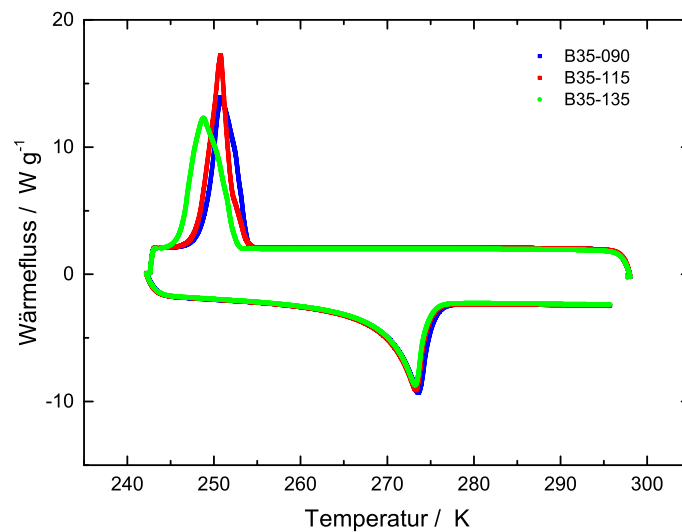


Abb. 4.24: DSC-Thermogramm der bikontinuierlichen bulk contrast Proben aus dem System SL55, Lanol99, Benzylalkohol und D₂O. Die Probe B35-090 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.35$ $\delta = 0.090$) ist in blau dargestellt, die rote Kurve zeigt die Ergebnisse der Probe B35-115 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.35$ $\delta = 0.115$) und in grün sind die Ergebnisse der Probe B35-135 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.35$ $\delta = 0.135$) aufgeführt. Die Messungen wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von 1 K min^{-1} durchgeführt.

Abbildung 4.25 und Tabelle 4.10 zeigen die aus den Thermogrammen erhaltenen Schmelz- (T_S) und Gefriertemperaturen (T_G). Aus den Thermogrammen ist deutlich erkennbar, dass sowohl die Schmelz- als auch die Gefriertemperaturen nicht von der Menge an verwendetem Cotensid beeinflusst werden.

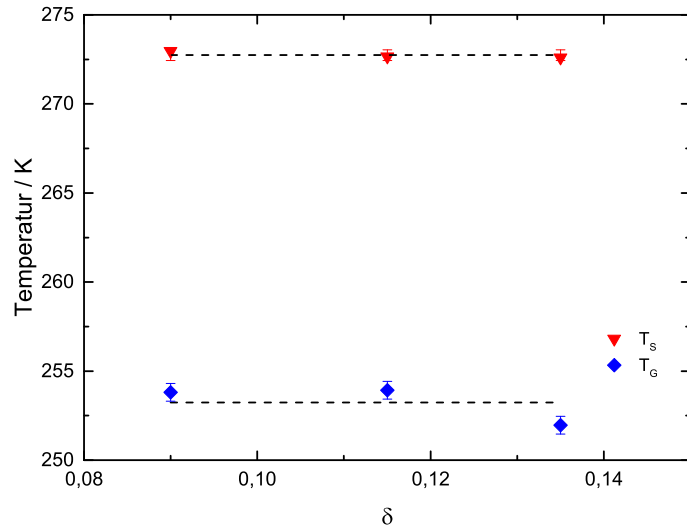


Abb. 4.25: Gefrier- (T_G) und Schmelztemperatur (T_S) in Abhängigkeit vom Cotensidgehalt mit konstantem Öl- zu D_2O Verhältnis ($\alpha = 0.5$) und konstantem Tensidgehalt ($\gamma = 0.35$) aus dem System SL55, Lanol99, Benzylalkohol und D_2O .

Tab. 4.10: Werte der Gefrier- (T_G) und Schmelztemperatur (T_S) des Systems SL55, Lanol99, Benzylalkohol und D_2O der drei bikontinuierlichen Proben.

Proben	α	γ	δ	T_G / K	T_S / K
B35-090	0,5	0,35	0,090	253,81	272,96
B35-115	0,5	0,35	0,115	253,92	272,66
B35-135	0,5	0,35	0,135	251,96	272,60

Die aus den dynamischen Differenzkalorimetrieexperimenten erhaltenen Thermogramme der untersuchten Proben (siehe Abbildung 4.24) zeigen den typischen Verlauf einer „super cooled liquid“. Typisch für eine „super cooled liquid“ ist, dass die Temperatur unter den eigentlichen Gefrierpunkt abgesenkt wird, ohne dass die Flüssigkeit erstarrt [128]. Aliotta und Maisano zeigten, dass das Wasser an der Grenzfläche stärker gepackt ist als das tetraedrische Netzwerk des Bulk Wassers, welches durch das Vorhandensein der Grenzfläche gestört wird. Die Grenzfläche

wirkt als eine Art Defekt [129].

Es besteht zwar kein Zusammenhang zwischen der Tensid- und Cotensidmenge und dem Grad der Unterkühlung aber es ist zu erkennen, dass die interne Struktur den Grad der Unterkühlung bestimmt. Die internen Strukturgrößen der beiden Proben B35-090 und B35-115 unterscheiden sich nicht wirklich stark. Bei diesen beiden Proben unterscheidet sich die Gefriertemperatur nur marginal. Die Korrelationslänge ξ_{TS} der Probe B35-135 ist um ca. 3 Å kleiner als die Korrelationslängen der anderen beiden Proben (siehe Tabellen B.2, B.3 und B.4) bei Raumtemperatur. Die Gefriertemperatur dieser Probe (B35-135) ist um ca. 2 K geringer (siehe Tabelle 4.10). Diesen Effekt, dass die interne Struktur einen Einfluss auf die Unterkühlung hat, konnte schon die Arbeitsgruppe um Spehr *et al.* zeigen. Spehr *et al.* haben in ihren früheren Ergebnissen gezeigt, dass die Tröpfchengröße von Sulfobernsteinsäure-bis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz (AOT) basierten Mizellen den Grad der Unterkühlung beeinflusst. Sie haben gezeigt, dass mit kleiner werdender Tröpfchengröße der Grad der Unterkühlung zunimmt [10]. Diesen Effekt konnte auch schon die Arbeitsgruppe um Munson *et al.* mittels Fluoreszenz Untersuchungen zeigen [130]. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Ergebnisse für das hier untersuchte System überein.

SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | *n*-Pentanol

Auch das System basierend auf den Komponenten SL55, Lanol99, D₂O und *n*-Pentanol wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Es wurden dieselben Proben untersucht, die bereits mit Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten charakterisiert wurden.

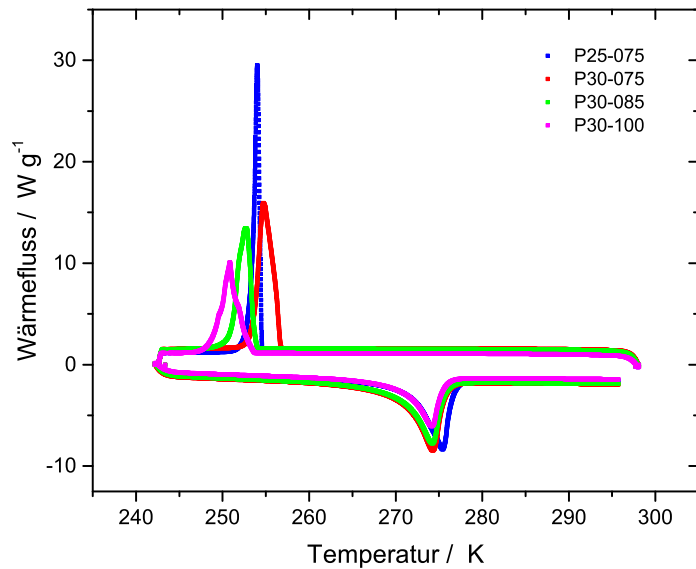


Abb. 4.26: DSC-Thermogramm der bikontinuierlichen bulk Kontrast Proben aus dem System SL55, Lanol99, *n*-Pentanol und D₂O. Die Probe P25-075 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.25$ $\delta = 0.075$) ist in blau dargestellt, die rote Kurve zeigt die Ergebnisse der Probe P30-075 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.30$ $\delta = 0.075$), in grün sind die Ergebnisse der Probe P30-080 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.30$ $\delta = 0.080$) aufgeführt und die pinken Daten zeigen die Ergebnisse der Probe P30-100 ($\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.30$ $\delta = 0.100$). Die Messungen wurden mit einer Heiz- und Kühlrate von 1 K min^{-1} durchgeführt.

Abbildung 4.27 und Tabelle 4.11 zeigen, die aus den Thermogrammen erhaltenen Schmelz- (T_S) und Gefriertemperaturen (T_G). Die Schmelz- und Gefriertemperaturen der bikontinuierlichen Proben, zeigen vergleichbar zum System zuvor, keine Abhängigkeit von der Menge des verwendeten Tensids und des Cotensids.

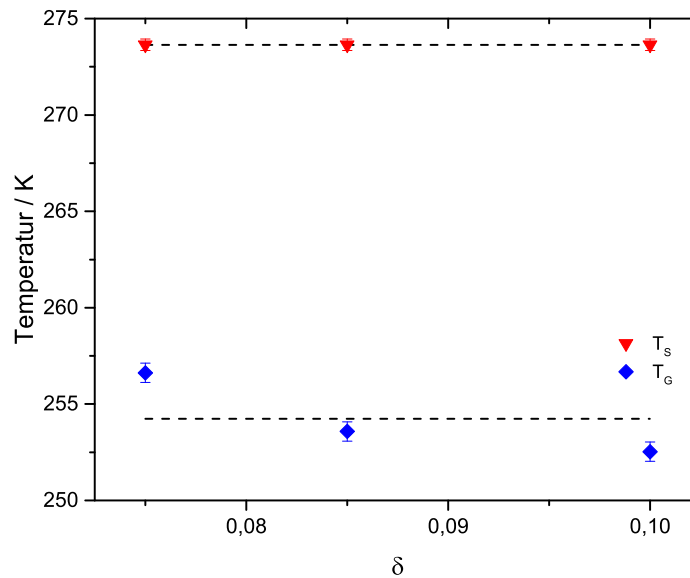


Abb. 4.27: Gefrier- (T_G) und Schmelztemperatur (T_S) in Abhängigkeit vom Cotensidgehalt mit konstantem Öl- zu D_2O Verhältnis ($\alpha = 0.5$) und konstantem Tensidgehalt ($\gamma = 0.30$) aus dem System SL55, Lanol99, n -Pentanol und D_2O .

Tab. 4.11: Werte der Gefrier- (T_G) und Schmelztemperatur (T_S) des Systems SL55, Lanol99, n -Pentanol und D_2O der vier bikontinuierlichen Proben.

Proben	α	γ	δ	T_G / K	T_S / K
P25-075	0,5	0,25	0,075	255,31	274,57
P30-075	0,5	0,30	0,075	256,62	273,65
P30-085	0,5	0,30	0,085	253,59	273,59
P30-100	0,5	0,30	0,100	252,53	273,64

Auch diese Thermogramme weisen die Charakteristika einer „super cooled liquid“ auf. Damit unterscheiden sich die Mikroemulsionen mit n -Pentanol und Benzylalkohol als Cotensid in ihren thermischen Eigenschaften (T_G und T_S), bestimmt durch DSC, kaum. Auch bei diesem System ist wie beim System mit Benzylalko-

hol kein Zusammenhang zwischen der Tensid- und Cotensidmenge und dem Grad der Unterkühlung zu erkennen. Der Zusammenhang zwischen der internen Struktur und dem Grad der Unterkühlung ist bei diesem System klarer zu erkennen. Ausgehend von der Probe P25-075 verringert sich die Korrelationslänge ξ_{TS} stetig über die Proben P30-075, P30-085 und P30-100 von 60,24 Å (P25-075) auf 52,39 Å (P30-100) (siehe Tabellen B.6, B.7, B.8 und B.9) bei Raumtemperatur. Mit abnehmender Korrelationslänge fällt auch die Gefriertemperatur von 255,31 K bei ξ_{TS} 60,24 Å auf 252,53 K bei ξ_{TS} 52,39 Å (siehe Tabelle 4.11). Diese Ergebnisse stehen ebenso wie die Ergebnisse beim System mit Benzylalkohol in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Spehr *et al.* für Sulfobernsteinsäurebis-(2-ethylhexylester)-Natriumsalz (AOT) basierten Mizellen [10]. Und werden durch die Fluoreszenz Untersuchungen von Munson *et al.* bestätigt [130].

4.3 Enzymkatalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen

Um Mikroemulsionen als Trägermedium für aktive Substanzen für die Dekontamination zu nutzen, ist es essentiell zu wissen, ob die zusätzlichen Komponenten einen Einfluss auf das Phasenverhalten und somit auf die Struktur der Mikroemulsion haben. Es ist wichtig für ein Dekontaminationssystem das seine Komponenten während der gesamten Nutzung stabil sind. In diesem Kapitel soll der Einfluss eines Puffersystems auf das Phasenverhalten von Mikroemulsionssystemen untersucht werden.

Danach sollen Enzyme hinzugefügt und enzymkatalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen mit Hilfe von UV/vis Messungen untersucht werden. Anhand von einem Enzymmodellsystem soll ein besseres Verständnis des enzymatischen Abbaus von hydrophoben Substraten in Mikroemulsionen erlangt werden.

4.3.1 C₉G₂ β |Cyclohexan |H₂O und Puffer |*n*-Pentanol

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss eines 0,1 M TRIS-HCl Puffers mit einem pH-Wert von 8,1 auf das Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₉G₂ β, Cyclohexan, *n*-Pentanol und der Puffer als Ersatz für H₂O untersucht werden. Desweiteren soll der enzymatische Umsatz von Acetophenon durch die Alkoholdehydrogenase ADH200 mittels UV/vis Messungen verfolgt werden. ADH200

benötigt für den Umsatz eines Moleküls Acetophenon zu 1-Phenylalkohol ein Molekül NADH. Die Oxidation von NADH zu NAD^+ kann mittels UV/vis Spektroskopie bei 340 nm nachvollzogen werden. Der Umsatz eines Moleküls NADH zu NAD^+ entspricht dem Umsatz eines Moleküls Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die Alkoholdehydrogenase ADH200 (siehe Abbildung 3.3). Anhand der so erhaltenen Kinetikdaten soll der Einfluss der internen Struktur der Mikroemulsion auf die Enzymkinetik der ADH200 untersucht werden.

4.3.1.1 Phasenverhalten

Für die Untersuchung des Phasenverhaltens wurden die Phasendiagramme des Systems wie in Abschnitt 3.1 beschrieben mit Wasser und mit Puffer aufgenommen. In Abbildung 4.28 sind die beiden Phasendiagramme für einen besseren Vergleich grafisch zusammengefasst.

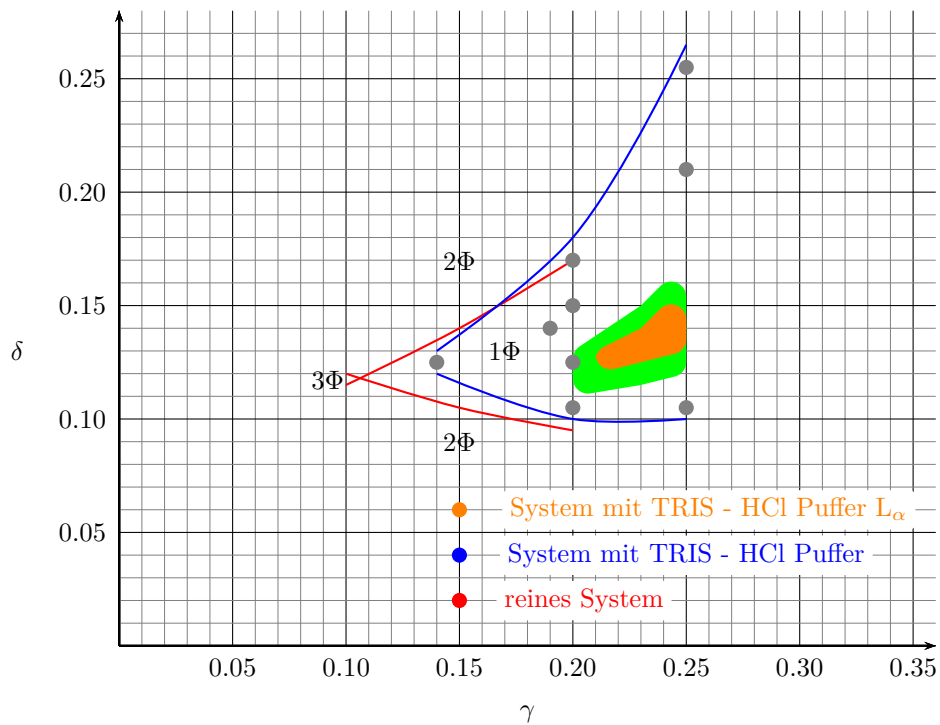


Abb. 4.28: Phasendiagramm des quaternären Systems $C_9G_2 \beta$, Cyclohexan, *n*-Pentanol und H_2O / 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1) in der typischen Kahlweit-Fisch Darstellung bei einem konstantem Öl- zu Wasserverhältnis ($\alpha = 0.5$). Zu sehen ist das dreiphasige Gebiet (3Φ), die Zwei-Phasen-Region ober- und unterhalb der Phasengrenzen (2Φ) und das einphasige Gebiet im Fischschwanz (1Φ). Die roten Linien zeigen die Grenzen des H_2O -Systems. In blau sind die Phasengrenzen des Systems mit 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1) dargestellt. Mit grün ist der Bereich gekennzeichnet in dem lamellare und bikontinuierliche Strukturen coexistieren. Dieser Bereich umschließt das lamellare Gebiet dieses Systems, welches mit orange gekennzeichnet ist. Die grauen Punkte zeigen die Lage der mittels Kleinwinkelstreuexperimenten und UV/vis Experimenten untersuchten Proben.

Abbildung 4.28 zeigt die beiden Phasendiagramme. Die roten Linien zeigen die Phasengrenzen des Systems ohne Puffer. Die blauen Linien zeigen die Phasengrenzen des Systems mit dem 0,1 M TRIS-HCl Puffer. Mit den orangen Linien ist der lamellare Bereich des Systems mit dem Puffer gekennzeichnet. Die beiden Systeme wurden bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ aufgenommen. Das System mit dem TRIS-HCl Puffer wurde nur in dem für die weiteren Experimente relevanten Bereich aufgenommen. Vergleicht man die Phasengrenzen beider Systeme ist zu erkennen, dass der X - Punkt zu höheren Tensidmengen verschoben wird, wenn anstelle von Wasser der TRIS-HCl Puffer verwendet wird. Neben der Verschiebung des Phasendiagramms zu höheren Tensidgehalten beim System mit Puffer ist auch zu erkennen, dass das einphasige Gebiet in diesem System bei höherem Tensidge-

halt breiter wird als beim System mit reinem Wasser.

Da der Puffer einen Einfluss auf das Phasenverhalten und somit auf die Phasengrenzen besitzt, resultiert aus dem Salzgehalt des Puffers. Die Ergebnisse von Komesvarakul *et al.* zeigen, dass die Salzkonzentration einen erheblichen Einfluss auf die Lage der Phasengrenzen von Mikroemulsionssystemen basierend auf Tensidmischungen bestehend aus AOT, Hexyl- β -D-glucosid und Sorbitanmonooleat (Span80) besitzt [131]. Lekkerkerker *et al.* konnten zeigen, dass die Salzkonzentration und die Menge an Cotensid einen Einfluss auf die Ausbildung der verschiedenen Phasen in Mikroemulsionssystemen basierend auf dem Tensid AOT besitzen [132]. Diese Ergebnisse passen sehr gut zu den Ergebnissen die für das Phasenverhalten des hier untersuchten Systems erhalten wurden.

4.3.1.2 Strukturuntersuchungen

Um den Einfluss der internen Struktur auf die Kinetik des Alkoholdehydrogenasesystems (ADH200) zu verdeutlichen, soll zuerst die interne Struktur des Mikroemulsionssystems bei verschiedenen Zusammensetzungen mittels Streuexperimenten untersucht werden. Dazu wurden neun Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Komponenten mittels Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten untersucht. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 4.12 in den ersten drei Spalten aufgeführt. Abbildung 4.29 zeigt eine Beispielstreu Kurve aus dem untersuchten System.

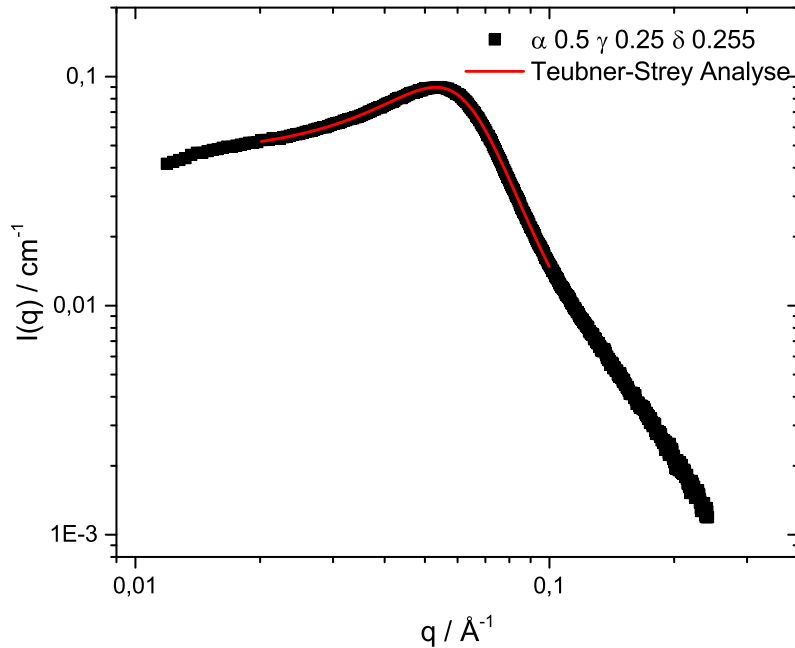


Abb. 4.29: Bulk Kontrast Röntgenkleinwinkelstreucurve für die Probe aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und n-Pentanol mit der Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$ und $\delta = 0.255$. Die durchgezogene rote Linie ist der Fit von $I_{TS}(q)$ für $q < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31).

Die aus den Experimenten erhaltenen Streukurven sind im Anhang in der Abbildung C.1 (a) und (b) grafisch dargestellt. Die Röntgenkleinwinkelstreu曲ven wurden wie im Abschnitt 3.5.2 ausgewertet. Der Verlauf der Kurven sowie die Ergebnisse der Teubner-Strey Auswertung zeigen, dass die untersuchten Proben eine bikontinuierliche Struktur mit verschiedenen internen Strukturgrößen aufweisen. Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse sind in Tabelle 4.12 zusammengefasst. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Korrelationslängen ξ_{TS} , die Domänengrößen d_{TS} und die Biegesteifigkeiten κ_{TS} mit steigendem Alkoholgehalt abnehmen.

Tab. 4.12: Korrelationslängen ξ_{TS} , Domänengrößen d_{TS} und die Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} welche aus den Fits der Kleinwinkelstreu Kurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierlichen Proben aus dem System $C_9G_2 \beta$, Cyclohexan, n -Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer.

α	γ	δ	$\xi_{TS} / \text{Å}$	$d_{TS} / \text{Å}$	$\kappa_{TS} / k_B T$
0,5	0,14	0,125	88,23	226,00	0,57
0,5	0,19	0,140	77,22	176,72	0,54
0,5	0,20	0,105	83,33	178,75	0,56
0,5	0,20	0,125	77,41	160,20	0,54
0,5	0,20	0,150	70,23	127,39	0,52
0,5	0,20	0,170	68,98	144,60	0,51
0,5	0,25	0,105	85,47	134,62	0,57
0,5	0,25	0,210	51,31	106,85	0,44
0,5	0,25	0,255	42,53	108,22	0,40

Zusätzlich wurde eine Probe aus diesem System untersucht, die sich strukturell von den bikontinuierlichen Proben deutlich unterscheidet. Die Probe besteht aus 5 % $C_9G_2 \beta$, 15 % 0,1 M TRIS-HCl, 80 % Cyclohexan und einem n -Pentanolgehalt $\delta = 0.20$. Die aus dem Streuexperiment erhaltene Streukurve in Abbildung 4.30 und im Anhang in Abbildung C.1c grafisch dargestellt.

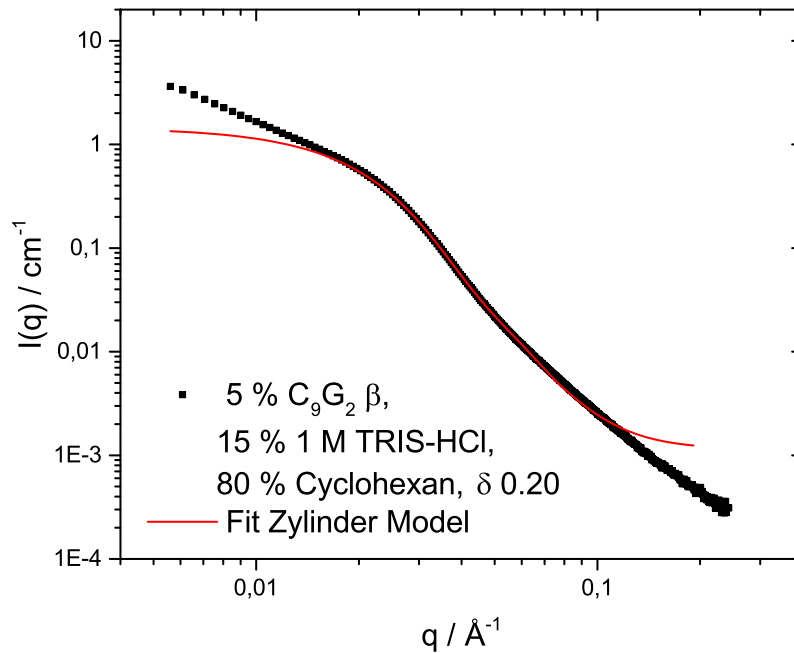


Abb. 4.30: Röntgenkleinwinkelstreuereue der ölkontinuierlichen Probe aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_9G_2 \beta$, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzungen: 5 % C_9G_2 , 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.20$. Die Streudaten dieser Probe wurden mittels eines Zylindermodells analysiert (siehe Gleichung 3.50), welches aber nur bedingt die Kurve beschreibt.

Aus dem Verlauf der Streukurve ist zu erkennen, dass diese Probe keine bikontinuierliche Struktur aufweist. Mit Hilfe eines Guinier-Plots konnte anhand der Anfangssteigung bei geringen q -Werten eine Struktur identifiziert werden. Die anfängliche Steigung im Guinier-Plot beträgt $-1,44$. Diese Steigung liegt im Bereich von zylindrischen Strukturen und Strukturen eines oblaten Ellipsoiden, siehe Tabelle 3.2. Die anfängliche Steigung wird höchstwahrscheinlich durch den Strukturfaktor beeinflusst. Die Streukurve wurde deshalb bezüglich oblater Ellipsoidstrukturen und Zylinderstrukturen analysiert. Da der Fit für oblate Ellipsoide die Streukurve viel schlechter beschrieben hat als der Fit für Zylinderstrukturen, ist davon auszugehen, dass die Probe eher zylindrisch strukturiert ist. Aufgrund des Einflusses des Strukturfaktors lässt sich die Streukurve im Bereich von kleinen q -Werten nicht anpassen, da ein Strukturfaktor für zylindrische Strukturen nicht bekannt

ist und somit bei der Analyse der Streukurven nicht berücksichtigt werden konnte. Daher wurde die Streukurve nur im Bereich höherer q -Werte wie im Abschnitt 3.5.4 beschrieben analysiert. In Tabelle 4.13 sind die Ergebnisse dieser Analyse zusammengefasst.

Tab. 4.13: Strukturgrößen für die ölkontinuierliche Probe (5% C₉G₂ β, 15% 0,1 M TRIS-HCl, 80% Cyclohexan, δ = 0.20), welche aus der Analyse der Kleinwinkelstreukurve mittels Zylindermodell erhalten wurde, aus dem System C₉G₂ β, Cyclohexan, *n*-Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer.

	σ	
Länge / Å	62,763	21,97
Radius / Å	21,43	7,71

4.3.1.3 Kinetikmessungen

Für die Untersuchung der Enzymkinetik wurden dieselben Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₉G₂ β, Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol, welche schon mit SAXS untersucht wurden, mittels UV/vis Messungen studiert. Die Probenpräparation sowie die UV/vis Messungen wurden wie in Abschnitt 3.3 durchgeführt. Abbildung 4.31 der Teil (a) zeigt beispielhaft die mittels UV/vis-Spektroskopie aufgenommene Kinetikkurve für die bikontinuierliche Mikroemulsionsprobe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$ und $\delta = 0.210$, in rot ist die Kurve ohne den Cofaktor NADH dargestellt und in schwarz ist die Messung ohne das Substrat Acetophenon gezeigt. Diese Daten wurden für die Normierungen der Kinetikdaten verwendet. (b) zeigt beispielhaft die aufgenommene UV/vis Kinetikkurve für die bikontinuierliche Mikroemulsionsprobe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$ und $\delta = 0.210$. Teil (c) dieser Abbildung zeigt die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD⁺ für die in Abbildung 4.31 (a) dargestellte Kinetikkurve.

Aus diesen Experimenten sollen die charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten für diese enzymkatalysierte Reaktion erhalten werden. Die Geschwindigkeitskonstante ist ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit in Proportion zu den Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, bestimmt.

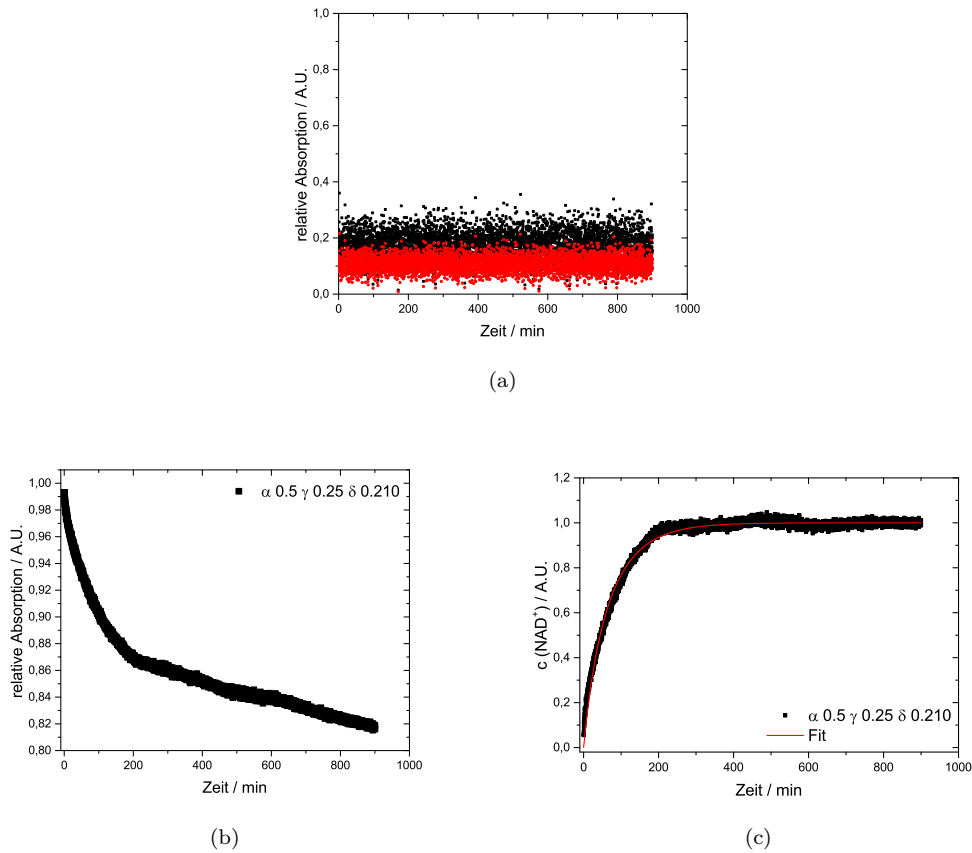


Abb. 4.31: Dargestellt ist ein Beispiel für die UV/vis Kinetikmessung der Umsetzung von Acetophenon ($c = 8,5 \text{ mM}$) zu 1-Phenylethanol durch die NADH ($c = 0,1324 \text{ mM}$) abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 ($c = 7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) aus dem System C_9G_2 β , $0,1 \text{ M TRIS-HCl}$, Cyclohexan und n -Pentanol. (a) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in rot ohne NADH (dem Cofaktor) und in schwarz ohne Acetophenon (dem Substrat) der bikontinuierlichen Probe mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,25$ und $\delta = 0,210$, welche zur Normierung verwendet wurden. (b) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in der bikontinuierlichen Probe mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,25$ und $\delta = 0,210$. (c) zeigt die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2) in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,25$ und $\delta = 0,210$.

Die gesamten erhaltenen UV/vis Kurven sind im Anhang im Abschnitt C.3.1 in der Abbildung C.3 grafisch dargestellt. Die UV/vis Daten wurden wie in Abschnitt 3.3.2 aufbereitet und mit dem Modell in den Gleichungen 3.13, 3.14 gefittet. Die Daten aus den UV/vis Experimenten wurden mit Daten einer UV/vis Messung ohne Substrat normiert. Die normierten Kurven sind im Anhang im Abschnitt C.3.1 in den Abbildungen C.4, C.5 und C.6 grafisch dargestellt. Die Ergebnisse der Fits sind in den Tabellen C.1, C.2, C.3, C.4, C.5, C.6, C.7, C.8, C.9 und C.10

zusammengefasst.

In den Tabellen 4.14 und 4.15 sind die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuungsexperimente sowie die Ergebnisse aus der Analyse der Kinetikdaten zusammengestellt.

Tab. 4.14: Strukturgrößen (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuungsexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (UV/vis Kinetikdaten) der untersuchten Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₉G₂ β , Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

$d_{TS} / \text{Å}$	Länge / Å	Radius / Å	$k_{m1} / \text{U cm}^{-3}$	$k_{m2} / \text{U cm}^{-3}$
106,85			1347	853,78
108,22			1970,2	481,50
127,39			3,03	9980,4
134,62			548,15	431,81
144,60			24,94	5315,7
160,20			4092	246,61
176,72			2,55	9155,3
178,75			267,44	962,51
226,00			3493,8	248,09
	62,763	21,43	504,81	1153,8

Tab. 4.15: Strukturgrößen (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (UV/vis Kinetikdaten) der untersuchten Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₉G₂ β , Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

$\xi_{TS} / \text{Å}$	Länge / Å	Radius / Å	$k_{m1} / \text{U cm}^{-3}$	$k_{m2} / \text{U cm}^{-3}$
42,53			1970,2	481,50
51,31			1347	853,78
68,98			24,94	5315,7
70,23			3,03	9980,4
77,22			2,55	9155,3
77,41			4092	246,61
83,33			267,44	962,51
85,47			548,15	431,81
88,23			3493,8	248,09
	62,763	21,43	504,81	1153,8

Aus den dargestellten Tabellen 4.14/4.15 ist zu erkennen, dass es keinen Zusammenhang zwischen den Strukturgrößen d_{TS} , ξ_{TS} und den Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (ermittelt durch die Reduktion von Acetophenon durch die Alkoholdehydrogenase ADH200) gibt. Der deutlich erkennbare Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} muss daher durch einen anderen Parameter als d_{TS} und ξ_{TS} beeinflusst werden.

Einen Einfluss auf die Kinetik der Enzymreaktion hat neben dem Tensidgehalt auch der Alkoholgehalt. In der Abbildung 4.32 sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Alkoholgehalts aufgetragen.

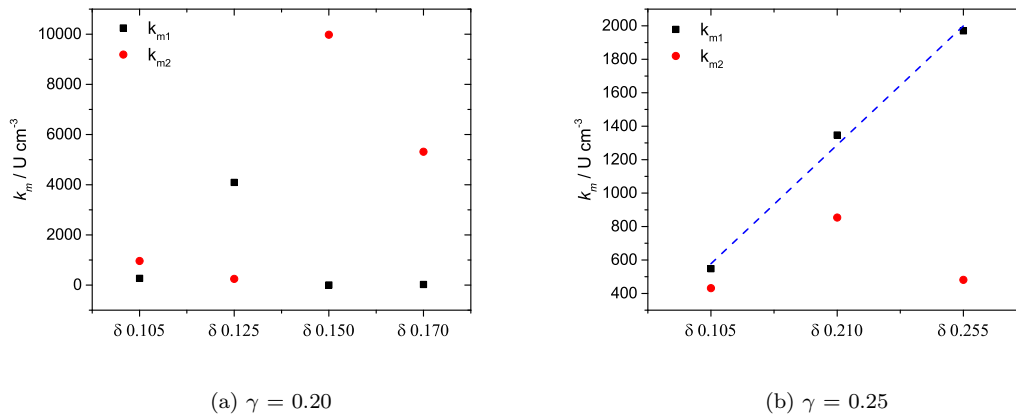


Abb. 4.32: Ergebnisse der Analyse der UV/vis Kinetikmessungen für die Umsetzungsreaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase (ADH200) in den bikontinuierlichen Proben aus dem System C₉G₂ β , Cyclohexan, 0,1M TRIS-HCl und *n*-Pentanol. (a) Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Cotensidgehalts bei konstantem Tensidgehalt $\gamma = 0.20$ und konstantem Öl- zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$ (b) Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Cotensidgehalts bei konstantem Tensidgehalt $\gamma = 0.25$ und konstantem Öl- zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$.

Aus der Abbildung 4.32 (a) ist zu entnehmen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} bei einem Tensidgehalt $\gamma = 0.20$, einem Öl zu Wasser Verhältnis von $\alpha = 0.5$ und variierendem Alkoholgehalt zwischen $\delta = 0.105$ und $\delta = 0.170$ relativ konstant ist. Nur bei einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.125$ unterscheidet sich die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} stark von den übrigen. Bei diesem Alkoholgehalt liegt k_{m1} bei 4092 U cm^{-3} . Bei den übrigen Alkoholgehalten schwankt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} zwischen 3 U cm^{-3} und 268 U cm^{-3} . Aus der Abbildung 4.32 (b) ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} bei einem Tensidgehalt $\gamma = 0.25$, einem Öl zu Wasser Verhältnis von $\alpha = 0.5$ und variierendem Alkoholgehalt zwischen $\delta = 0.105$ und $\delta = 0.255$ linear ansteigt.

Für die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} ist ein entgegengesetzter Zusammenhang zu erkennen. Bei einem Tensidgehalt $\gamma = 0.20$, einem Öl zu Wasser Verhältnis von $\alpha = 0.5$ und variierendem Alkoholgehalt zwischen $\delta = 0.105$ und $\delta = 0.170$ steigt k_{m2} mit zunehmendem Alkoholgehalt (siehe Abbildung 4.32 (a)). Aus der Abbildung 4.32 (b) geht hervor, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} bei einem Tensidgehalt $\gamma = 0.25$, einem Öl zu Wasser Verhältnis von $\alpha = 0.5$ und variierendem Alkoholgehalt zwischen $\delta = 0.105$ und $\delta = 0.255$ relativ konstant bleibt. Nur

bei einem Alkoholgehalt von $\delta = 0.210$ ist die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} etwas erhöht.

Aus den grafischen Auftragungen 4.32 (a) und (b) ist zu erkennen das die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} bei der Probe mit einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.20$ bei einem Alkoholgehalt von $\delta = 0.125$ am größten ist, und über dem Wert der Geschwindigkeitskonstante k_{m2} liegt. Das bedeutet, dass die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol schneller ist als die Rückreaktion. Bei diesem Tensidgehalt ist ein Alkoholgehalt von $\delta = 0.125$ am besten geeignet für die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol. Wenn der Alkoholgehalt verringert oder höher wird begünstigt dies die Rückreaktion von 1-Phenylethanol zu Acetophenon. Bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.25$ ist zu erkennen, dass mit steigendem Alkoholgehalt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} linear zunimmt. Das heißt die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol wird begünstigt wenn der Alkoholgehalt steigt. Die Rückreaktion von 1-Phenylethanol zu Acetophenon wird hingegen mit steigendem Alkoholgehalt gehindert. Bei dieser Probe ist deutlich zu erkennen, dass die Umsetzung von Acetophenon durch die Verkleinerung der Strukturgrößen der bikontinuierlichen Mikroemulsion begünstigt und die Rückreaktion gehindert wird.

4.3.2 C₁₁G₂ β | Cyclohexan | H₂O und Puffer | *n*-Pentanol

Auch für dieses Mikroemulsionssystem soll der Einfluss des 0,1 M TRIS-HCl Puffers mit einem pH-Wert von 8,1 auf das Phasenverhalten untersucht werden. Des Weiteren soll betrachtet werden, ob in diesem System die interne Struktur der Proben einen Einfluss auf die enzymkatalysierte Reaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die ADH200 hat.

4.3.2.1 Phasenverhalten

Der Einfluss des 0,1 M TRIS-HCl Puffers auf das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten C₁₁G₂ β , Cyclohexan, *n*-Pentanol und Puffer soll in diesem Abschnitt ebenso untersucht werden, analog zum Mikroemulsionssystem basierend auf dem Tensid C₉G₂ β . Für die Untersuchung des Phasenverhaltens wurden die Phasendiagramme des Systems wie in Abschnitt 3.1 beschrieben mit Wasser und mit Puffer aufgenommen. In Abbildung 4.33 sind die

beiden Phasendiagramme grafisch dargestellt.

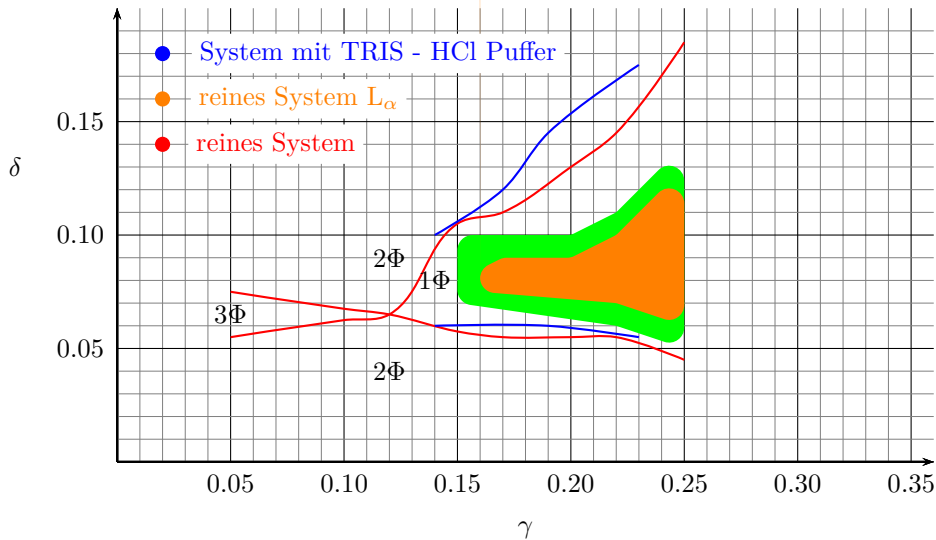


Abb. 4.33: Phasendiagramm des quaternären Systems $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, *n*-Pentanol und H_2O / 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1) in der typischen Kahlweit-Fisch Darstellung bei einem konstantem Öl- zu Wasserverhältnis ($\alpha = 0.5$). Zu sehen ist das dreiphasige Gebiet (3Φ), die Zwei-Phasen-Region ober- und unterhalb der Phasengrenzen (2Φ) und das einphasige Gebiet im Fischschwanz (1Φ). Die roten Linien zeigen die Grenzen des Systems $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, *n*-Pentanol und H_2O . In blau sind die Phasengrenzen des Systems $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, *n*-Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1) dargestellt. Mit grün ist der Bereich gekennzeichnet in dem lamellare und bikontinuierliche Strukturen coexistieren. Dieser Bereich umschließt das lamellare Gebiet dieses Systems, welches mit orange gekennzeichnet ist.

Abbildung 4.33 zeigt die beiden Phasendiagramme, wobei die roten Linien die Phasengrenzen des Systems ohne Puffer und die blauen Linien die Phasengrenzen des Systems mit dem 0,1 M TRIS-HCl Puffer zeigen. Mit den orangen Linien ist der lamellare Bereich des Systems mit dem Puffer gekennzeichnet. Die beiden Systeme sind bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ aufgenommen. Das System mit dem TRIS-HCl Puffer wurde nur in dem für die weiteren Experimente relevanten Bereich aufgenommen. Vergleicht man die Phasengrenzen beider Systeme ist zu erkennen, dass der X - Punkt zu geringeren Tensidmengen verschoben wird, wenn anstelle von Wasser der TRIS-HCl Puffer als Wasserphase verwendet wird. Dies steht im Gegensatz zum Effekt des Puffers wie er im Mikroemulsionssystem mit dem $C_9G_2 \beta$ beobachtet wurde (siehe Abbildung 4.28). Neben der Verschiebung des Phasendiagramms zu geringeren Tensidgehalten beim System mit Puffer ist auch zu erkennen, dass das einphasige Gebiet in diesem System bei höheren Tensidgehalt breiter wird als beim System mit reinem Wasser.

Ebenso wie beim System mit dem Tensid $C_9G_2 \beta$ wird auch das Phasenverhalten des Systems basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, n -Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer durch den Salzgehalt des Puffers beeinflusst [131, 132].

4.3.2.2 Strukturuntersuchungen

Der Einfluss der internen Struktur auf die Kinetik des Alkoholdehydrogenasesystems (ADH200) soll auch beim Mikroemulsionssystem mit $C_{11}G_2 \beta$ untersucht werden. Um die interne Struktur dieses Systems aufzuklären, wurden 8 Proben mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Komponenten mittels Röntgenkleinwinkelstreuxperimenten untersucht. Die Zusammensetzung der Proben ist in Tabelle 4.16 in den ersten 3 Spalten aufgeführt. Die aus den Experimenten erhaltenen Streukurven sind im Anhang in der Abbildung C.2 grafisch dargestellt. Beispielhaft ist in Abbildung 4.34 die Kleinwinkelstreukurve für die bikontinuierliche Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$ und $\delta = 0.071$ gezeigt.

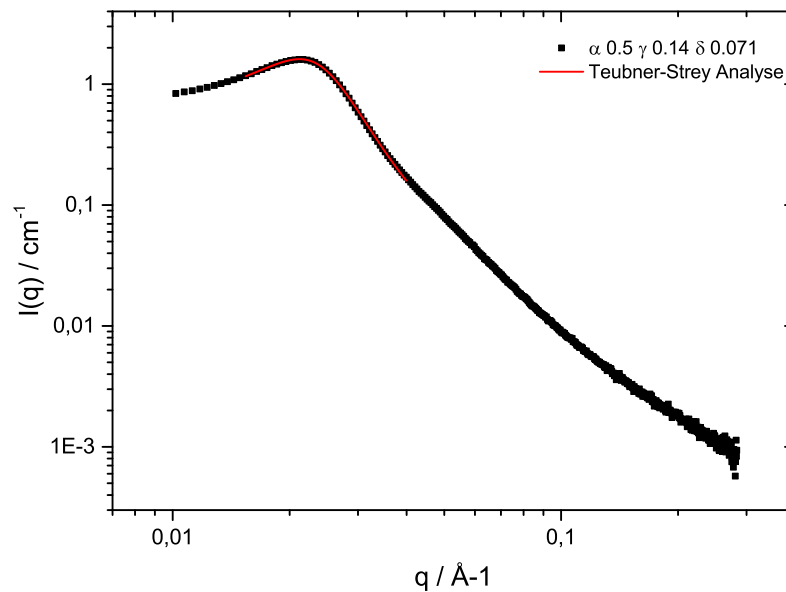


Abb. 4.34: Bulk Kontrast Röntgenkleinwinkelstreukurve für die Probe aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, 0,1M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und n -Pentanol mit der Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$ und $\delta = 0.071$. Die durchgezogene rote Linie ist der Fit von $I_{TS}(q)$ für $q < 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31).

Die RöntgenkleinwinkelstreuKurven wurden wie im Abschnitt 3.5.2 ausgewertet. Der Verlauf der Kurven sowie die Ergebnisse der Teubner-Strey Auswertung zeigen, dass die untersuchten Proben eine bikontinuierliche Struktur mit verschiedenen internen Strukturgrößen aufweisen. Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse sind in Tabelle 4.16 zusammengefasst. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, dass die Korrelationslängen ξ_{TS} , die Domänengrößen d_{TS} und die Biegesteifigkeiten κ_{TS} mit steigendem Alkoholgehalt abnehmen.

Tab. 4.16: Korrelationslängen ξ_{TS} , Domänengrößen d_{TS} und die Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} , welche aus den Fits der KleinwinkelstreuKurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierlichen Proben aus dem System $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, n -Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer.

α	γ	δ	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	$\kappa_{TS} / k_B T$
0,5	0,14	0,071	131,86	279,91	0,79
0,5	0,19	0,065	139,56	195,39	0,80
0,5	0,19	0,135	84,64	153,93	0,68
0,5	0,19	0,140	86,65	157,13	0,69
0,5	0,23	0,060	214,54	174,15	0,90
0,5	0,23	0,071	141,66	154,13	0,80
0,5	0,23	0,165	70,45	118,55	0,64
0,5	0,23	0,170	72,33	122,20	0,64

Zudem wurden zwei Proben aus diesem System untersucht, die sich von ihrer Struktur her von den bikontinuierlichen Proben deutlich unterscheiden. Die eine Probe besteht aus 2% $C_{11}G_2 \beta$, 3% 0,1 M TRIS-HCl, 95% Cyclohexan und einem n -Pentanolgehalt von $\delta = 0.13$ und die andere Probe setzt sich zusammen aus 5% $C_{11}G_2 \beta$, 15% 0,1 M TRIS-HCl, 80% Cyclohexan und einem n -Pentanolgehalt von $\delta = 0.12$. Im Anhang sind die aus den Streuexperimenten erhaltenen StreuKurven in Abbildung C.2 (c) und (d) grafisch dargestellt. Als Beispiel ist in Abbildung 4.35 die StreuKurve mit 2% $C_{11}G_2 \beta$ gezeigt.

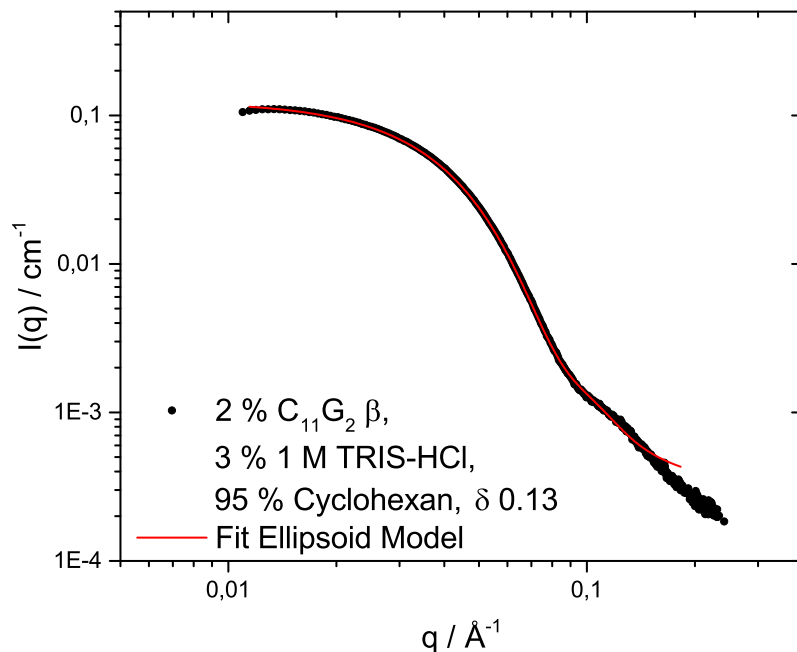


Abb. 4.35: Röntgenkleinwinkelstreuereue der ölkontinuierlichen Probe aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_9G_2 \beta$, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung: 2 % $C_{11}G_2 \beta$, 3 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95 % Cyclohexan, $\delta = 0.13$. Die Streudaten dieser Probe wurden mittels eines ellipsoidalen Modells analysiert.

Aus dem Verlauf der Streukurven ist zu erkennen, dass diese Proben keine bicontinuierliche Struktur aufweisen. Mit Hilfe eines Guinier-Plots konnten anhand der Anfangssteigungen die Strukturen der Proben abgeschätzt werden. Die anfängliche Steigung, erhalten aus dem Guinier-Plot, beträgt $-0,62$ für die Probe mit 2 % $C_{11}G_2 \beta$, 3 % 0,1 M TRIS-HCl, 95 % Cyclohexan und einem *n*-Pentanolgehalt von $\delta = 0.13$. Aus dieser Steigung lässt sich eine elliptische Struktur erkennen, siehe Tabelle 3.2. Da ellipsoidale Strukturen eher selten sind und normalerweise zylindrische oder kugelförmige Strukturen bei diesen Zusammensetzungen erwartet werden, wurde diese Streukurve mit verschiedenen Modellen analysiert. Die Analyse zeigte, dass der Fit für ellipsoidale Strukturen besser passt als die Fits für zylindrische oder kugelförmige Strukturen. A. Möller *et al.* haben bei mizellaren Systemen basierend auf $C_8G_1 \beta$, $C_{10}G_2 \beta$ und $C_{12}G_2 \beta$ gezeigt, dass sich unter bestimmten Bedingungen ellipsoidale Strukturen ausbilden können [133, 134].

Die Strukturgrößen, welche von A. Möller *et al.* für die ellipsoidalen Strukturen gefunden wurden, stimmen gut mit den Strukturgrößen der hier verwendeten Mikroemulsion überein.

Die Steigung aus dem Guinier-Plot für die Probe mit 5 % C₁₁G₂ β, 15 % 0,1 M TRIS-HCl, 80 % Cyclohexan und einem *n*-Pentanolgehalt von $\delta = 0.12$, beträgt -0,92, welche auf eine zylindrische Struktur vermuten lässt (siehe Tabelle 3.2). Da auch oblate Elipsoidstrukturen nicht ausgeschlossen werden können, wurde die Streukurve bezüglich Zylinderstrukturen und oblater Elipsoidstrukturen analysiert. Da der Fit für oblate Elipsoide die Streukurve viel schlechter beschrieben hat als der Fit für Zylinderstrukturen, ist davon auszugehen, dass die Probe zylindrisch strukturiert ist. Die anfänglichen Steigungen der Streukurven der zwei Proben werden höchstwahrscheinlich durch deren Strukturfaktor beeinflusst. Aufgrund dieses Einflusses der Strukturfaktoren lassen sich die Streukurven im Bereich von kleinen *q*-Werten nicht fitten, da ein Strukturfaktor für zylindrische Strukturen sowie für elliptische Strukturen nicht bekannt ist und somit bei der Analyse der Streukurven nicht berücksichtigt werden konnte. Daher wurden die Streukurven nur im Bereich höherer *q*-Werte wie in den Abschnitten 3.5.4 und 3.5.5 beschrieben analysiert. In den Tabellen 4.17 und 4.18 sind die Ergebnisse der Analysen zusammengefasst.

Tab. 4.17: Strukturgrößen für die ölkontinuierliche Probe (2 % C₁₁G₂ β, 3 % 0,1 M TRIS-HCl, 95 % Cyclohexan, $\delta = 0.13$), welche aus der Analyse der Kleinwinkelstreukurve mittels Ellipsoidmodell erhalten wurde, aus dem System C₁₁G₂ β, Cyclohexan, *n*-Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer.

	σ	
Halbachse a / Å	30,96	0,2012
Halbachse b / Å	52,48	0,5834

Tab. 4.18: Strukturgrößen für die ölkontinuierliche Probe (5 % C₁₁G₂ β , 15 % 0,1 M TRIS-HCl, 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.12$), welche aus der Analyse der Kleinwinkelstreuereue mittels Zylindermodell erhalten wurde, aus dem System C₁₁G₂ β , Cyclohexan, *n*-Pentanol und 0,1 M TRIS-HCl Puffer.

	σ	
Länge / Å	59,846	18,55
Radius / Å	23,94	7,66

4.3.2.3 Kinetikmessungen

Wie auch schon bei dem System zuvor wurden hier Untersuchung der Enzymkinetik mittels UV/vis, mit denselben Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₁₁G₂ β , Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol, welche schon mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten auf ihre Struktur untersucht wurden, durchgeführt. Die aus diesen Experimenten erhaltenen UV/vis Kurven sind im Anhang in Abschnitt C.3.2 in der Abbildung C.7 grafisch dargestellt. Die Auswertung dieser Kurven wurde wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben durchgeführt. Die normierten Kurven sind im Anhang in Abschnitt C.3.2 in den Abbildungen C.8, C.9 und C.10 grafisch dargestellt. Abbildung 4.36 (a) zeigt beispielhaft die aufgenommene UV/vis Kinetikkurve für die bikontinuierliche Mikroemulsionsprobe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$ und $\delta = 0.065$. Teil (b) dieser Abbildung zeigt die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD⁺ für die in Abbildung 4.36 (a) dargestellte Kinetikkurve.

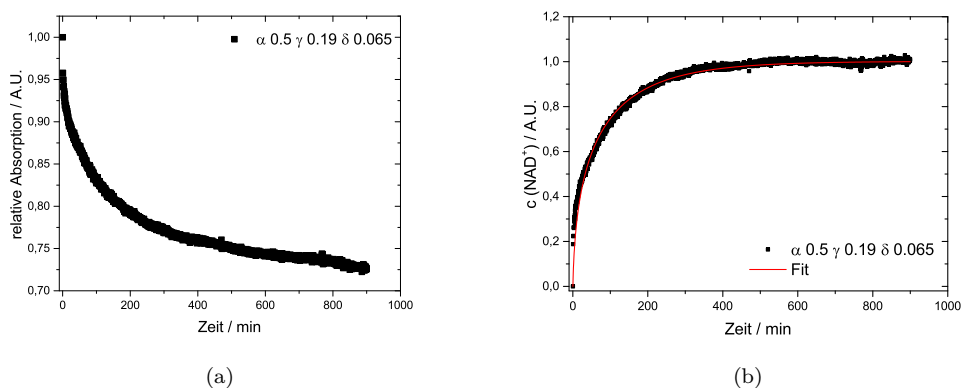


Abb. 4.36: Dargestellt ist ein Beispiel für die UV/vis Kinetikmessung der Umsetzung von Acetophenon ($c = 8,5 \text{ mM}$) zu 1-Phenylethanol durch die NADH ($c = 0,1324 \text{ mM}$) abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 ($c = 7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) aus dem System C_{11}G_2 β , $0,1 \text{ M}$ TRIS-HCl, Cyclohexan und n -Pentanol. (a) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in der bikontinuierlichen Probe mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$ und $\delta = 0.065$. (b) zeigt die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2) in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$ und $\delta = 0.065$.

Die Ergebnisse der Auswertung sind im Anhang im Abschnitt C.3.2 in den Tabellen C.11, C.12, C.13, C.14, C.15, C.16, C.17, C.18, C.19 und C.20 zusammengefasst.

In den Tabellen 4.19, 4.20, 4.21 und 4.22 sind die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente sowie die Ergebnisse aus der Analyse der Kinetikdaten zusammengestellt.

Tab. 4.19: Domänengrößen d_{TS} (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (erhalten aus der Analyse der mittels UV/vis Spektroskopie aufgenommenen Kinetikdaten) der untersuchten bikontinuierlichen Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

$d_{TS} / \text{Å}$	$k_{m1} / \text{U cm}^{-3}$	$k_{m2} / \text{U cm}^{-3}$
118,55	2,77	4582,5
122,20	4924,3	18,60
153,93	2085,1	3718,1
154,13	9,15	14692
157,13	909,95	5291,9
174,15	754,80	470,12
193,68	1314,5	2647,4
195,39	2588,7	5,0725
279,91	841,53	602,26

Tab. 4.20: Korrelationslängen ξ_{TS} (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (erhalten aus der Analyse der mittels UV/vis Spektroskopie aufgenommenen Kinetikdaten) der untersuchten bikontinuierlichen Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

$\xi_{TS} / \text{Å}$	$k_{m1} / \text{U cm}^{-1}$	$k_{m2} / \text{U cm}^{-3}$
70,45	2,77	4582,5
72,33	4924,3	18,60
84,64	2085,1	3718,1
86,65	909,95	5291,9
131,86	841,53	602,26
137,31	1314,5	2647,4
139,56	2588,7	5,0725
141,66	9,15	14692
214,54	754,80	470,12

Tab. 4.21: Strukturgrößen (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (erhalten aus der Analyse der mittels UV/vis Spektroskopie aufgenommenen Kinetikdaten) der untersuchten ölkontinuierlichen Probe (2% $C_{11}G_2 \beta$, 3% 0,1 M TRIS-HCl, 95% Cyclohexan, $\delta = 0.13$) aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

Halbachse a / Å	Halbachse b / Å	$k_{m1} / \text{U cm}^{-3}$	$k_{m2} / \text{U cm}^{-3}$
30,96	52,48	2,03 E+3	4,02

Tab. 4.22: Strukturgrößen (erhalten aus der Analyse der Röntgenkleinwinkelstreuexperimente) und die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} (erhalten aus der Analyse der mittels UV/vis Spektroskopie aufgenommenen Kinetikdaten) der untersuchten ölkontinuierlichen Probe (5 % C₁₁G₂ β , 15 % 0,1 M TRIS-HCl, 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.12$) aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten C₁₁G₂ β , Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl und *n*-Pentanol.

Radius / Å	Länge / Å	k_{m1} / U cm ⁻³	k_{m2} / U cm ⁻³
23,94	59,846	2,40 E+3	10,43

Aus den oben gezeigten Tabellen ist zu erkennen, dass es keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Strukturgrößen d_{TS} , ξ_{TS} , den Radien und den Längen und den Kinetikdaten k_{m1} und k_{m2} gibt. Daher ist zu überlegen, ob die Geschwindigkeitskonstanten aus den kinetischen Messungen durch etwas anderes beeinflusst werden, da sie sich deutlich voneinander unterscheiden. Zum einen kann die Kinetik der Enzymreaktion durch den Tensidgehalt und zum anderen durch den Alkoholgehalt beeinflusst werden. In der Abbildung 4.37 sind die Kinetikdaten für dieses System in Abhängigkeit des Tensidgehalts γ und des Alkoholgehalts δ grafisch dargestellt.

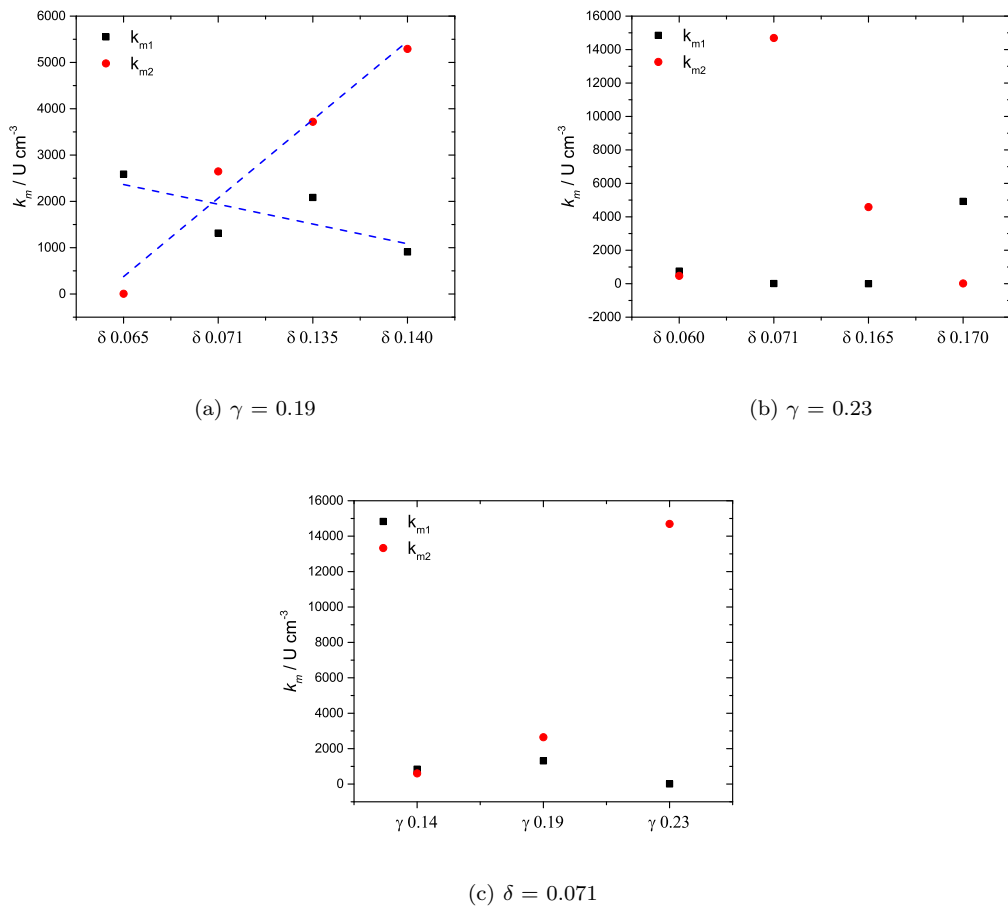


Abb. 4.37: Ergebnisse der Analyse der UV/vis Kinetikmessungen für die Umsetzungsreaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase (ADH200) in den bikontinuierlichen Proben aus dem System $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, 0,1M TRIS-HCl und *n*-Pentanol. (a) Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Cotensidgehalts bei konstantem Tensidgehalt $\gamma = 0.19$ und konstantem Öl- zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$ (b) k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Cotensidgehalts δ bei konstantem Tensidgehalt $\gamma = 0.23$ und konstantem Öl- zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$ (c) k_{m1} und k_{m2} in Abhängigkeit des Tensidgehalts γ bei konstantem Cotensidgehalt $\delta = 0.071$ und konstantem Öl- zu Wasserverhältnis $\alpha = 0.5$.

In Abbildung 4.37 (a) ist zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} mit steigendem Cotensidgehalt im Bereich von $\delta = 0.065$ bis $\delta = 0.140$ leicht fällt. Bei gleichem Öl zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ aber einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.23$ bleibt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} in einem Cotensidbereich von $\delta = 0.060$ bis $\delta = 0.165$ relativ konstant. Steigt jedoch der Cotensidgehalt weiter auf $\delta = 0.170$, steigt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} auf 4924 U cm^{-3} (siehe

Abbildung 4.37 (b)). Für die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} sind die Tendenzen im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante k_{m1} in umgekehrter Richtung zu beobachten. Aus Abbildung 4.37 (a) lässt sich schließen, dass k_{m2} mit steigendem Cotensidgehalt bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.19$ und einem Öl zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ linear zunimmt. Bei einem höheren Tensidgehalt (von $\gamma = 0.23$) und gleichem Öl zu Wasserverhältnis sinkt dagegen die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} von 14692 U cm^{-3} auf $18,6 \text{ U cm}^{-3}$. Nur die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} beim $\delta = 0.060$ passt nicht in diesen Trend. Sie liegt mit 470 U cm^{-3} unterhalb der Werte von k_{m2} bei den Cotensidgehalten $\delta = 0.071$ und $\delta = 0.165$ (siehe Abbildung 4.37 (b)).

In der Abbildung 4.37 (c) sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} gegen den Tensidgehalt bei einem festen Cotensidgehalt von $\delta = 0.071$ und einem fest Öl zu Wasserverhältnis ($\alpha = 0.5$) aufgetragen. Der Tensidgehalt variiert von $\gamma = 0.14$ bis $\gamma = 0.23$. Die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} bleibt in diesem Tensidbereich im Rahmen des Fehlers konstant, dagegen steigt die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} von 602 U cm^{-3} bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.14$ auf 14692 U cm^{-3} bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.23$.

Bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.19$ fällt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} mit steigendem Alkoholgehalt. Das bedeutet, dass die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch Erhöhung des Alkoholgehalts gehindert wird. Die Rückreaktion hingegen wird mit der Zunahme gefördert. Bei geringem Alkoholgehalt von $\delta = 0.065$ ist die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} größer als k_{m2} . Daher wird der Umsatz von Acetophenon zu 1-Phenylethanol bei geringem Alkoholgehalt begünstigt. Bei einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.23$ nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} erst bei hohem Alkoholgehalt zu. Vorher wird die Rückreaktion begünstigt. Betrachtet man die Veränderung der Geschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit des Tensidgehalts, ist zu erkennen, dass bei einem konstantem Alkoholgehalt ($\delta = 0.071$) die Umsetzung von Acetophenon nur geringfügig beeinflusst wird. Die Rückreaktion hingegen wird mit steigendem Tensidgehalt gefördert.

4.3.3 Vergleich der Kinetikerggebnisse mit Ergebnissen aus der Literatur

Betrachtet man die Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für die Systeme mit den Tensiden $\text{C}_9\text{G}_2 \beta$ (siehe Tabellen C.1, C.2, C.3, C.4, C.5, C.6,

C.7, C.8, C.9 und C.10) und $C_{11}G_2 \beta$ (siehe Tabellen C.11, C.12, C.13, C.14, C.15, C.16, C.17, C.18, C.19 und C.20) und die dazugehörigen Biegesteifigkeitskonstanten κ_{TS} der untersuchten Proben (siehe Tabellen 4.12 und 4.16) ist kein Zusammenhang zwischen der Biegesteifigkeit der internen Grenzschicht aus Tensid- und Cotensidmolekülen und der gefundenen Kinetik der enzymkatalysierten Reaktion zu erkennen.

In der Literatur sind nur wenige Ergebnisse zur Umsetzung von Acetophenon zu 1 - Phenylethanol durch die Alkoholdehydrogenase ADH200 in Mikroemulsionssystemen veröffentlicht. Die Arbeiten von Samama *et al.* [135], Lee *et al.* [136] und Orlich *et al.* [137, 138] zeigen, dass die Alkoholdehydrogenase in verschiedenen Mikroemulsionssystemen stabil und aktiv ist.

Vergleicht man die Michaelis-Menten-Konstanten für diese Umsetzung in den zwei untersuchten Mikroemulsionssystemen mit den Ergebnissen die Findrik *et al.* für diese Umsetzung in einem „Batch-Reaktor“ gefunden hat [139], ist zu erkennen, dass sie sich stark unterscheiden. Die Michaelis-Menten-Konstanten $K_m^{Acetophenon}$, $K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$, K_m^{NADH} und $K_m^{NAD^+}$ die Findrik *et al.* aus ihren Experimenten erhalten haben sind um ein Vielfaches geringer als die, die hier aus den Kinetikmessungen in den in dieser Arbeit untersuchten Mikroemulsionssystemen erhalten wurden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Affinität des Enzyms zum Substrat in den hier untersuchten Mikroemulsionssystemen geringer ist als in den Experimenten von Findrik *et al.* in einem „Batch-Reaktor“. Dies resultiert aus den Komponenten die die Mikroemulsion bilden. Es ist aus der Literatur bekannt, dass Tenside die Aktivität von Enzymen beeinflussen.

Ein weiterer Vergleich der hier erhaltenen Kinetikparameter mit Kinetikparameter für diese Umsetzung in anderen Systemen erweist sich als schwierig, da die Umsetzung von Acetophenon zu 1 - Phenylethanol durch ADH noch nicht so stark untersucht ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einfluss der Tensidstruktur von Zuckertensiden auf das Phasenverhalten und die interne Struktur von Mikroemulsionen stand im Fokus meiner Studien. Das Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis der Kinetik von enzymatisch katalysierten Reaktionen in Mikroemulsionssystemen zu leisten.

Einfluss der Tensidstruktur auf das Phasenverhalten

Der Einfluss der Struktur von Zuckertensiden auf das Phasenverhalten wurde anhand des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Cyclohexan, H₂O, *n*-Pentanol und verschiedenen Zuckertenside untersucht. Dabei wurde sowohl der Einfluß der Kopfgruppe als auch der Einfluß der Alkylkettenlänge auf das Phasenverhalten studiert.

Um den Einfluss der Zuckertensidstruktur auf das Phasenverhalten zu untersuchen wurden im ersten Schritt die Phasendiagramme für die jeweiligen Zuckertenside aufgenommen. Bei den Glucopyranosiden variiert die Alkylkettenlänge von 6 bis 12 Kohlenstoffatome. Bei den Glucopyranosiden ist sehr gut zu erkennen, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge die Lage des X - Punktes zuerst zu höheren Tensidmengen γ verschoben wird. Ab einer Alkylkettenlänge von 7 Kohlenstoffatomen verschiebt sich die Lage der X - Punkte nicht nur zu höheren Tensidgehalten γ sondern auch zu steigenden Cotensidgehalten δ bis zu einer Alkylkettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen. Wird die Alkylkettenlänge auf 12 Kohlenstoffatome erweitert, verschiebt sich die Lage des X - Punktes wieder zu einem geringeren Tensidgehalt γ , aber der Cotensidgehalt steigt weiter. Betrachtet man die Lage der X - Punkte so liegen sie auf einer umgekippten Parabel (siehe Abbildung 4.2). Bei den Maltosiden ist ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Alkylkettenlänge und der Lage der X - Punkte zu erkennen. Mit zunehmender Alkylkettenlänge von

9 zu 12 Kohlenstoffatomen, verschiebt sich die Lage des X - Punktes zu höheren Tensidgehalten γ und geringeren Cotensidgehalten δ . Ab 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette ändert sich die Lage des X - Punktes zu höheren Tensidgehalten γ , aber auch zu höheren Cotensidgehalten δ . Betrachtet man die Position der X - Punkte der untersuchten Systeme, liegen diese mit steigender Alkylkettenlänge auf einer nach oben geöffneten Parabel (siehe Abbildung 4.3).

Neben der Länge der Alkylkette wurde der Einfluss der Kopfgruppe auf das Phasenverhalten untersucht. Dazu wurden die Phasendiagramme des Basismikroemulsionssystems bestehend aus den Komponenten Cyclohexan, H₂O und *n*-Pentanol, zum einen mit den Tensiden C₁₀G₁ β und C₁₀G₂ β und zum anderen mit den Tensiden C₁₂G₁ β und C₁₂G₂ β aufgenommen. Die Tensidpaare besitzen jeweils die gleiche Alkylkettenlänge (10 Kohlenstoffatome bzw. 12 Kohlenstoffatome) unterscheiden sich jedoch in der Anzahl der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe mit entweder einer oder zwei Glucoseeinheiten. Bei den Systemen ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Anzahl der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe die Lage der X - Punkte zu geringeren Tensidgehalten γ , aber zu höheren Cotensidgehalten δ verschoben wird (siehe Abbildungen 4.6 und 4.7).

Beim Zuckertensid mit 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und einer Glucoseeinheit in der Kopfgruppe wurde der Einfluss der glucosidischen Bindung auf das Phasenverhalten untersucht. Dabei wurden die Phasendiagramme beider Systeme studiert. Ein Einfluss der α oder β glucosidischen Bindung auf das Phasenverhalten konnte nicht beobachtet werden (siehe Abbildung 4.5).

Im zweiten Schritt sollte neben dem Phasenverhalten die interne Struktur mittels Streuexperimenten bestimmt werden. Dazu wurden Proben im jeweiligen System nahe dem X - Punkt im einphasigen Gebiet untersucht. Diese Experimente sollten einen Aufschluss darüber geben, ob die Alkylkettenlänge und die Kopfgruppe einen Einfluss auf die internen Strukturgrößen haben.

Die Ergebnisse der Streuexperimente zeigen für die Glucopyranoside, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge die Korrelationslänge ξ_{TS} größer wird (siehe Abbildung 4.8 (b)). Die Zunahme der Domänengröße d_{TS} mit steigender Alkylkettenlänge ist nicht so signifikant (siehe Abbildung 4.8 (a)), wie die Beziehung der Korrelationslänge zur Alkylkettenlänge. Für die Biegesteifigkeit κ_{TS} zeigen die Ergebnisse, dass mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome (von 6 Kohlenstoff-

fatomen bis 8 Kohlenstoffatomen) in der Alkylkette die Werte der Biegesteifigkeit steigen. Nach dem Erreichen des Maximums der Biegesteifigkeit κ_{TS} bei 8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette sinkt die Biegesteifigkeit wieder, wenn die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette weiter erhöht wird (siehe Abbildung 4.9 (a)). Für die renormierte Biegesteifigkeit κ ist zu erkennen, dass sie mit steigender Alkylkettenlänge zunimmt (siehe Abbildung 4.9 (b)).

Die Ergebnisse der Streuexperimente für die Mikroemulsionssysteme basierend auf den Maltosiden unterscheiden sich von denen der Glucopyranoside. Die Domänengröße d_{TS} steigt, wenn die Alkylkette von 9 auf 10 Kohlenstoffatomen anwächst. Wird die Alkylkette um ein weiteres Kohlenstoffatom auf 11 verlängert, fällt die Domänengröße wieder ab. Steigt die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette weiter, nimmt die Domänengröße wieder zu (siehe Abbildung 4.12 (a)). Dieser Zusammenhang kann auf den „odd-even“ welcher bei Alkanen beobachtet wurde zurück geführt werden. Dieser Effekt besagt, dass sich Alkane je nachdem, ob das Molekül eine gerade oder eine ungerade Anzahl von C-Atomen besitzt in einem unterschiedlichen Winkel im Bezug auf die Schichtebene anordnen. Dieser Effekt wurde auch schon bei anderen Zuckertensiden beobachtet [140]. Das die Domänengröße zunimmt, wenn die Alkylkettenlänge von einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen auf eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen steigt liegt daran, dass sich die Tensidmoleküle mit geraden und ungeraden Kettenlängen aufgrund der Störung der Wasserstoffbindungslängen in den Kopfgruppen unterschiedlich packen. Bei den Ergebnissen der Korrelationslänge ξ_{TS} ist zu erkennen, dass mit steigender Alkylkettenlänge die Korrelationslänge zunimmt, bis sie ein Maximum bei einer Alkylkettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen erreicht hat. Bei einer weiteren Verlängerung der Alkylkette nimmt die Korrelationslänge wieder ab. Die Ergebnisse der Biegesteifigkeit κ_{TS} zeigen einen ähnlichen Verlauf wie er bei den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Glucopyranosiden beobachtet wurde. Mit steigender Alkylkettenlänge nimmt die Biegesteifigkeit zu bis sie ein Maximum bei einer Alkylkettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen erreicht hat. Steigt die Alkylkettenlänge weiter, nimmt die Biegesteifigkeit wieder ab. Bei der renormierten Biegesteifigkeit κ sind keine Ähnlichkeiten zu erkennen. Sie nimmt mit steigender Alkylkettenlänge zu bis zu einer Kettenlänge von 12 Kohlenstoffatomen. Der Wert der renormierten Biegesteifigkeit bei 14 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette fällt aber ab. Der Wert liegt im Bereich der renormierten Biegesteifigkeit bei einer Al-

kylkettenlänge von 9 Kohlenstoffatomen (siehe Abbildung 4.12 (b)).

Vergleicht man die Ergebnisse der Systeme mit gleicher Alkylkettenlänge aber unterschiedlicher Anzahl der Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe wird ersichtlich, dass die Domänengröße, die Korrelationslänge und die Biegesteifigkeit bei den Systemen mit zwei Glucoseeinheiten in der Kopfgruppe größer sind als die Strukturgrößen der Systeme mit einer Glucoseeinheit in der Kopfgruppe (siehe Abbildungen 4.15 und 4.16).

Einfluss der Temperatur auf die interne Struktur

Das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten SL55 ($C_{12/14} G_{1.3}$), Lanol99 und Benzylalkohol wurde in der Anwesenheit von H_2O und D_2O untersucht. Die Lage der X - Punkte verschiebt sich von $\gamma = 0.2625$ und $\delta = 0.1325$ zu $\gamma = 0.2600$ und $\delta = 0.1125$ wenn H_2O durch D_2O ersetzt wird. Die Menge an Tensid γ ist nahezu dieselbe. Allerdings verschiebt sich die Menge an Cotensid zu geringeren Werten. Dieser Effekt wurde auch schon bei C_iE_j Tensiden beobachtet, wo durch Ersetzen des Wassers durch D_2O der Tuningparameter für die Krümmung zu geringeren Werten verschoben wird. Um die Strukturstabilität des Mikroemulsionssystems in einem Temperaturbereich von 261 K bis 343 K zu untersuchen, wurden Neutronenkleinwinkelstreuexperimente an diesem System durchgeführt. Diese Experimente zeigen, dass die internen Strukturen des Mikroemulsionssystems im untersuchten Temperaturbereich stabil sind.

Die Ergebnisse aus den Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten verdeutlichen auch, dass die Korrelationslängen ξ_{TS} aller untersuchten Proben mit steigender Temperatur kleiner werden. Im Gegensatz dazu steigen die Domänengrößen d_{TS} bei zunehmender Temperatur. Die Änderungen der beiden internen Strukturgrößen ξ_{TS} und d liegen in einem Bereich von 10 \AA . Dabei ändert sich die Korrelationsgröße ξ_{TS} um 20 % und die Domänengröße um 8 %.

Die Betrachtungen der Biegesteifigkeitskonstante κ_{TS} und der renormierten Biegesteifigkeitskonstante κ zeigen, dass mit steigender Temperatur beide Biegesteifigkeitskonstanten abnehmen. Betrachtet man die Ergebnisse der Biegesteifigkeit κ_{TS} in Abhängigkeit der Temperatur genauer (siehe Abbildung 4.21 (a)), ist zu erkennen, dass bei geringen Temperaturen κ_{TS} konstant ist, mit steigender Temperatur die Werte für die Biegesteifigkeitskonstante fallen bis sie in einem Plateau auslaufen. Die Auswertungen für die renormierte Biegesteifigkeit κ (siehe Abbil-

dung 4.21 (b)) zeigen, dass sie mit zunehmenden Temperaturen steigt, bis sie ein Maximum in einem Temperaturbereich von 283 K bis 293 K erreicht. Steigt die Temperatur weiter sinken die Werte für die renormierte Biegesteifigkeit κ wieder. Die durchgeführten Neutronenkleinwinkelstreuexperimente zeigen, dass die internen Strukturgrößen im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K stabil und somit unabhängig von der Temperatur sind.

Der gleiche Einfluß auf das Phasenverhalten, welcher durch das Ersetzen von H_2O durch D_2O auftritt, konnte beim Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten SL55 ($\text{C}_{12/14}$ $\text{G}_{1.3}$), Lanol99 und *n*-Pentanol beobachtet werden. Auch bei diesem System verschiebt sich der X - Punkt beim Ersetzen von Wasser durch D_2O von $\gamma = 0.23$ und $\delta = 0.0875$ zu geringeren Cotensidgehalten und nahezu gleichen Tensidgehalten von $\gamma = 0.2225$ und $\delta = 0.0825$. Die Neutronenkleinwinkelstreuexperimente im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K zeigen auch bei diesem System, dass die Domänengröße d_{TS} mit steigender Temperatur zunimmt (siehe Abbildung 4.22 (a)), wie es auch beim System mit Benzylalkohol beobachtet wurde. Auch der Trend der Korrelationslängen ξ_{TS} ist wie beim System zuvor zu beobachten. Mit steigender Temperatur sinken die Werte der Korrelationslängen ξ_{TS} (siehe Abbildung 4.22 (b)). Die Änderung der Domänengrößen d_{TS} liegen in diesem Temperaturbereich bei 9,5 %, für die Korrelationslängen ξ_{TS} beträgt die Änderung 14,5 %.

Die Ergebnisse für die Biegesteifigkeitskonstante κ_{TS} und die renormierte Biegesteifigkeitskonstante κ zeigen denselben Trend wie beim System mit dem Cotensid Benzylalkohol. κ_{TS} fällt mit steigender Temperatur (siehe Abbildung 4.23 (a)) und κ steigt ebenfalls mit steigender Temperatur bis die Werte ein Maximum bei der Temperatur 293 K erreicht haben. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur fallen die Werte für die renormierte Biegesteifigkeit κ wieder (siehe Abbildung 4.23 (b)). Auch bei dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten SL55 ($\text{C}_{12/14}$ $\text{G}_{1.3}$), Lanol99, D_2O und *n*-Pentanol verdeutlichen die durchgeführten Streuexperimente, dass die interne Struktur im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K stabil und somit unabhängig von der Temperatur sind.

Die Ergebnisse der DSC Messungen zeigen, dass die untersuchten Proben der beiden Systeme die Eigenschaften einer „super-cooled liquid“ besitzen (siehe Ab-

bildungen 4.24 und 4.26).

Es konnte dargestellt werden, dass die interne Struktur im Temperaturbereich von 261 K bis 343 K stabil ist. Es stellt sich noch die Frage, wie sich die Dynamik der Tensidgrenzschicht in diesem Temperaturbereich verhält? Um die Dynamik der Grenzfläche zu untersuchen sollten Lichtstreuexperimente und Neutronenspinnechoexperimente in diesem Temperaturbereich mit den untersuchten Proben durchgeführt werden.

Ezymatisch katalysierte Reaktionen in Mikroemulsionen

Um ein besseres Verständnis von enzymkatalysierten Reaktionen, von nicht grenzflächen aktiven Enzymen, in Mikroemulsionen zu bekommen, wurde die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase (ADH200) in Zuckertensid basierten Mikroemulsionen betrachtet. Dazu wurde der Einfluss der internen Struktur auf die Enzymkinetik untersucht. Als erster Schritt wurde der Einfluss des 0,1 M TRIS-HCl Puffers (pH 8,1) auf das Phasenverhalten der Mikroemulsionssysteme basierend auf den Komponenten Cyclohexan, *n*-Pentanol, Puffer und den beiden Zuckertensiden $C_9G_2 \beta$ und $C_{11}G_2 \beta$ untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Phasendiagramme beider Systeme einmal mit und einmal ohne Puffer aufgenommen. Für beide Systeme ist zu erkennen, dass sich die Phasengrenzen des einphasigen Bereiches zu höheren Cotensidgehalten verschieben (siehe Abbildungen 4.28 und 4.33).

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten wurden die Strukturgrößen verschiedener Proben aus dem einphasigen Bereich beider Systeme mit Puffer als Wasserphase untersucht. Die Streukurven der Proben aus dem einphasigen Bereich zeigen einen typischen Verlauf, welcher auf bikontinuierliche Strukturen schließen lässt. Die Streukurven wurden mit Hilfe der Teubner-Strey Analyse ausgewertet. Die Ergebnisse sowie die Zusammensetzungen der Proben sind in den Tabellen 4.12 und 4.16 aufgeführt. Neben den bikontinuierlichen Proben wurden auch Proben aus dem ölkontinuierlichen Bereich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Diese Proben wurden mit einem Zylinder- oder Ellipsoidenmodell ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in den Tabellen 4.13, 4.17 und 4.18 zusammengefasst.

Die Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige ADH200 wurde in den zuvor untersuchten Proben mittels UV/vis Spektroskopie studiert. Die Auswertung dieser Kinetikdaten ist in dem Kapitel 3.3.2 beschrieben. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind im Anhang in den beiden Kapiteln C.3.1 und C.3.2 zusammengefasst.

Setzt man die Ergebnisse der Kinetikmessungen mit den aus den Streuexperimenten erhaltenen Strukturgrößen in Relation, so konnte kein Zusammenhang zwischen den Strukturgrößen und der Enzymkinetik beobachtet werden (siehe Tabellen 4.14, 4.15, 4.19, 4.20, 4.21 und 4.22). Setzt man die Kinetikdaten aber in Relation zu den Zusammensetzungen der Proben, wird ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} abhängig vom Cotensidgehalt δ und vom Tensidgehalt γ sind. Beim Mikroemulsionssystem basierend auf dem Zuckertensid C₉G₂ β kann bei konstantem Tensidgehalt von $\gamma = 0.20$ beobachtet werden, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} mit steigendem Cotensidgehalt im Bereich von $\delta = 0.105$ bis $\delta = 0.170$ konstant bleibt. Eine Ausnahme bildet dabei die Probe mit einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.125$. Bei dieser Probe ist der Wert für k_{m1} signifikant erhöht. Der Verlauf der Geschwindigkeitskonstante k_{m2} lässt erkennen, dass mit steigendem Cotensidgehalt k_{m2} bis zu einem $\delta = 0.150$ zunimmt. Ab diesem Cotensidgehalt fällt der Wert für k_{m2} wieder ab. Bei einem konstantem Tensidgehalt von $\gamma = 0.25$ nimmt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} mit steigendem Cotensidgehalt im Bereich von $\delta = 0.105$ bis $\delta = 0.255$ zu. k_{m2} steigt, im Bereich von $\delta = 0.105$ bis $\delta = 0.210$ an. Ab diesem Maximum fällt die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} ab, wenn der Cotensidgehalt weiter steigt (siehe Abbildung 4.32).

Beim Mikroemulsionssystem basierend auf dem Zuckertensid C₁₁G₂ β ist der Zusammenhang ähnlich wie beim System basierend auf dem Zuckertensid C₉G₂ β . Bei einem konstanten Tensidgehalt $\gamma = 0.19$ fällt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} in einem Cotensidbereich von $\delta = 0.065$ bis $\delta = 0.140$ ab, und die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} steigt in diesem Bereich mit zunehmendem Cotensidgehalt (siehe Abbildung 4.37 (a)). Bei einem konstantem Tensidgehalt $\gamma = 0.23$ ist der Verlauf der Geschwindigkeitskonstanten nicht gleich dem Verlauf wie beim konstantem Tensidgehalt von $\gamma = 0.19$. Beim Tensidgehalt von $\gamma = 0.23$ bleibt die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} in einem Cotensidbereich von $\delta = 0.060$ bis $\delta = 0.165$ relativ konstant. Wird der Cotensidgehalt weiter erhöht auf $\delta = 0.170$ steigt k_{m1} an. Die

Geschwindigkeitskonstante k_{m2} steigt mit zunehmendem Cotensidgehalt in einem Bereich von $\delta = 0.060$ bis $\delta = 0.071$ an. Ab dem Cotensidgehalt von $\delta = 0.071$ fällt der Wert der Geschwindigkeitskonstante k_{m2} bis zu einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.170$ wieder stark ab (siehe Abbildung 4.37 (b)). Wird der Cotensidgehalt konstant gehalten, ist es möglich den Einfluss des Tensidgehalts auf die Enzymkinetik zu beobachten. Bei einem konstanten Cotensidgehalt von $\delta = 0.071$ wurde der Tensidgehalt von $\gamma = 0.14$ bis $\gamma = 0.23$ variiert. Die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} bleibt in diesem Bereich relativ konstant, k_{m2} steigt jedoch mit zunehmendem Tensidgehalt an (siehe Abbildung 4.37 (c)).

Die enzymkatalysierte Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol wurde in den beiden Mikroemulsionssystemen basierend auf den Zuckertensiden $C_9G_2 \beta$ und $C_{11}G_2 \beta$ bei Proben mit gleicher Zusammensetzung untersucht. Dabei war zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} beim System basierend auf dem Tensid $C_9G_2 \beta$ etwas geringer ist als beim System basierend auf dem Tensid $C_{11}G_2 \beta$. Für die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} war es umgekehrt. Beim System mit $C_9G_2 \beta$ liegt der Wert für k_{m2} höher als beim System mit $C_{11}G_2 \beta$ (siehe Abbildung C.11 (a)).

Vergleicht man die Kinetikdaten der ölkontinuierlichen Proben mit den bikontinuierlichen Proben mit ähnlichen Cotensidgehalt ist im System mit $C_9G_2 \beta$ zu erkennen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} größer ist als die Geschwindigkeitskonstante k_{m2} bei der bikontinuierlichen Probe. Dies ändert sich gegensätzlich bei der ölkontinuierlichen Probe um ($k_{m2} > k_{m1}$; siehe Abbildung C.11 (b)). Die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} verhalten sich bei den bikontinuierlichen und ölkontinuierlichen Proben im Mikroemulsionssystem basierend auf dem Tensid $C_{11}G_2 \beta$ genau umgekehrt zum System mit $C_9G_2 \beta$. Bei der bikontinuierlichen Probe ist $k_{m2} > k_{m1}$ und bei der ölkontinuierlichen Probe ist $k_{m1} > k_{m2}$ (siehe Abbildung C.11 (c)). Auffällig ist, dass der Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_{m1} in beiden Proben gleich groß ist.

Da der Einfluss des Tensidgehalts und des Cotensidgehalts auf die Enzymkinetik so groß ist, konnte nicht geklärt werden, ob die Struktur der Mikroemulsion einen Einfluss auf die Enzymkinetik hat. Untersucht man die enzymkatalysierte Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die ADH200 in einem Mikroemulsionssystem basierend auf einem C_iE_j Tensid ist es möglich die Enzymreaktion

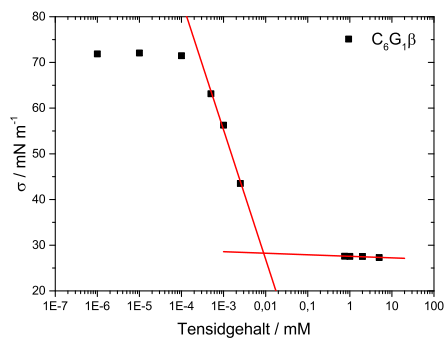
bei konstantem Tensidgehalt und ohne Cotensid bei variierenden Strukturgrößen zu studieren, da bei Mikroemulsionen basierend auf C_iE_j die Struktur durch die Temperatur verändert werden kann. Diese Experimente sind schon in Planung.

Anhang

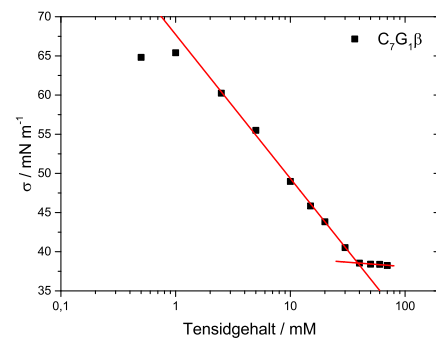
A Einfluss der Tensidstruktur auf die interne Struktur der Mikroemulsion

A.1 Messung der Oberflächenspannung

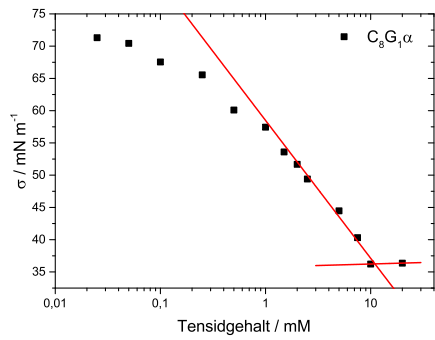
Für die Auswertung, der aus den Kleinwinkelstreuexperimenten erhaltenen Streukurven, werden strukturelle Informationen über die, in den Mikroemulsionssystemen enthaltenen Tenside, benötigt, wie der Kopfgruppenplatzbedarf und der Israelachvili-Parameter (siehe Abschnitt 3.2 und 3.5.2). Im folgenden Abschnitt sind die Oberflächenspannungskurven der verwendeten Tenside grafisch dargestellt und die daraus resultierenden Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst.



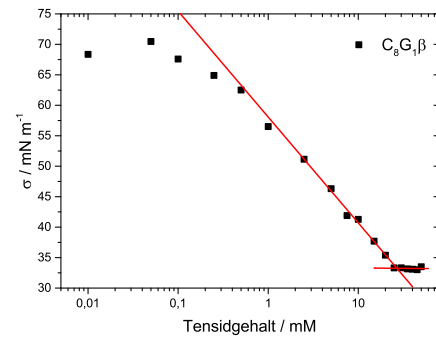
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. A.1: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Tensidkonzentration für *n*-Hexyl- β -D-glucopyranosid ($C_6G_1 \beta$ (a)), *n*-Heptyl- β -D-glucopyranosid ($C_7G_1 \beta$ (b)), *n*-Octyl- α -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \alpha$ (c)) und *n*-Octyl- β -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \beta$ (d)).

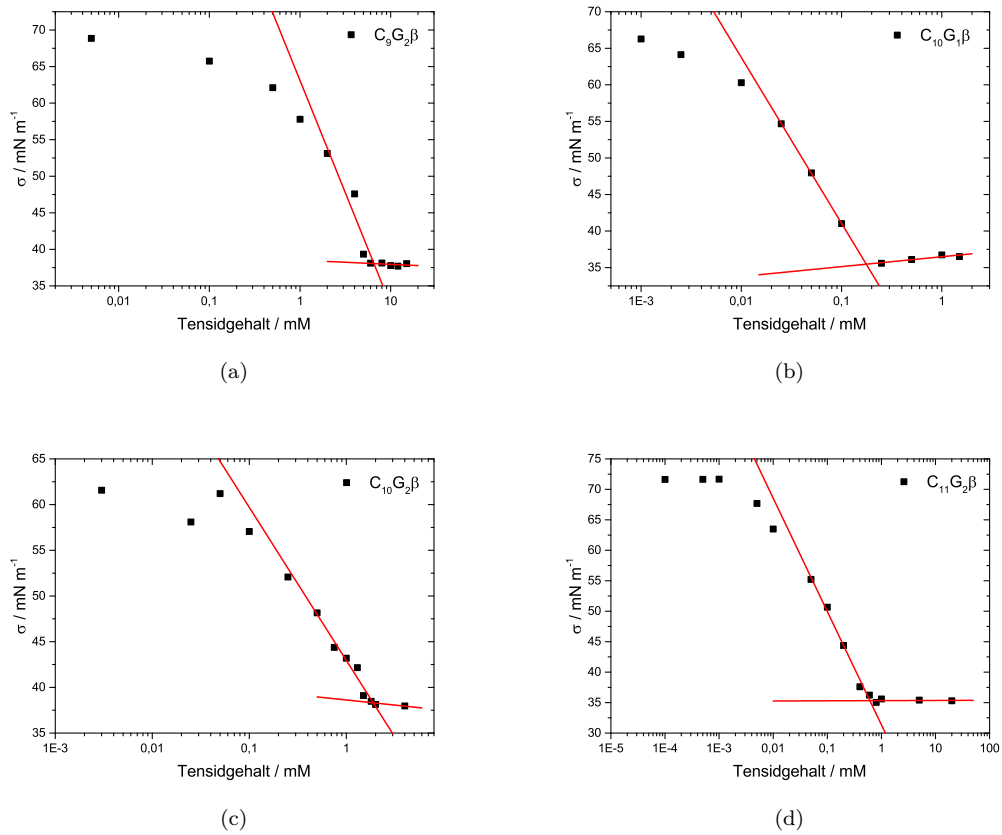


Abb. A.2: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Tensidkonzentration für *n*-Nonyl- β -D-maltosid ($C_9G_2\beta$ (a)), *n*-Decyl- β -D-glucopyranosid ($C_{10}G_1\beta$ (b)), *n*-Decyl- β -D-maltosid ($C_{10}G_2\beta$ (c)) und *n*-Undecyl- β -D-maltosid ($C_{11}G_2\beta$ (d)).

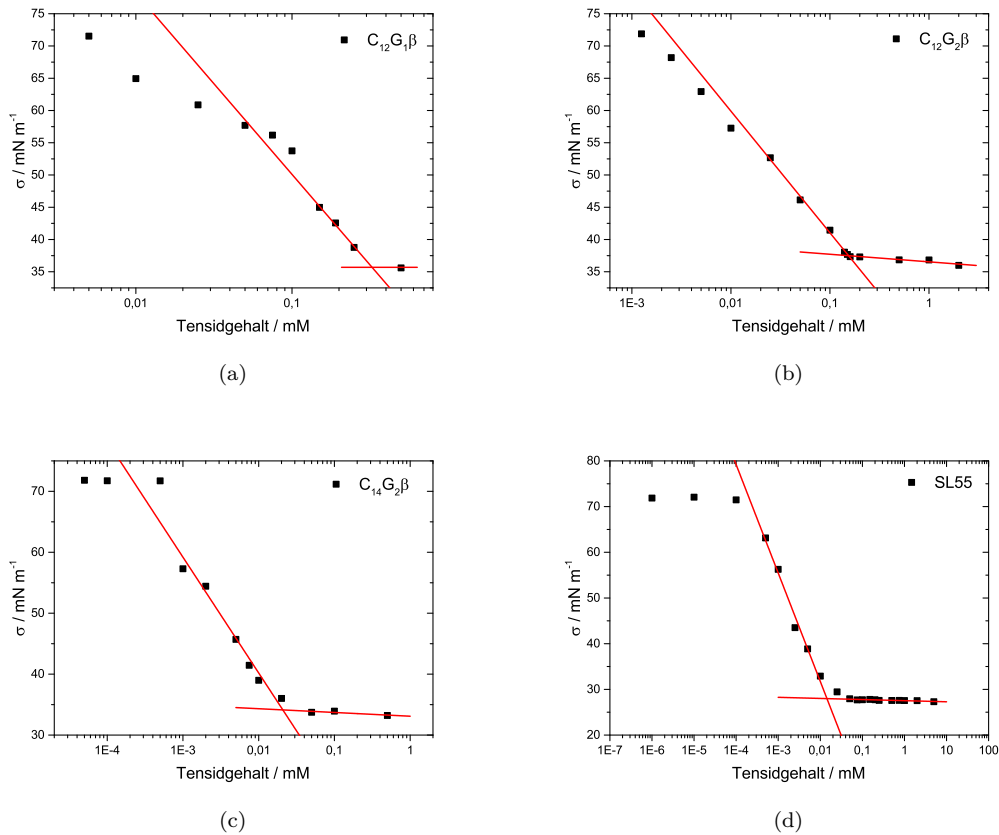


Abb. A.3: Auftragung der Oberflächenspannung σ gegen die Tensidkonzentration für *n*-Dodecyl- β -D-glucopyranosid ($C_{12}G_1\beta$ (a)), *n*-Dodecyl- β -D-maltosid ($C_{12}G_2\beta$ (b)), *n*-Tetradecyl- β -D-maltosid ($C_{14}G_2\beta$ (c)) und $C_{12/14}G_{1.3}$ (SL55 (d)).

Die kritische Mizellbildungskonzentrationen der einzelnen Tenside sind in der Literatur bekannt und können unter anderem auf der Homepage von Sigma-Aldrich nachgelesen werden. Die in dieser Arbeit ermittelten kritischen Mizellbildungskonzentrationen der einzelnen Tenside stimmen gut mit den Werten aus der Literatur überein.

A.2 Phasendiagramme Glucopyranosiden

Um den Einfluss der Kettenlänge der Glucopyranoside auf das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Cyclohexan, *n*-Pentanol, H_2O und verschiedenen reinen Zuckertensiden zu untersuchen, wurden die Pha-

sendiagramme der einzelnen Systeme aufgenommen und im folgenden Abschnitt aufgeführt. In allen Fällen wurde jeweils nur die Region des X - Punktes untersucht, da nur die Bestimmung dieses Punktes sowie die Lage des bikontinuierlich einphasigen Bereichs von Interesse waren.

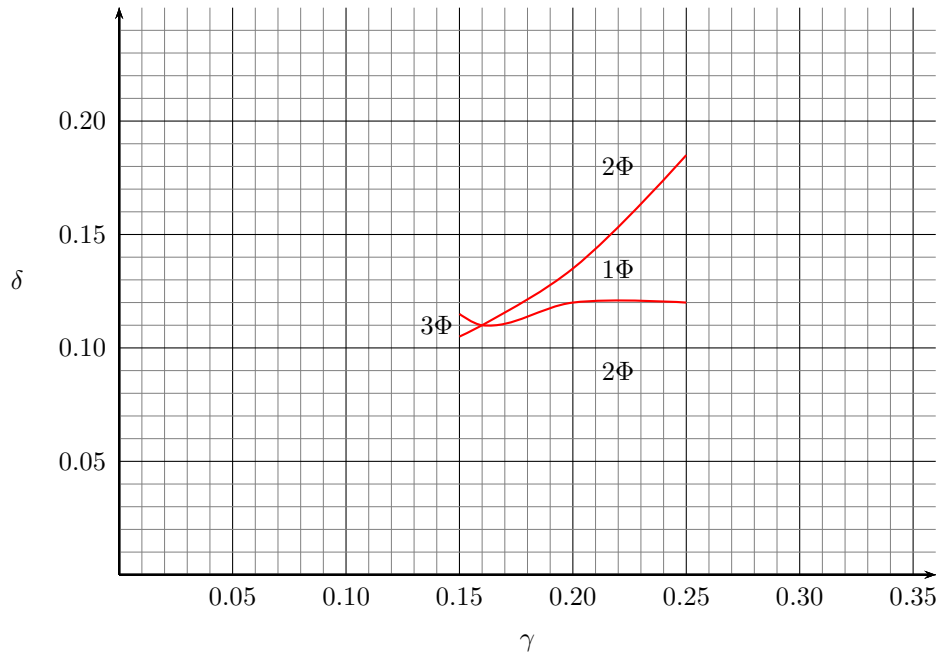


Abb. A.4: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Hexyl- β -D-glucopyranosid ($C_6G_1 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweil-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischschwanz.

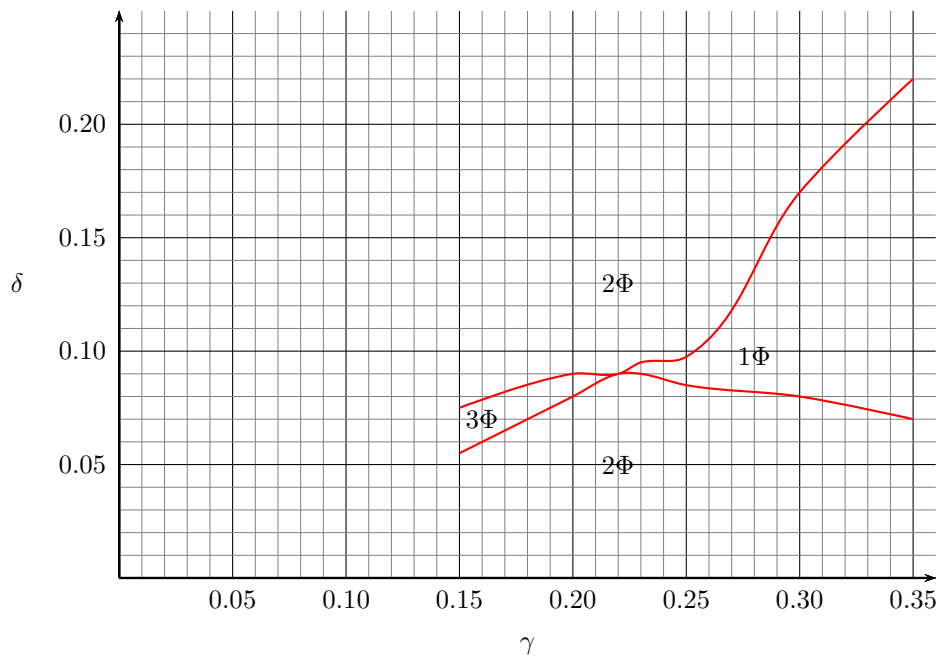


Abb. A.5: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Heptyl- β -D-glucopyranosid ($C_7G_1 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3 Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2 Φ) und die Einphasenregion (1 Φ) im Fischschwanz.

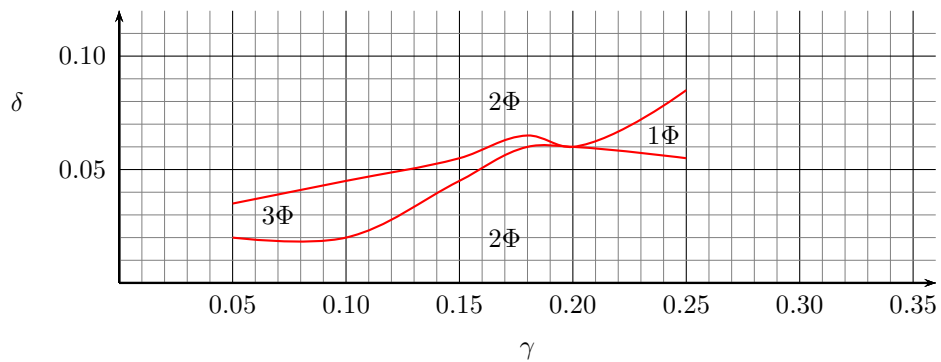


Abb. A.6: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Octyl- β -D-glucopyranosid ($C_8G_1 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3 Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2 Φ) und die Einphasenregion (1 Φ) im Fischschwanz.

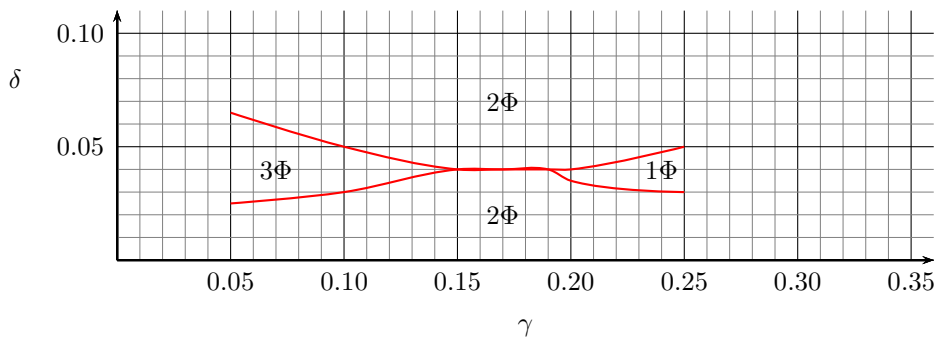


Abb. A.7: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Decyl- β -D-glucopyranosid ($C_{10}G_1 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischschwanz.

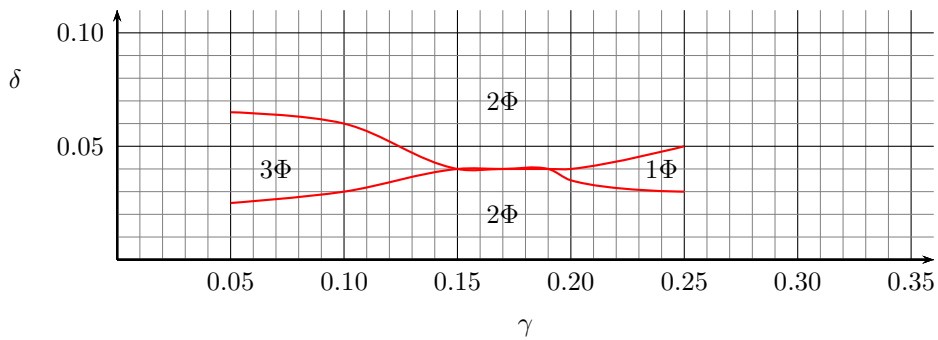


Abb. A.8: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Dodecyl- β -D-glucopyranosid ($C_{12}G_1 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischschwanz.

A.3 Phasendiagramme Maltoside

Auch der Einfluss der Kettenlänge der Maltoside auf das Phasenverhalten des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Cyclohexan, *n*-Pentanol und H_2O wurde untersucht. Dazu wurden die Phasendiagramme der einzelnen Systeme aufgenommen und im folgenden Abschnitt aufgeführt. Auch hier wurde wieder nur die Region des X - Punktes vermessen.

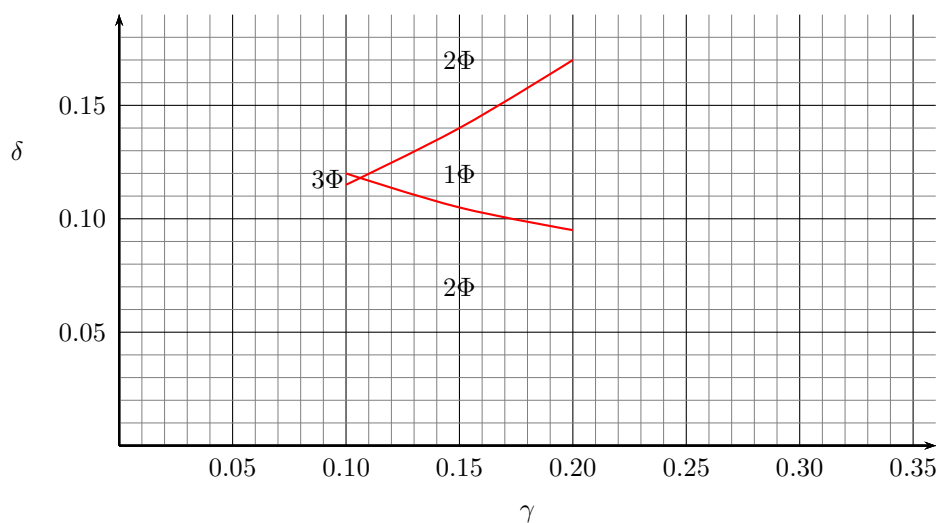


Abb. A.9: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Nonyl- β -D-maltosid ($C_9G_2 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischeschwanz.

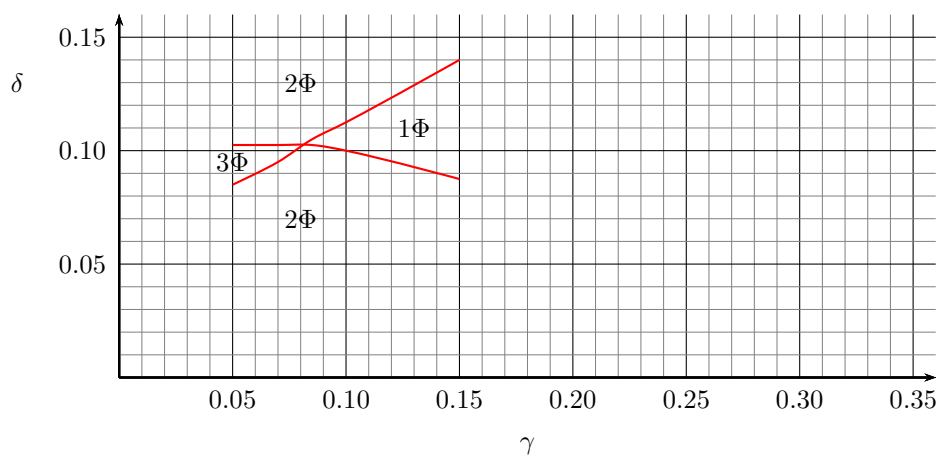


Abb. A.10: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Decyl- β -D-maltosid ($C_{10}G_2 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischeschwanz.

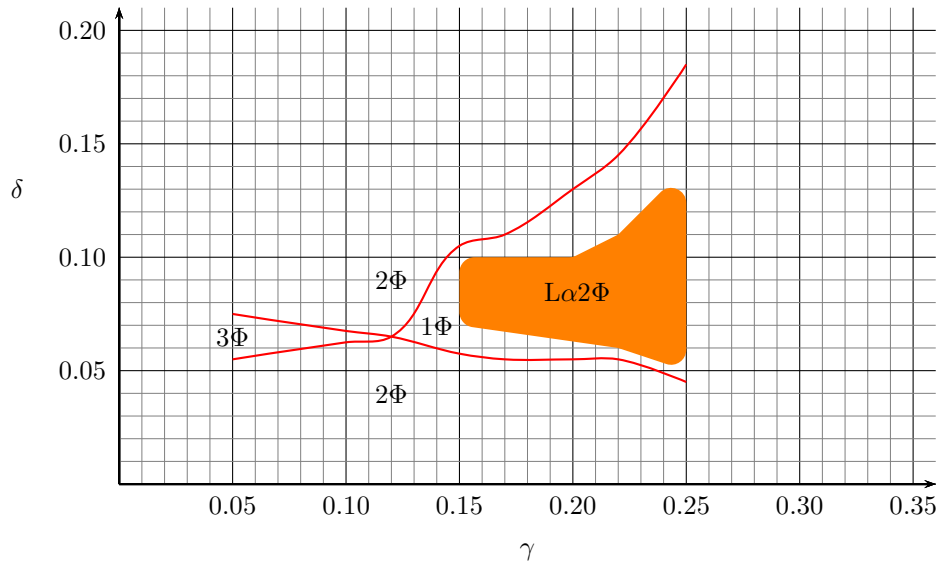


Abb. A.11: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Undecyl- β -D-maltosid ($C_{11}G_2 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3 Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2 Φ) und die Einphasenregion (1 Φ) im Fischschwanz. Die orangen Linien begrenzen das zweiphasig lamellare Gebiet ($L_{\alpha}2\Phi$).

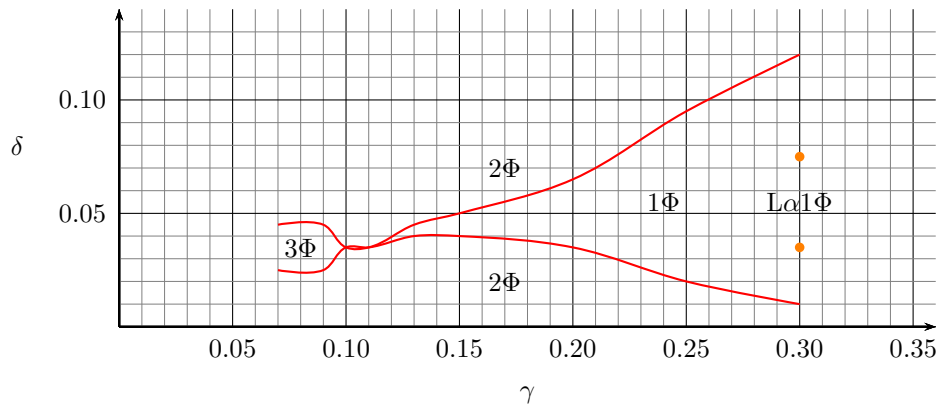


Abb. A.12: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Dodecyl- β -D-maltosid ($C_{12}G_2 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3 Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2 Φ) und die Einphasenregion (1 Φ) im Fischschwanz. Die orangen Punkte begrenzen das einphasig lamellare Gebiet ($L_{\alpha}1\Phi$).

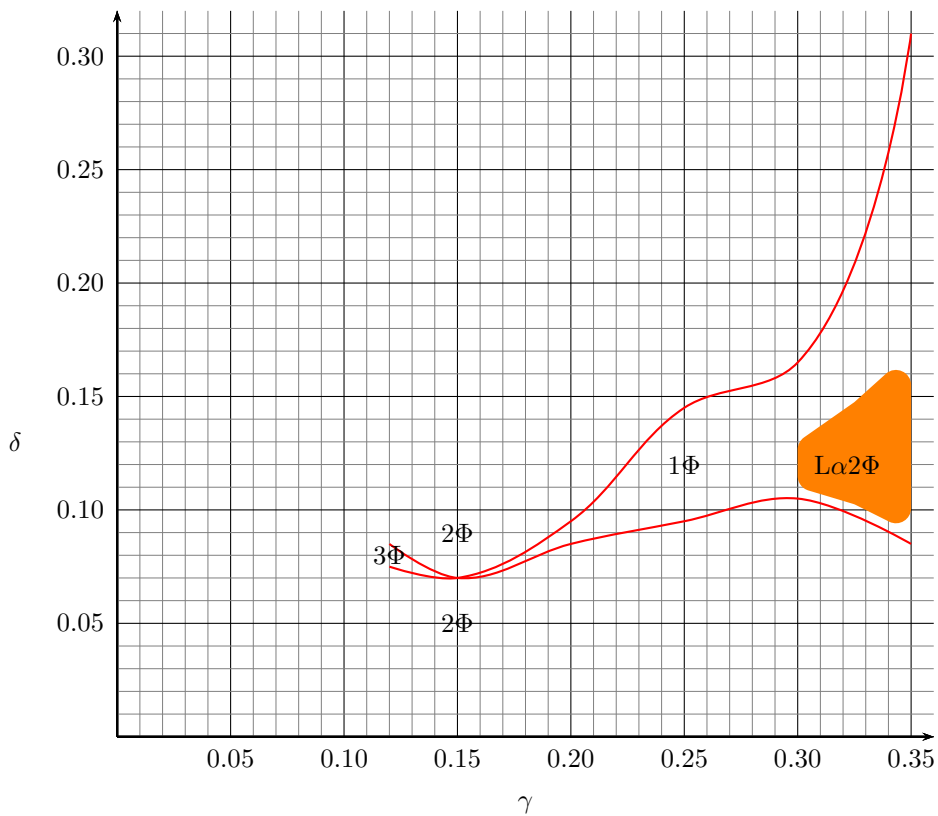


Abb. A.13: Phasendiagramm des quaternären Systems bestehend aus *n*-Tetradecyl- β -D-maltosid ($C_{14}G_2 \beta$), Cyclohexan, H_2O und *n*-Pentanol bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$ in einem typischen Kahlweit-Fisch Schnitt. Gezeigt ist der Dreiphasenkörper (3Φ), die Zweiphasenregionen ober- und unterhalb des Fischkörpers (2Φ) und die Einphasenregion (1Φ) im Fischschwanz. Die orangen Linien begrenzen das zweiphasig lamellare Gebiet ($L\alpha 2\Phi$).

A.4 Streuexperimente

Der Einfluss der Alkylkettenlänge von Glucopyranosiden und Maltosiden, welcher schon beim Phasenverhalten beobachtet wurde, soll mittels Kleinwinkelstreuexperimenten näher betrachtet werden. Aus den Streukurven, welche aus den Kleinwinkelstreuexperimenten erhalten wurden, kann mit Hilfe der Teubner-Strey Analyse (siehe Abschnitt 3.5.2) die interne Struktur der Mikroemulsion aufgeklärt werden. Im folgenden Abschnitt sind in Tabelle A.1 die Probenzusammensetzungen der mittels Kleinwinkelstreuexperimenten untersuchten Proben aufgeführt. Des Weiteren sind die Streukurven in Abbildung A.14 grafisch dargestellt und die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse sind in der Tabelle A.2 zusammengefasst.

Tab. A.1: Zusammensetzungen der Proben für die Kleinwinkelstreuexperimente aus dem Basismikroemulsionssystem Cyclohexan, D₂O, *n*-Pentanol und verschiedenen Zuckertensiden.

Tensid	α	γ	δ
C ₆ G ₁ β	0.5	0.18	0.13
C ₇ G ₁ β	0.5	0.24	0.09
C ₈ G ₁ α	0.5	0.24	0.0575
C ₈ G ₁ β	0.5	0.24	0.0575
C ₉ G ₂ β	0.5	0.12	0.115
C ₁₀ G ₁ β	0.5	0.23	0.035
C ₁₀ G ₂ β	0.5	0.10	0.105
C ₁₁ G ₂ β	0.5	0.13	0.07
C ₁₂ G ₁ β	0.5	0.23	0.035
C ₁₂ G ₂ β	0.5	0.15	0.045
C ₁₄ G ₂ β	0.5	0.20	0.09

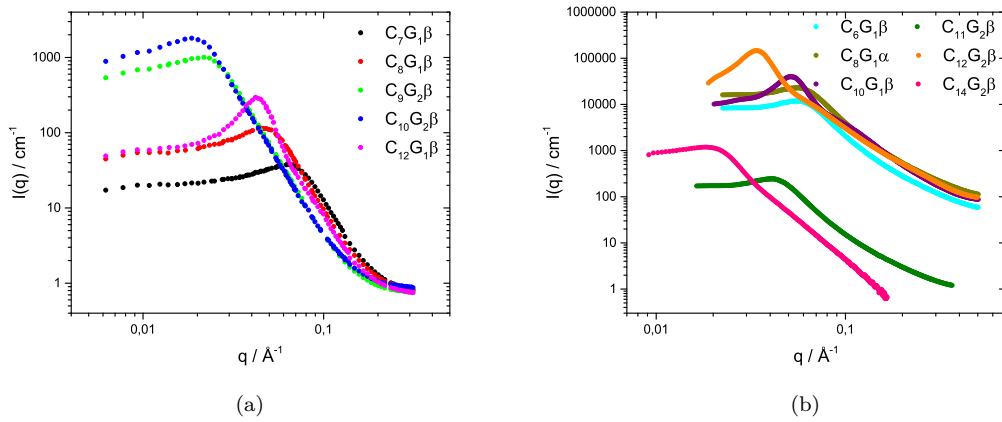


Abb. A.14: Bulk Kontrast Kleinwinkelstreuerekurven von Mikroemulsionsproben bestehend aus Cyclohexan, D_2O , n -Pentanol und verschiedenen Zuckertensiden bei einem Öl- zu Wasserverhältnis von $\alpha = 0.5$. Ausgehend von der Teubner-Strey Analyse im Bereich des Peaks kann die Domänengröße d_{TS} und die Korrelationslänge ξ_{TS} bestimmt werden. Das Mikroemulsionssystem basierend auf Cyclohexan, D_2O , n -Pentanol und den Tensiden: n -Heptyl- β -D-glucopyranosid ($\text{C}_7\text{G}_1\beta$), n -Octyl- β -D-glucopyranosid ($\text{C}_8\text{G}_1\beta$), n -Nonyl- β -D-maltosid ($\text{C}_9\text{G}_2\beta$), n -Decyl- β -D-maltosid ($\text{C}_{10}\text{G}_2\beta$) und n -Dodecyl- β -D-glucopyranosid ($\text{C}_{12}\text{G}_1\beta$) wurde mittels Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten untersucht (siehe (a)). Mit Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten wurde das Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Cyclohexan, D_2O , n -Pentanol und den Tensiden: n -Hexyl- β -D-glucopyranosid ($\text{C}_6\text{G}_1\beta$), n -Octyl- α -D-glucopyranosid ($\text{C}_8\text{G}_1\alpha$), n -Decyl- β -D-glucopyranosid ($\text{C}_{10}\text{G}_1\beta$), n -Undecyl- β -D-maltosid ($\text{C}_{11}\text{G}_2\beta$), n -Dodecyl- β -D-maltosid ($\text{C}_{12}\text{G}_2\beta$) und n -Tetradecyl- β -D-maltosid ($\text{C}_{14}\text{G}_2\beta$) untersucht (siehe (b)).

Tab. A.2: Korrelationslängen ξ_{TS} , Domänengrößen d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ , welche aus dem Fit der Kleinwinkelstreu曲ven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierlichen Proben aus dem System Cyclohexan, D₂O, *n*-Pentanol mit verschiedenen Zuckertensiden.

Tensid	α	γ	δ	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. κ
C ₆ G ₁ β	0,5	0,18	0,13	20,76	107,18	0,43	6,21E-022
C ₇ G ₁ β	0,5	0,24	0,09	34,51	90,81	0,52	1,22E-021
C ₈ G ₁ α	0,5	0,24	0,0575	42,52	106,08	0,56	1,29E-021
C ₈ G ₁ β	0,5	0,24	0,0575	52,86	124,93	0,62	1,36E-021
C ₉ G ₂ β	0,5	0,12	0,115	93,49	266,25	0,59	1,13E-021
C ₁₀ G ₁ β	0,5	0,23	0,035	102,87	119,16	0,47	2,77E-021
C ₁₀ G ₂ β	0,5	0,10	0,105	121,12	163,47	0,80	3,02E-021
C ₁₁ G ₂ β	0,5	0,13	0,07	126,64	151,88	0,78	2,67E-021
C ₁₂ G ₁ β	0,5	0,23	0,035	109,25	142,68	0,49	2,46E-021
C ₁₂ G ₂ β	0,5	0,15	0,045	154,69	180,27	0,79	2,75E-021
C ₁₄ G ₂ β	0,5	0,20	0,09	115,37	316,59	0,57	1,17E-021

B Einfluss der Temperatur auf die interne Struktur

In den folgenden Abschnitten sind die Probenzusammensetzungen für die Streuexperimente zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit aufgeführt. Des Weiteren sind die Streukurven, welche aus den Streuexperimenten erhalten wurden grafisch dargestellt und die Strukturergebnisse resultierend aus der Analyse der Streukurven tabellarisch aufgeführt.

B.1 SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | Benzylalkohol

Die „bulk“ Kontrast Proben des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol zeigen charakteristische SANS Spektren mit einem typischen breiten Peak bei einem q Wert von $0,06 \text{ \AA}^{-1}$. Die Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle B.1 aufgeführt.

Tab. B.1: Zusammensetzungen der untersuchten Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol.

Probe	α	γ	δ
B35-090	0,5	0,35	0,090
B35-115	0,5	0,35	0,115
B35-135	0,5	0,35	0,135

Ein quantitatives Modell zur Beschreibung dieses Peaks (siehe Abbildung B.1) wurde von Teubner und Strey entwickelt [88], welches auf einem Landau-Ginzburg Ansatz für die freie Energie und einer anschließenden Reihenentwicklung basiert.

Die Größe der zufällig orientierten Wasser- und Öldomänen d_{TS} korreliert mit der Position des Peaks. Die Korrelationslänge ξ_{TS} ist abhängig von der Breite des Peaks. Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse (siehe Abschnitt 3.5.2) sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst (siehe Tabellen B.2, B.3 und B.4).

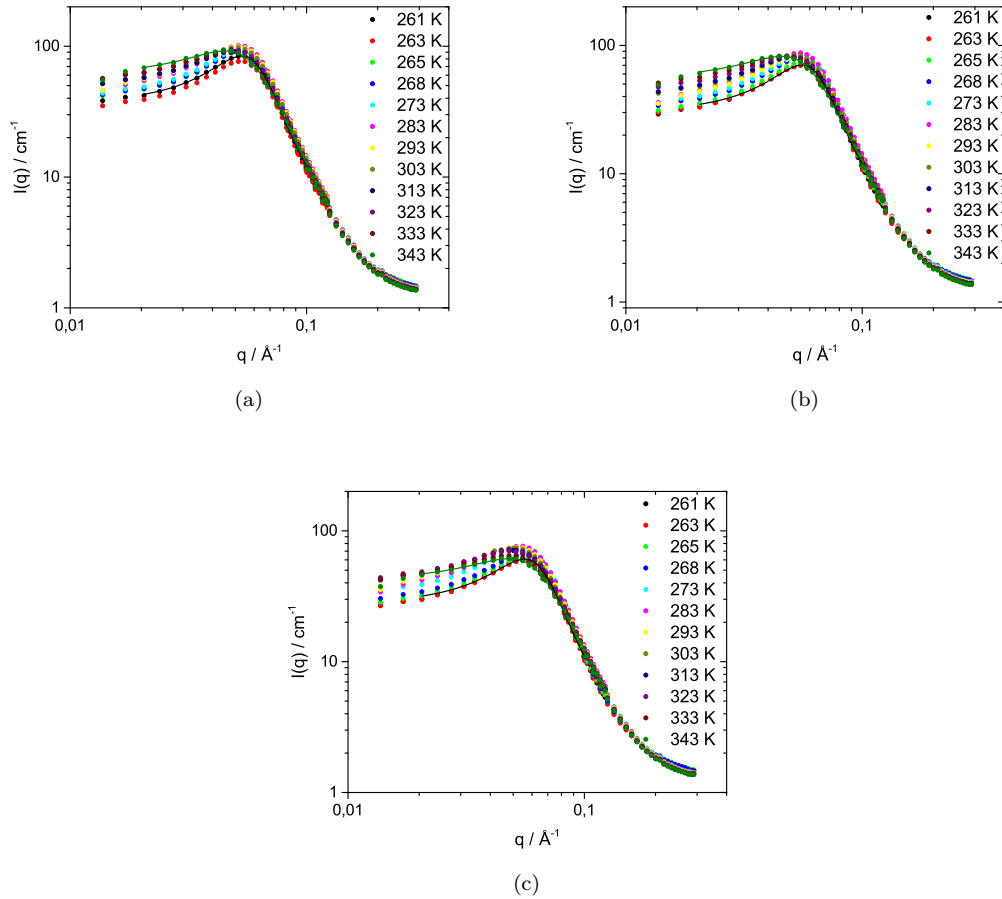


Abb. B.1: Bulk Kontrast Neutronenkleinwinkelstreu曲ven für die drei bikontinuierlichen Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol. (a) zeigt die Streukurven der Probe (B35-090) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$, $\delta = 0.090$ bei verschiedenen Temperaturen. (b) zeigt die Streukurven, bei verschiedenen Temperaturen, der Probe (B35-115) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$, $\delta = 0.115$ (c) zeigt die Streukurven der dritten untersuchten Probe (B35-135) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$, $\delta = 0.135$ bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien sind Fits von $I_{TS}(q)$ $q < \text{\AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31) als Beispiel für zwei verschiedene Temperaturen.

Tab. B.2: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der Neutronenkleinwinkelstreu Kurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe B35-090 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$ und $\delta = 0.090$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	47,05	109,35	0,42	1,319
263	46,37	109,25	0,41	1,311
265	46,71	109,61	0,41	1,326
268	46,36	109,78	0,41	1,329
273	45,60	109,20	0,41	1,339
283	44,69	110,23	0,40	1,348
293	43,89	110,76	0,40	1,364
303	42,48	112,06	0,39	1,349
313	41,16	113,14	0,38	1,337
323	39,88	115,00	0,38	1,316
333	38,56	116,61	0,37	1,293
343	38,13	118,68	0,37	1,294

Tab. B.3: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der NeutronenkleinwinkelstreuKurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe B35-115 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$ und $\delta = 0.115$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	46,20	104,83	0,41	1,351
263	45,89	105,08	0,41	1,349
265	45,60	104,82	0,41	1,354
268	45,87	105,09	0,41	1,374
273	45,00	104,97	0,41	1,375
283	44,66	106,35	0,40	1,396
293	43,21	107,21	0,40	1,387
303	41,94	108,89	0,39	1,371
313	40,61	110,33	0,38	1,353
323	39,27	112,59	0,37	1,323
333	37,94	115,06	0,36	1,289
343	37,04	117,19	0,36	1,273

Tab. B.4: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der Neutronenkleinwinkelstreu Kurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe B35-135 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.35$ und $\delta = 0.135$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und Benzylalkohol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{Å}$	$d_{TS} / \text{Å}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	43,92	103,73	0,40	1,298
263	43,57	104,03	0,40	1,294
265	43,64	104,07	0,40	1,305
268	43,35	104,60	0,40	1,305
273	42,67	104,54	0,39	1,309
283	42,11	106,04	0,39	1,320
293	40,50	107,73	0,38	1,294
303	38,64	109,71	0,37	1,253
313	37,35	110,32	0,36	1,245
323	36,38	110,73	0,35	1,246
333	34,74	110,89	0,34	1,225
343	33,97	110,25	0,34	1,241

B.2 SL55 | Lanol99 | H₂O bzw. D₂O | *n*-Pentanol

Die „bulk“ Kontrast Proben des Mikroemulsionssystems basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol zeigen charakteristische SANS Spektren mit einem typischen breiten Peak bei einem q Wert von $0,06 \text{ Å}^{-1}$. Die Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle B.5 aufgeführt.

Tab. B.5: Zusammensetzungen der untersuchten Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol.

Probe	α	γ	δ
P25-075	0,5	0,25	0,075
P30-075	0,5	0,30	0,075
P30-085	0,5	0,30	0,085
P30-100	0,5	0,30	0,100

Auch bei diesen, aus den Neutronenkleinwinkelstreuexperimenten erhaltenen, Streukurven können die Peaks (siehe Abbildung B.2) mit dem von Teubner und Strey entwickelten Modell [88] beschrieben werden. Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse (siehe Abschnitt 3.5.2) sind in den folgenden Tabellen zusammengefasst (siehe Tabellen B.6, B.7, B.8 und B.9).

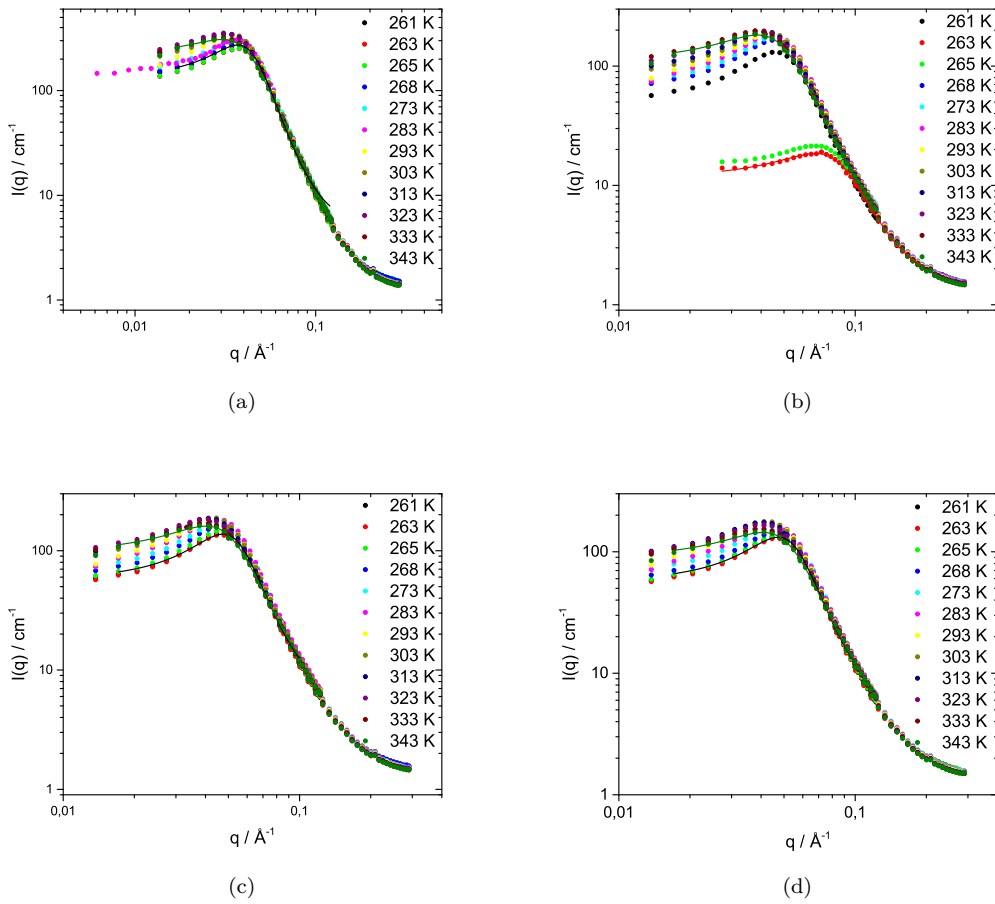


Abb. B.2: Bulk Kontrast Neutronenkleinwinkelstreuksurven für die vier bikontinuierlichen Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol. (a) zeigt die Streuksurven der Probe (P25-075) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.075$ bei verschiedenen Temperaturen. (b) zeigt die Streuksurven, bei verschiedenen Temperaturen, der Probe (P30-075) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$, $\delta = 0.075$ (c) zeigt die Streuksurven der dritten untersuchten Probe (P30-085) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$, $\delta = 0.085$ bei verschiedenen Temperaturen (d) in dieser Auftragsung sind die Streuksurven der vierten untersuchten Probe (P30-100) mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$, $\delta = 0.100$ bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die durchgezogenen Linien sind Fits von $I_{TS}(q)$ $q < \text{\AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31) als Beispiel für zwei verschiedene Temperaturen.

Tab. B.6: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der Neutronenkleinwinkelstreu Kurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe P25-075 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$ und $\delta = 0.075$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{\AA}$	$d_{TS} / \text{\AA}$	$\kappa_{TS} / \text{k}_B\text{T}$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	60,23	154,39	0,47	1,196
263	59,51	153,78	0,47	1,195
265	59,45	153,74	0,47	1,204
268	59,68	154,56	0,47	1,215
273	58,61	154,35	0,47	1,218
283	61,41	155,40	0,48	1,313
293	60,24	159,98	0,47	1,296
303	57,79	164,64	0,46	1,249
313	56,84	168,82	0,46	1,238
323	54,77	171,99	0,45	1,208
333	51,79	171,92	0,44	1,178
343	51,10	171,59	0,44	1,200

Tab. B.7: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der NeutronenkleinwinkelstreuKurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe P30-075 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$ und $\delta = 0.075$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{Å}$	$d_{TS} / \text{Å}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	55,57	125,23	0,46	1,360
263	26,97	81,06	0,28	1,028
265	27,61	82,55	0,29	1,041
268	55,83	126,38	0,46	1,390
273	55,33	126,36	0,45	1,404
283	55,88	128,04	0,46	1,451
293	55,29	130,38	0,45	1,459
303	53,40	133,21	0,45	1,427
313	53,02	135,83	0,44	1,435
323	50,57	139,87	0,43	1,371
333	49,32	143,83	0,43	1,341
343	47,97	142,03	0,42	1,360

Tab. B.8: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der Neutronenkleinwinkelstreu曲ven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe P30-085 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$ und $\delta = 0.085$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{Å}$	$d_{TS} / \text{Å}$	$\kappa_{TS} / \text{k}_B\text{T}$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	54,41	123,13	0,45	1,355
263	55,45	123,92	0,46	1,382
265	54,73	124,21	0,45	1,371
268	54,78	124,82	0,45	1,382
273	55,18	125,01	0,45	1,415
283	54,66	127,21	0,45	1,428
293	54,74	129,64	0,45	1,453
303	52,54	132,74	0,44	1,409
313	51,70	135,47	0,44	1,403
323	49,05	138,38	0,43	1,345
333	47,03	137,58	0,42	1,337
343	46,24	136,61	0,41	1,364

Tab. B.9: Korrelationslänge ξ_{TS} , Domänengröße d_{TS} und Biegesteifigkeiten κ_{TS} und renorm. κ bei verschiedenen Temperaturen, welche aus dem Fit der Neutronenkleinwinkelstreu Kurven nach dem Teubner-Strey Modell erhalten wurden, für die bikontinuierliche Probe P30-100 ($\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.30$ und $\delta = 0.100$) aus dem System Lanol99, D₂O, SL55 und *n*-Pentanol.

Temperatur / K	$\xi_{TS} / \text{Å}$	$d_{TS} / \text{Å}$	$\kappa_{TS} / k_B T$	renorm. $\kappa / \times 10^{-21}$
261	52,86	122,97	0,44	1,318
263	53,45	123,30	0,45	1,339
265	53,56	123,41	0,45	1,351
268	53,71	124,06	0,45	1,363
273	53,06	124,28	0,44	1,369
283	52,63	126,60	0,44	1,382
293	52,39	129,67	0,44	1,390
303	49,93	133,25	0,43	1,333
313	48,39	135,72	0,42	1,311
323	46,71	135,09	0,41	1,312
333	45,19	135,51	0,41	1,304
343	44,32	134,13	0,40	1,331

C Kinetikmessungen

C.1 Expression und Aufreinigung der DFPase

Das Protein DFPase und seine Muntanten kann man durch heterologe Expression im Stamm *E. coli* BL21 herstellen. Die heterologe Expression und die Aufreinigung der Proteine wurde so wie von Hartleib und Rüterjans [22] und Blum *et. al* [141] beschrieben durchgeführt.

C.1.1 Expression

Zur Expression der DFPase und seiner Mutanten wird als Medium Terrific Broth (TB Medium) verwendet. Die Zusammensetzung und Herstellung des TB Mediums wird im folgendem Abschnitt beschrieben.

Alle Angaben beziehen sich auf 1 l TB Medium.

Teil 1

- Trypton 12 g
- Hefeextrakt 24 g
- Glycerin 4 ml
- destilliertes Wasser 900 ml

Teil 2

- KH_2PO_4 2,3 g
- K_2HPO_4 16,4 g
- destilliertes Wasser 100 ml

Trypton, Hefeextrakt und Glycerin werden in destilliertem Wasser gelöst und bis zu einem Volumen von 900 ml aufgefüllt. Die Lösung wird für 15 min bei 121 °C autoklaviert. Erst nach Abkühlung auf Raumtemperatur kann Teil 2 des Terrific Broth Mediums zugefügt werden.

2,3 g KH_2PO_4 und 16,4 g K_2HPO_4 werden in destilliertem Wasser gelöst und bis zu einem Volumen von 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird für 15 min bei 121 °C autoklaviert.

Die beiden Teile des Terrific Broth Mediums müssen separat präpariert und autoklaviert werden.

Für die Expression der DFPase werden Vorkulturen in 5 autoklavierten Kolben mit je 200 ml TB Medium angesetzt. Jeder Kolben wird mit 100 μl Ampicillin Lösung ($c = 200 \text{ mg/ml}$) versetzt. Die Vorkulturen wurden mit einem Zahnstocher, welcher kurz in die Cryo-Kultur der DFPase gestochen wurde, beimpft. Anschließend wurden die Vorkulturen bei 37 °C und 100 rpm höchstens 16 h in einem Schüttler wachsen gelassen. Nach dem Heranwachsen der Vorkulturen wurden von diesen wieder Cryo-Kulturen angefertigt. Die optische Dichte der Vorkultur betrug $\text{OD} = 2,0$ bei einer Wellenlänge von $\lambda = 600 \text{ nm}$.

Für die Hauptkultur wurden 10 autoklavierte Kolben mit Schikane mit jeweils 400 ml TB Medium verwendet. In jeden Kolben wurden je 40 ml TB-Puffer, 200 μl Ampicillin Lösung ($c = 100 \text{ mg/ml}$) und 4 ml der Vorkultur gegeben. Die Hauptkulturen werden bei 37 °C 120 rpm geschüttelt bis die OD^{600} einen Wert von 0,7 bis 0,8 erreicht hat. Danach wurden 400 μl einer 1 M IPTG Lösung sowie 200 μl Ampicillin Lösung ($c = 200 \text{ mg/ml}$) zu den Hauptkulturen hinzugegeben und die Temperatur auf 30 °C reduziert. Die Hauptkulturen wurden bei diesen Bedingungen für 12 h bis 16 h wachsen gelassen. Die optische Dichte erreichte zum Ende einen Wert von 15. Zum Ernten wurden die Hauptkulturen bei 4 °C und 1200 g für 30 min zentrifugiert. Die erhaltenen Pellets (20 g) wurden bis zur Aufreinigung bei -80 °C eingefroren aufbewahrt.

C.1.2 Zellaufschluss

Für den Zellaufschluss der DFPase und ihrer Mutanten wurde folgender Puffer verwendet:

Aufschlusspuffer 500 ml pH 7,5

- 10 mM TRIS (0,605 g)
- 2 mM CaCl₂ (0,147 g)
- 300 mM NaCl (8,766 g)
- 20 mM Imidazol (0,6808 g)

Für den Zellaufschluss wurde ein zuvor eingefrorenes Zellpellet (20 g) in 40 ml Aufschlusspuffer zusammen mit einer Spatelspitze DNase und einer Proteaseinhibitorcocktail-Tablette (Roche) resuspendiert. Die Zellen wurden mit einer French-Press (SLM Aminco) bei 1000 psi aufgeschlossen. Die Zellsuspension wurde dreimal durch die Presse geführt und hierbei jeweils auf Eis aufgefangen. Anschließend wurde das Lysat 90 min bei 4°C und 108000 g zentrifugiert (Beckman Coulter) und der Überstand unmittelbar für die Aufreinigung weiterverwendet.

C.1.3 chromatografische Aufreinigung

Zur Aufreinigung der DFPase und ihrer Mutanten wurden folgende Puffer verwendet:

Waschpuffer 500 ml pH 7,5

- 10 mM TRIS (0,605 g)
- 2 mM CaCl₂ (0,147 g)
- 300 mM NaCl (8,766 g)
- Imidazol
 - 20 mM
 - 50 mM
 - 500 mM

Elutionspuffer 500 ml pH 7,5

- 10 mM TRIS (0,605 g)

- 2 mM CaCl₂ (0,147 g)
- 300 mM NaCl (8,766 g)
- 300 mM Imidazol (17,02 g)

Dialysepuffer 10 l pH 7,5

- 10 mM TRIS (12,114 g)
- 2 mM CaCl₂ (2,9404 g)
- 300 mM NaCl (175,32 g)

Die Proteine wurden über eine Ni-NTA Säule chromatografisch bei 4 °C aufgereinigt. Die Säule (Säulenvolumen ca. 15 ml) Der Überstand des Zellysats wurde dreimal auf die Säule geladen und der Durchlauf gesammelt. Ungebundene und unspezifisch gebundene Proteine wurden durch Waschen mit 2 x 75 ml des Waschpuffers mit jeweils 20 mM Imidazol und 2 x 25 ml des Waschpuffers mit jeweils 50 mM Imidazol entfernt. Die Elution erfolgte mit dem Elutionspuffer mit 300 mM Imidazol in 5 ml Fraktionen. Zur Regenerierung der Säule wurde das restliche ungebundene Protein mit Puffer mit 500 mM Imidazol von der Säule entfernt. Die Qualität der Eluatfraktionen wurde mittels eines 12,5 % Acrylamid (AA) Trenngels mit 12er Kamm und UV/vis Spektroskopie untersucht. Die Eluatfraktionen mit höchster Reinheit wurden vereint und zur Entfernung des Imidazols gegen den Dialysepuffer dreimal mit einem Verhältnis von 1:400 bei 4 °C dialysiert. Hierbei wurde in den ersten zwei Durchgängen jeweils für 2 h und dann anschließend einmal über Nacht dialysiert. Dabei wurde eine Dialysemembran (ZelluTrans der Firma Roth) mit einer Ausschlussgröße von 12 kDa verwendet. Die Proteine wurden bis zur weiteren Nutzung bei -80 °C in 1 ml Portionen schockgefroren.

C.2 Strukturuntersuchungen SAXS

In den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Komponenten Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1), *n*-Pentanol und den jeweiligen Zuckertensiden C₉G₂ β und C₁₁G₂ β wurden aus dem einphasigen Gebiet sowie aus dem ölkontinuierlichen Bereich Mikroemulsionsproben präpariert. Um die Struktur dieser Proben zu

bestimmen wurden, wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben, Röntgenkleinwinkelstreuexperimente mit diesen Proben durchgeführt. In den folgenden zwei Abschnitten C.2.1 und C.2.2 sind die erhaltenen Streukurven aus den Kleinwinkelstreuexperimenten grafisch dargestellt.

C.2.1 Strukturuntersuchungen SAXS $C_9G_2 \beta$

Aus dem Mikroemulsionssystem bestehend aus den Komponenten Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1), *n*-Pentanol und dem Zuckertensid $C_9G_2 \beta$ wurden Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Die Zusammensetzungen der Proben aus dem einphasigen Bereich sind in Tabelle 4.12 in Abschnitt 4.3.1.2 zusammengefasst. Neben den Proben aus dem einphasigen Gebiet des Phasendiagramms wurde auch eine Mikroemulsionsprobe aus dem ölkontinuierlichen Bereich mit der Zusammensetzung: 5 % $C_9G_2 \beta$, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan und $\delta = 0.20$ untersucht.

In Abbildung C.1 sind, die aus den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten erhaltenen Streukurven, grafisch dargestellt. Die Streukurven der Proben aus dem Einphasengebiet zeigen den typischen Verlauf bikontinuierlicher Strukturen (siehe Abbildung C.1 (a) und (b)). Die Streukurven wurden wie im Abschnitt 3.5.2 beschrieben, ausgewertet. Die Abbildung C.1 (c) zeigt die Streukurve der Probe aus dem ölkontinuierlichen Bereich. Der Verlauf der Streukurve lässt auf eine zylindrische Struktur schließen. Diese Streukurve wurde wie in Abschnitt 3.5.4 beschrieben ausgewertet.

Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse für die bikontinuierlichen Proben sind in Abschnitt 4.3.1.2 in der Tabelle 4.12 zusammengefasst. Das Ergebnis der Analyse der ölkontinuierlichen Mikroemulsionsprobe mit Hilfe des Zylindermodells ist in Abschnitt 4.3.1.2 in Tabelle 4.13 aufgeführt.

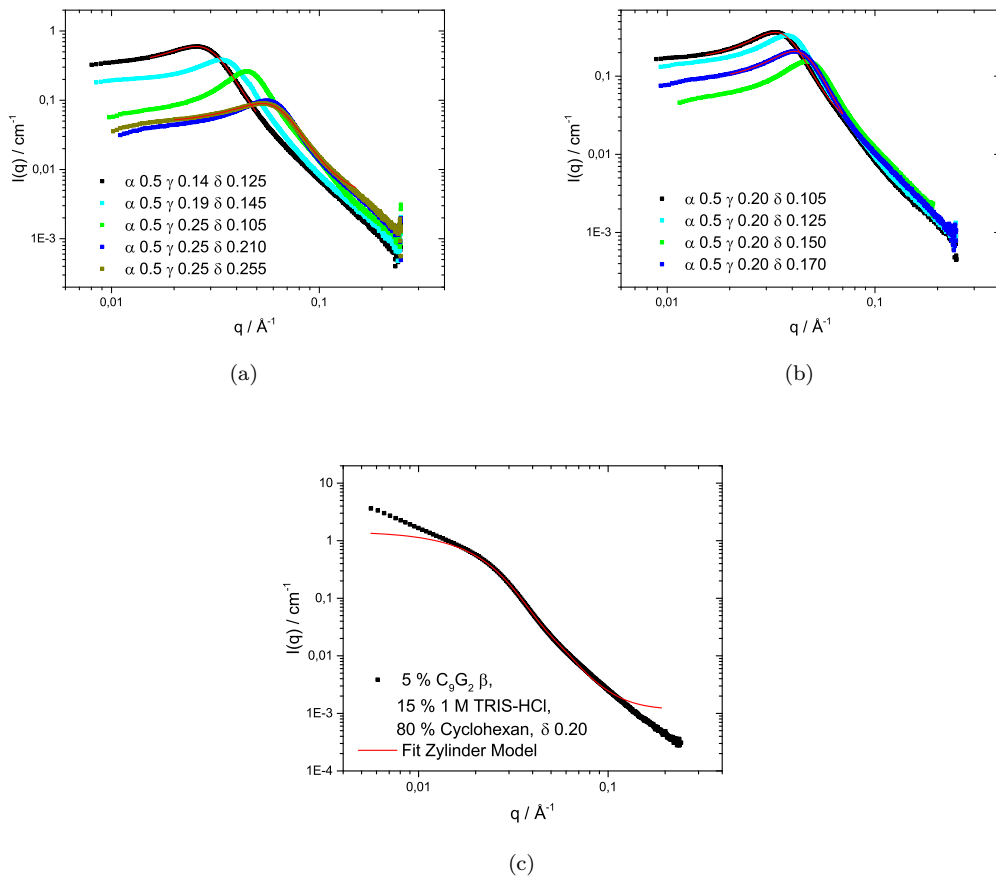


Abb. C.1: Bulk Kontrast Röntgenkleinwinkelstreu曲ven für Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_9G_2\beta$, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und *n*-Pentanol. (a) zeigt die Streu曲ven der untersuchten Proben mit den Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$, $\delta = 0.125$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.145$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.105$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.210$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.255$ (b) zeigt die Streu曲ven der untersuchten Proben mit den Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.105$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.125$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.150$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.170$. Die durchgezogenen roten Linien sind Fits von $I_{TS}(q)$ $q < \text{\AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31) als Beispiel für zwei verschiedene Streu曲ven. (c) zeigt die Streu曲ve der ölkontinuierlichen Probe mit folgender Zusammensetzung: 5 % $C_9G_2\beta$, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.20$. Die Streudaten dieser Probe wurden mittels eines Zylindermodells analysiert.

C.2.2 Strukturuntersuchungen SAXS $C_{11}G_2\beta$

Genau wie beim System basierend auf dem Zuckertensid $C_9G_2\beta$ wurden auch Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1), *n*-Pentanol und dem Zuckertensid $C_{11}G_2\beta$ mittels Röntgenkleinwinkelstreuung

untersucht. Es wurden zum einen Proben aus dem einphasigen Bereich mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht. Die Zusammensetzungen der Proben sind in Abschnitt 4.3.2.2 in der Tabelle 4.16 zusammengefasst. Zum anderen wurden die internen Strukturgrößen zweier Proben mit unterschiedlicher Zusammensetzung aus dem ölkontinuierlichen Bereich mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Die zwei untersuchten Proben sind wie folgt zusammengesetzt:

- 2 % C₁₁G₂, 3 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95 % Cyclohexan, $\delta = 0.13$
- 5 % C₁₁G₂, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.12$

In der Abbildung C.2 sind die aus den Streuexperimenten erhaltenen Streukurven grafisch dargestellt. Die Streukurven der Proben aus dem einphasigen Bereich sind in der Abbildung C.2 (a) und (b) gezeigt. Sie zeigen den typischen Verlauf einer bikontinuierlichen Struktur. Diese Streukurven wurden wie beim System zuvor wie in Abschnitt 3.5.2 beschrieben mit der Teubner-Strey Analyse ausgewertet.

Die Abbildung C.2 (c) zeigt die Streukurve einer Probe aus dem ölkontinuierlichen Bereich mit der Zusammensetzung 2 % C₁₁G₂, 3 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95 % Cyclohexan, $\delta = 0.13$. Der Verlauf dieser Kurve lässt auf eine ellipsoidale Struktur schließen. Diese Streukurve wurde wie in Abschnitt 3.5.5 analysiert.

Die Streukurve der zweiten Probe aus dem ölkontinuierlichem Bereich mit der Zusammensetzung 5 % C₁₁G₂, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan, $\delta = 0.12$ ist in Abbildung C.2 (d) grafisch dargestellt. Der Verlauf dieser Kurve lässt auf eine zylindrische Struktur schließen. Sie wurde wie in Abschnitt 3.5.4 beschrieben, ausgewertet.

Die Ergebnisse der Teubner-Strey Analyse für die Proben aus dem einphasigen Bereich sind in dem Abschnitt 4.3.2.2 in der Tabelle 4.16 aufgeführt. Die Ergebnisse der jeweiligen Strukturanalyse für die beiden Proben aus dem ölkontinuierlichen Bereich sind im gleichen Abschnitt in den Tabellen 4.17 und 4.18 aufgeführt.

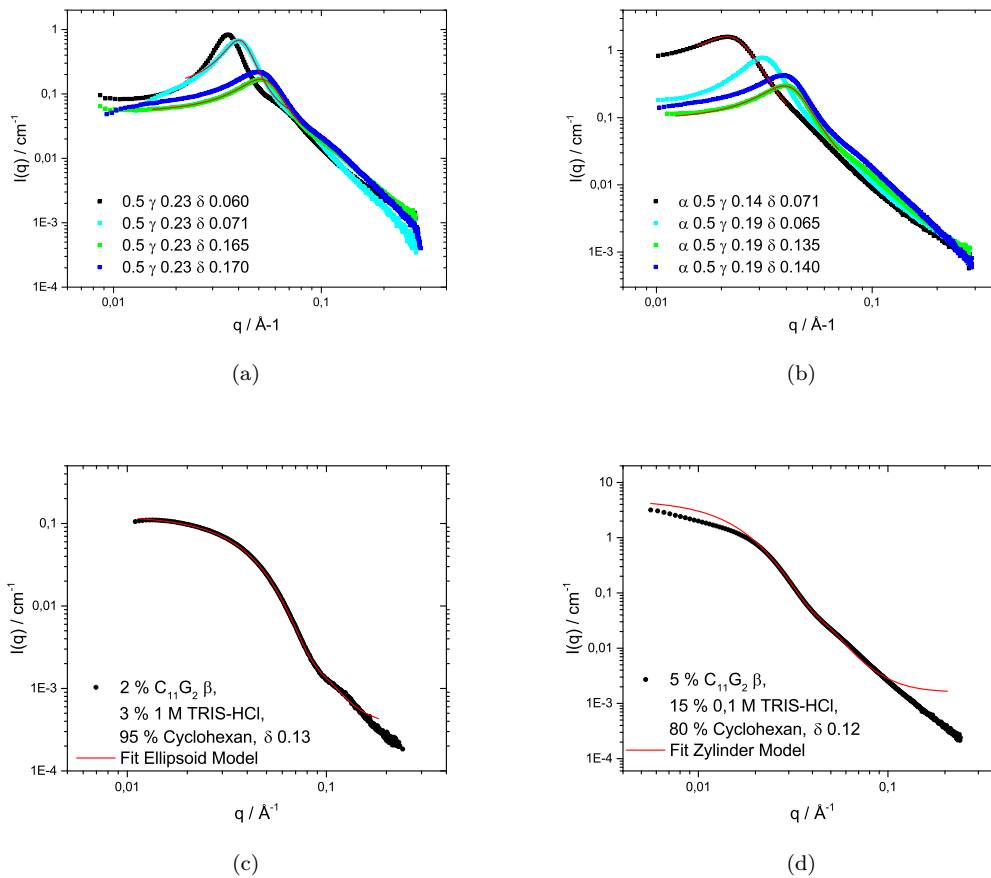


Abb. C.2: Bulk Kontrast Röntgenkleinwinkelstreuksuren für Proben aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) Puffer und *n*-Pentanol. (a) zeigt die Streukurven der untersuchten Proben mit den Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.060$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.071$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.165$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.170$; (b) zeigt die Streukurven der untersuchten Proben mit den Zusammensetzungen $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$, $\delta = 0.071$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.065$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.135$; $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.140$. Die durchgezogenen roten Linien sind Fits von $I_{TS}(q)$ $q < \text{\AA}^{-1}$ (siehe Gleichung 3.31) als Beispiel für zwei verschiedene Streukurven. (c) zeigt die Streukurve der ölkontinuierlichen Probe mit folgender Zusammensetzung: 2% $C_{11}G_2$, 3% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95% Cyclohexan, $\delta = 0.13$. Die Streudaten dieser Probe wurden mittels eines ellipsoidalen Modells analysiert. (d) zeigt die Streukurve der ölkontinuierlichen Probe mit folgender Zusammensetzung: 5% $C_{11}G_2$, 15% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80% Cyclohexan, $\delta = 0.12$. Die Streudaten dieser Probe wurden mittels eines Zylindermodells analysiert.

C.3 UV/ViS Kinetikmessungen

Die NADH abhängige Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die Alkoholdehydrogenase (ADH200) kann über die Umsetzung von NADH zu NAD^+

bei 340 nm mittels UV/vis Spektroskopie verfolgt werden. Diese Reaktion soll in den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Komponenten Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl Puffer (pH 8,1), *n*-Pentanol und den Zuckertensiden $C_9G_2 \beta$ und $C_{11}G_2 \beta$ untersucht werden. Dabei wurde diese Reaktion in den beiden Mikroemulsionssystemen bei Proben unterschiedlicher Zusammensetzungen untersucht.

C.3.1 UV/VIS Kinetikmessungen $C_9G_2 \beta$

Mittels UV/vis Spektroskopie wurde die enzymkatalysierte Reaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige ADH200, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, untersucht. Dazu wurde diese Reaktion in den zuvor bei der Röntgenkleinwinkelstreuung untersuchten Proben studiert. Die Zusammensetzung der bikontinuierlichen Proben ist in Abschnitt 4.3.1.2 in der Tabelle 4.12 aufgeführt. Des Weiteren wurde die enzymatisch katalysierte Reaktion mit Hilfe der UV/vis Spektroskopie auch in einer ölkontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung 5 % $C_9G_2 \beta$, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan und $\delta = 0.20$ untersucht.

In Abbildung C.3 (a), (b) und (c) sind die aus den UV/vis Spektroskopie Experimenten erhaltenen Kinetikdaten für die bikontinuierlichen Proben grafisch dargestellt. Abbildung C.3 (d) zeigt die Kinetikdaten für die ölkontinuierliche Probe.

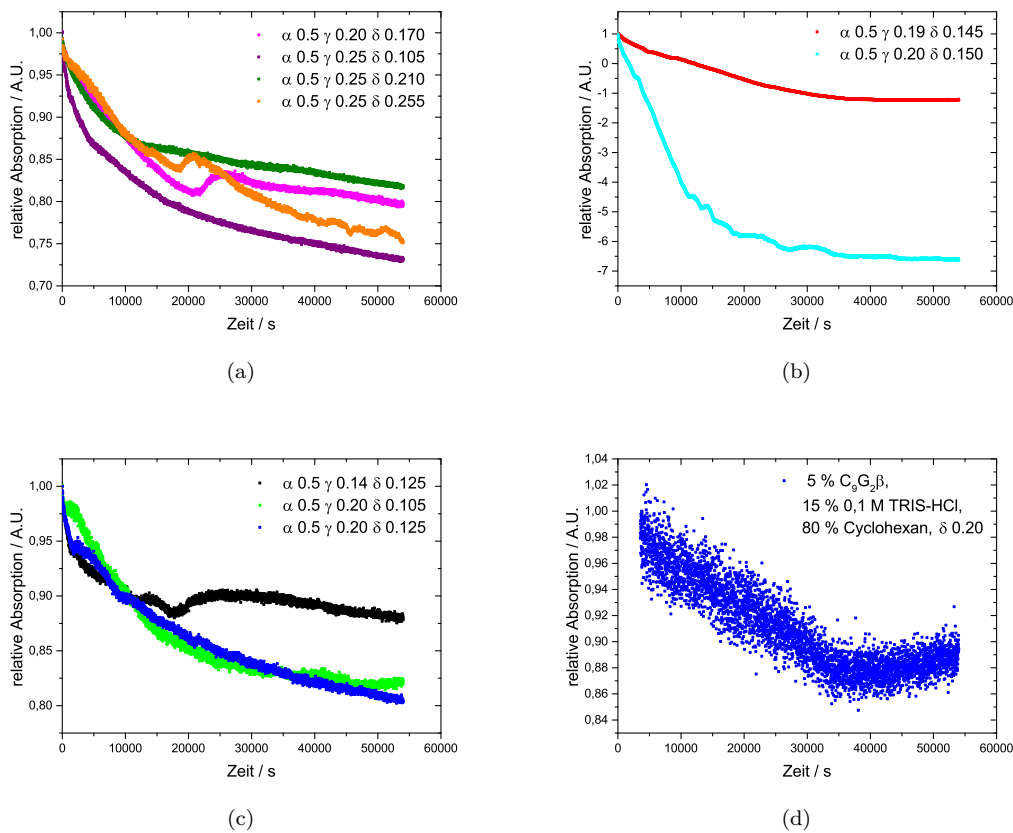


Abb. C.3: Dargestellt sind die UV/vis Kinetikmessungen der Umsetzung von Acetophenon ($c = 8,5 \text{ mM}$) zu 1-Phenylethanol durch die NADH ($c = 0,1324 \text{ mM}$) abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 ($c = 7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) aus dem System $C_9G_2\beta$, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in vier bikontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0.5, \gamma = 0.20, \delta = 0.170$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.25, \delta = 0.105$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.25, \delta = 0.210$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.25, \delta = 0.255$ (b) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in zwei bikontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0.5, \gamma = 0.19, \delta = 0.145$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.20, \delta = 0.150$ (c) in dieser Darstellung sind die Kinetikdaten der enzymatischen Umsetzung von Acetophenon in drei bikontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0.5, \gamma = 0.14, \delta = 0.125$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.20, \delta = 0.105$; $\alpha = 0.5, \gamma = 0.20, \delta = 0.125$ dargestellt. (d) zeigt die enzymatische Umsetzung von Acetophenon in der ölkontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung: 5% $C_9G_2\beta$, 15% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80% Cyclohexan und $\delta = 0.20$. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 340 nm und einer Temperatur von 25 °C über einen Zeitraum von 54000 s durchgeführt.

Um die in Abbildung C.3 dargestellten Kinetikdaten auswerten zu können, mussten die relativen Absorptionen in die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ umgewandelt werden. Bei allen Messungen war es notwendig eine Basislinie abzuziehen. Die so für die Auswertung vorbereiteten Kinetikdaten sind in den Abbildungen C.4, C.5 und C.6 grafisch dargestellt. Durch diese Vorbereitung der

Daten war es möglich die Kinetikdaten wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, auszuwerten. Die roten Linien in den folgenden Abbildungen sind die Fits der Analyse. Die Abbildungen C.4 (a) bis (d), C.5 (a) bis (d) und C.6 (a) zeigen die Kinetikdaten der bikontinuierlichen Proben. Für die Probe aus dem ölkontinuierlichen Bereich ist die Analyse der Kinetikdaten in Abbildung C.6 (b) dargestellt.

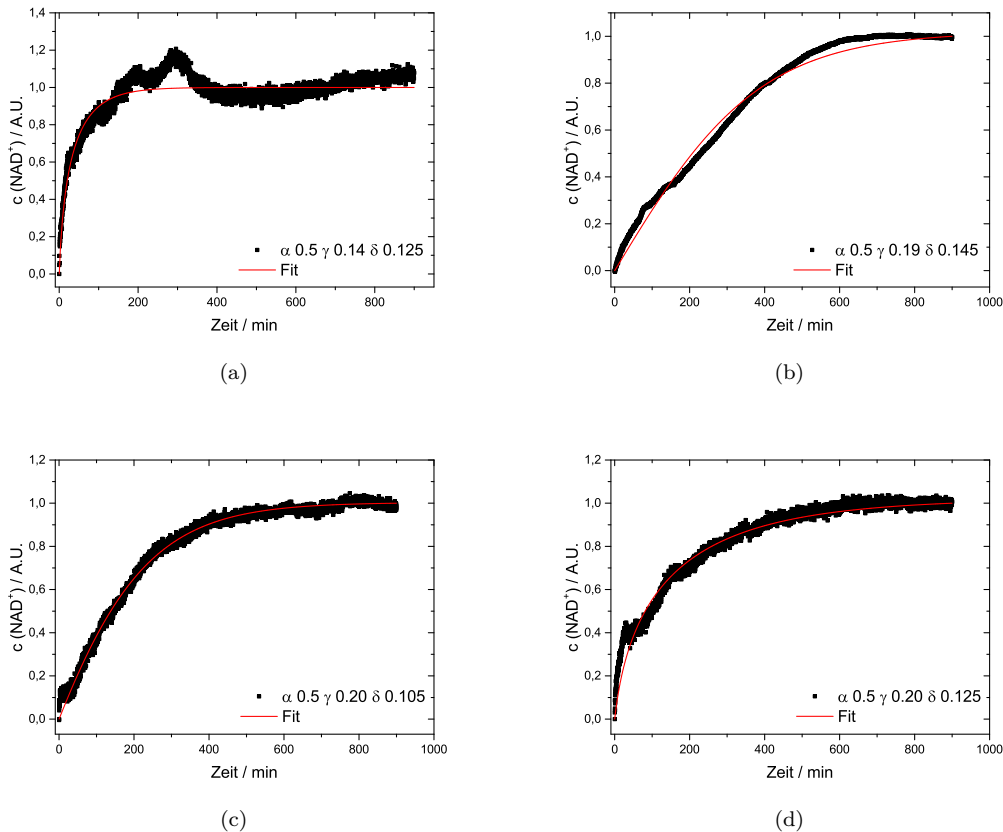


Abb. C.4: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem C_9G_2 β , 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$, $\delta = 0.125$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.145$ (c) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.105$ und (d) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.125$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits der Analyse der Daten.

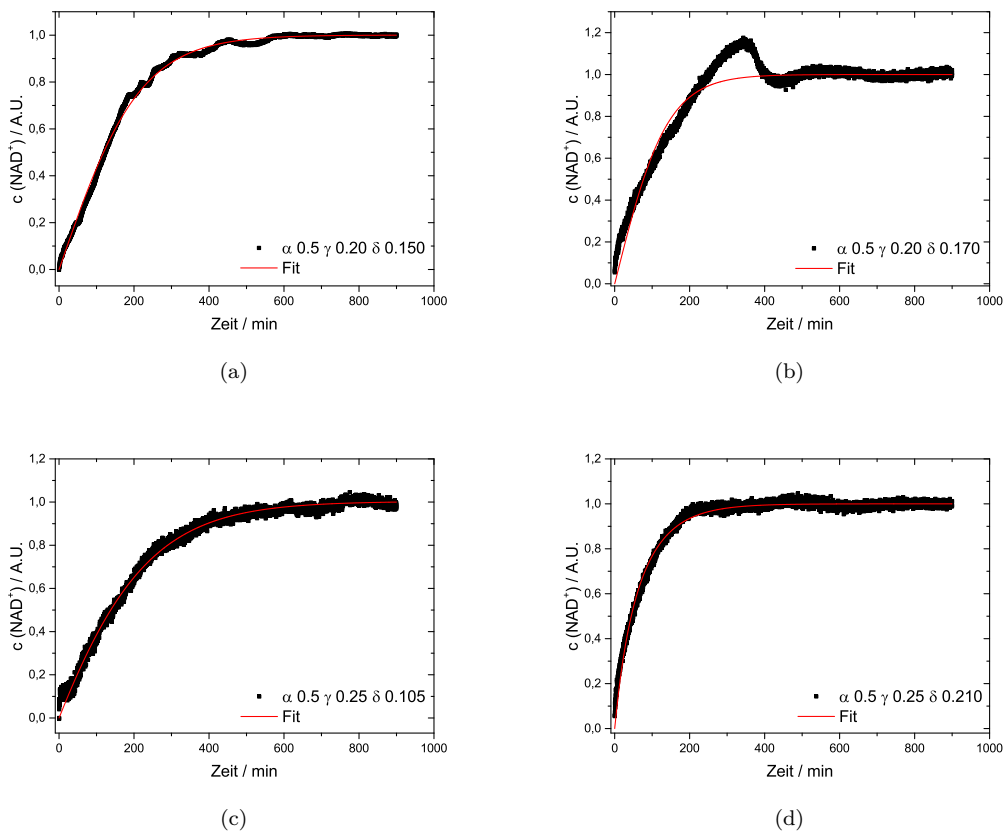


Abb. C.5: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem C_9G_2 β , 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.150$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.20$, $\delta = 0.170$ (c) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.105$ und (d) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.25$, $\delta = 0.210$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits der Analyse der Daten.

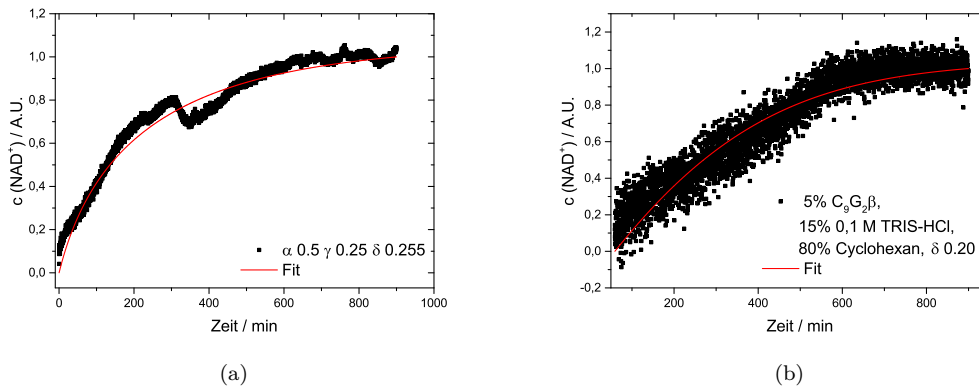


Abb. C.6: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem $\text{C}_9\text{G}_2\beta$, $0,1\text{ M TRIS-HCl}$, Cyclohexan und n -Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,25$, $\delta = 0,255$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der ölkontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $5\% \text{ C}_9\text{G}_2\beta$, $15\% \text{ 0,1 M TRIS-HCl}$ ($\text{pH } 8,1$), $80\% \text{ Cyclohexan}$ und $\delta = 0,20$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits der Analyse der Daten.

Die Ergebnisse aus der Analyse der Kinetikdaten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. In den Tabellen C.1, C.2, C.3, C.4, C.5, C.6, C.7, C.8 und C.9 sind die Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die ADH200 für die bikontinuierlichen Proben zusammengefasst.

Die Ergebnisse für die Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die ADH200 für die ölkontinuierliche Probe sind in Tabelle C.10 zusammengefasst.

Tab. C.1: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.14 δ = 0.125.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	3,4938 E+3	U cm ⁻³
k_{m2}	248,0900	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	2,1751 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	27,0665	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,7216 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	227,656	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,0508	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,3520 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	169,0227	mM
$K_m^{NAD^+}$	1,4757 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	3,3326 x 10 ³	mM

Tab. C.2: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.19 δ = 0.145.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	2,5467	U cm ⁻³
k_{m2}	9,1553 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	5,8714 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,1423 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	3,2724	mM
K_m^{NADH}	4,7041 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,0484 x 10 ⁴	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,5860	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	1,2761 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	87,4836	mM
K_{i2}^{NADH}	28,9527	mM

Tab. C.3: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.20 δ = 0.105.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	267,438	U cm ⁻³
k_{m2}	962,5078	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	968,9787	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	3,9627 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	7,0682 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	1,1767 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	3,0761 x 10 ³	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	575,3310	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	446,3176	mM
$K_m^{NAD^+}$	41,1145	mM
K_{i2}^{NADH}	1,4538 x 10 ⁴	mM

Tab. C.4: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.20 δ = 0.125.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	4,0920 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	246,6083	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,1024 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,0446	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	2,7095 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	2,0043 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,0384	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	2,9491 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	527,2553	mM
$K_m^{NAD^+}$	3,0059 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	23,2186	mM

Tab. C.5: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.20 δ = 0.150.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	3,0298	U cm ⁻³
k_{m2}	9,9804 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,0595 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	3,7045 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	44,3402	mM
K_m^{NADH}	5,1854 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	3,9029 x 10 ⁴	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	3,9485	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	9,9323 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	7,2999	mM
K_{i2}^{NADH}	223,0303	mM

Tab. C.6: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.20 δ = 0.170.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	24,9444	U cm ⁻³
k_{m2}	5,3157 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	3,3147 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,6288 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	9,4262 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	5,2272 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,6596 x 10 ⁴	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,2420	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	1,4580 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	134,3095	mM
K_{i2}^{NADH}	678,0879	mM

Tab. C.7: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.25 δ = 0.105.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	548,1535	U cm ⁻³
k_{m2}	431,8131	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,2342 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	47,5897	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,2822 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	1,9673 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	11,6396	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	123,8913	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	21,7105	mM
$K_m^{NAD^+}$	59,5122	mM
K_{i2}^{NADH}	22,6484	mM

Tab. C.8: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.25 δ = 0.210.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	1,3470 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	853,7848	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,3355 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	590,8909	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	3,0072 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	481,7371	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,3129	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	2,1212 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	300,5301	mM
$K_m^{NAD^+}$	1,8840 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	558,7425	mM

Tab. C.9: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.20 δ = 0.225.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	1,9702 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	481,5025	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	701,9912	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	2,2754	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,8322 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	3,5336 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,0880	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,4976 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	359,0241	mM
$K_m^{NAD^+}$	1,6437 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	0,2150	mM

Tab. C.10: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die ölkontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung 5 % C₉G₂ β, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan und δ = 0.20.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	504,8102	U cm ⁻³
k_{m2}	1,1538 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,4853 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,0906 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	6,4219 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	1,8072 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	443,1320	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	88,8235	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	1,7022 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	539,0911	mM
K_{i2}^{NADH}	0,1003	mM

C.3.2 UV/Vis Kinetikmessungen $C_{11}G_2 \beta$

Die enzymkatalysierte Reaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige ADH200 wurden ebenfalls, wie bei dem System zuvor, mittels UV/vis Spektroskopie im Mikroemulsionssystem basierend auf den Komponenten $C_{11}G_2 \beta$, Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1) und *n*-Pentanol untersucht. Dazu wurde diese enzymkatalysierte Reaktion wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben in den zuvor bei den Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten untersuchten Proben studiert. Die Zusammensetzung der bikontinuierlichen Proben ist in Abschnitt 4.3.2.2 in der Tabelle 4.16 aufgeführt. Des Weiteren wurde diese enzymatisch katalysierte Reaktion mit Hilfe der UV/vis Spektroskopie bei zwei Proben aus dem ölkontinuierlichen Bereich mit den Zusammensetzungen 2% $C_{11}G_2 \beta$, 3% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95% Cyclohexan, $\delta = 0.13$ und 5% $C_{11}G_2 \beta$, 15% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80% Cyclohexan, $\delta = 0.12$ untersucht.

In der Abbildung C.7 (a) und (b) sind die aus den UV/vis Spektroskopie Experimenten erhaltenen Kinetikdaten für die bikontinuierlichen Proben grafisch dargestellt. Abbildung C.7 (c) zeigt die Kinetikdaten für die ölkontinuierlichen Proben.

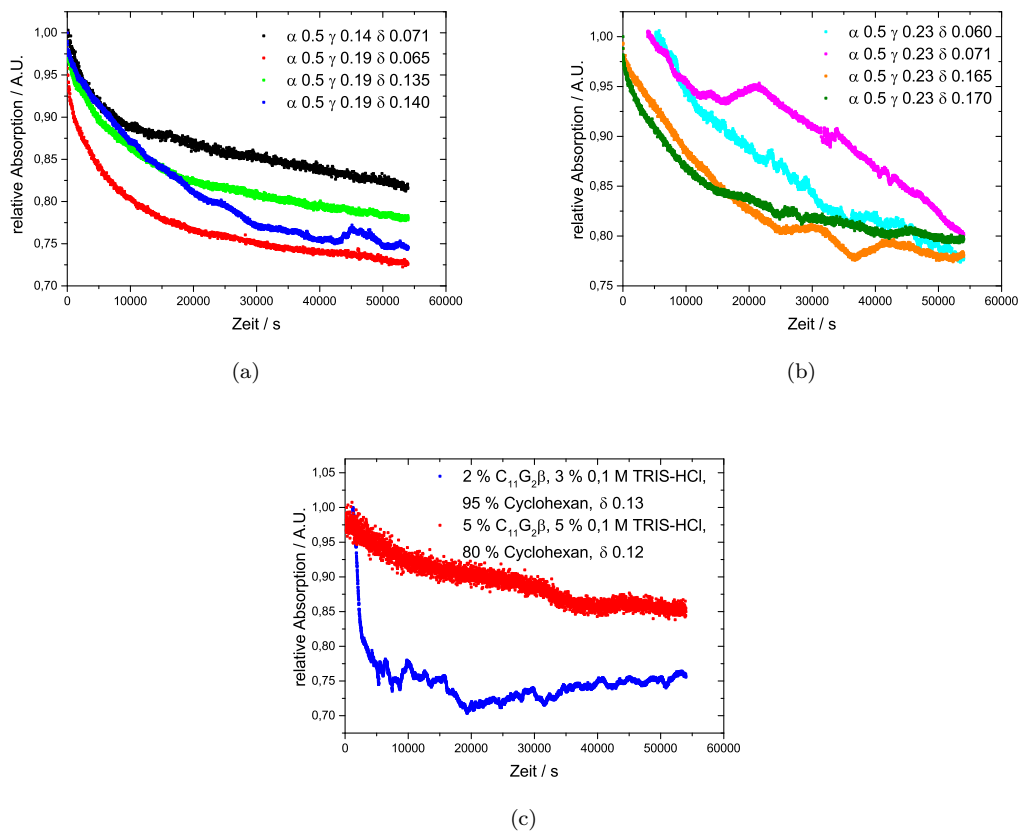


Abb. C.7: Dargestellt sind die UV/vis Kinetikmessungen der Umsetzung von Acetophenon ($c = 8,5 \text{ mM}$) zu 1-Phenylethanol durch die NADH ($c = 0,1324 \text{ mM}$) abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 ($c = 7,78 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$) aus dem System $\text{C}_{11}\text{G}_2 \beta$, $0,1 \text{ M TRIS-HCl}$, Cyclohexan und n -Pentanol. (a) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in vier bikontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,14$, $\delta = 0,071$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,19$, $\delta = 0,065$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,19$, $\delta = 0,135$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,19$, $\delta = 0,140$ (b) zeigt die Kinetikdaten der enzymkatalysierten Reaktion in vier bikontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,23$, $\delta = 0,060$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,23$, $\delta = 0,071$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,23$, $\delta = 0,165$; $\alpha = 0,5$, $\gamma = 0,23$, $\delta = 0,170$ (c) in dieser Darstellung sind die Kinetikdaten der enzymatischen Umsetzung von Acetophenon in zwei ölkontinuierlichen Proben mit den Zusammensetzungen: $2\% \text{ C}_{11}\text{G}_2 \beta$, $3\% \text{ 0,1 M TRIS-HCl}$ ($\text{pH } 8,1$), $95\% \text{ Cyclohexan}$, $\delta = 0,13$ und $5\% \text{ C}_{11}\text{G}_2 \beta$, $15\% \text{ 0,1 M TRIS-HCl}$ ($\text{pH } 8,1$), $80\% \text{ Cyclohexan}$, $\delta = 0,12$. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 340 nm und einer Temperatur von 25° C über einen Zeitraum von 54000 s durchgeführt.

Wie beim System zuvor müssen die Kinetikdaten, wie sie in Abbildung C.7 dargestellt sind, von der relativen Absorption in die zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ umgewandelt werden. Es war ebenso nötig auch bei diesen Kinetikdaten eine Basislinie abzuziehen. Die so für die Auswertung vorbereiteten Kinetikdaten sind in den Abbildungen C.8, C.9 und C.10 grafisch dargestellt.

Durch diese Vorbereitung der Daten war es möglich die Kinetikdaten wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, auszuwerten. Die roten Linien in den folgenden Abbildungen sind die Fits der Analyse. Die Abbildungen C.8 (a) bis (d) und C.9 (a) bis (d) zeigen die Kinetikdaten der bikontinuierlichen Proben. Abbildung C.10 (a) und (b) zeigt die Kinetikdaten und ihre Auswertung für die zwei Proben aus dem ölkontinuierlichen Bereich.

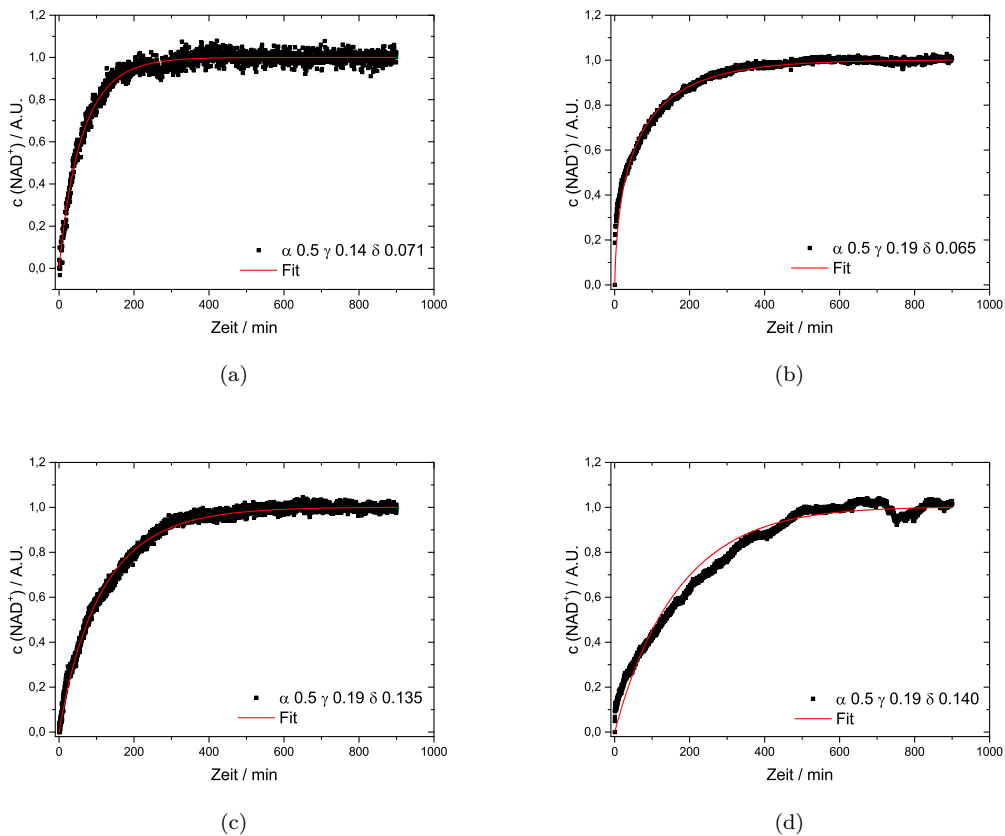


Abb. C.8: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem C_{11}G_2 β , 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.14$, $\delta = 0.071$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.065$ (c) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.135$ und (d) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$, $\delta = 0.140$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits mit den Gleichungen 3.13 und 3.14.

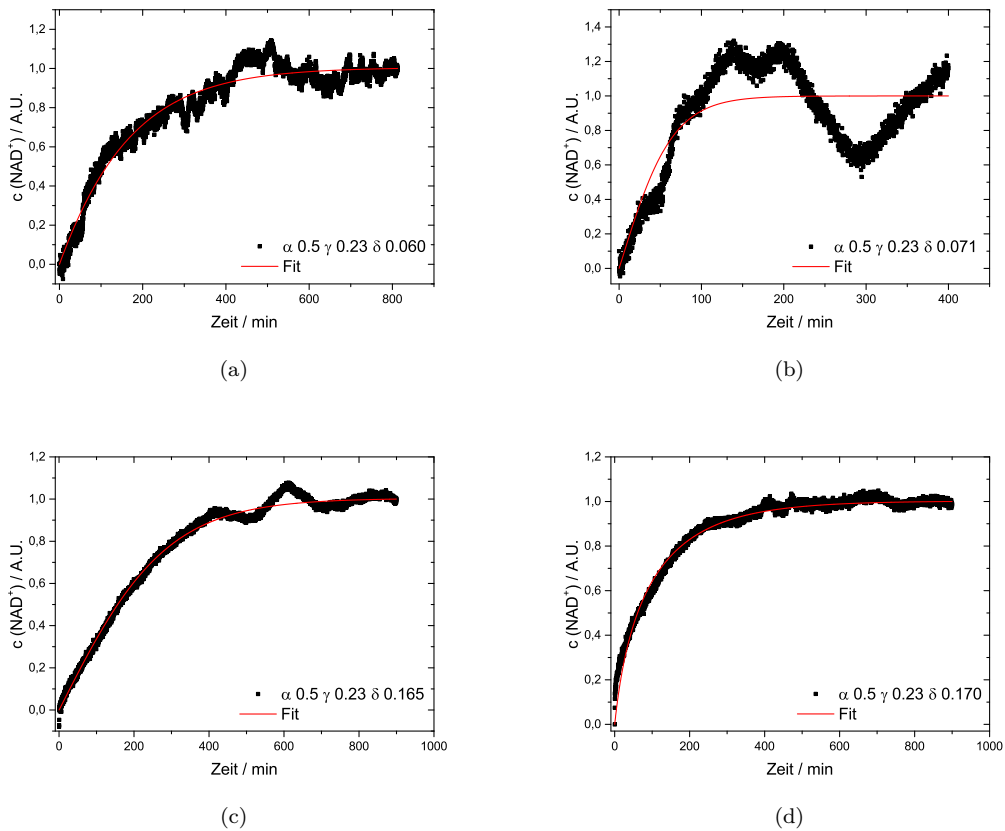


Abb. C.9: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem C_{11}G_2 β , 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.060$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.071$ (c) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.165$ und (d) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der bikontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.23$, $\delta = 0.170$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits mit den Gleichungen 3.13 und 3.14.

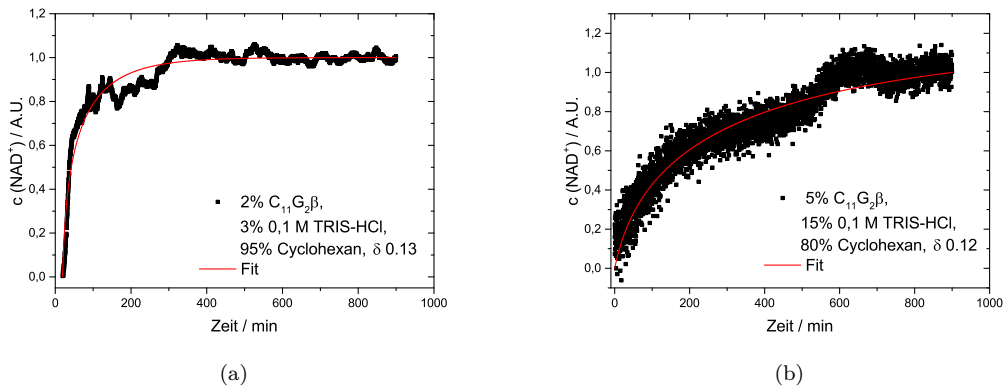


Abb. C.10: Darstellung der zeitabhängigen Konzentrationsänderung von NAD^+ (erhalten aus den UV/vis Kinetikmessungen siehe Abschnitt 3.3.2), welches durch die enzymatische Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 gebildet wird in dem Mikroemulsionssystem $\text{C}_{11}\text{G}_2\beta$, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol. (a) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der ölkontinuierlichen Probe mit der Zusammensetzung 2% $\text{C}_{11}\text{G}_2\beta$, 3% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95% Cyclohexan und $\delta = 0.13$ (b) zeitabhängige Konzentrationsänderung von NAD^+ in der wässrigen Probe mit der Zusammensetzung 5% $\text{C}_{11}\text{G}_2\beta$, 15% 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80% Cyclohexan und $\delta = 0.12$. Die roten durchgezogenen Linien sind die Fits mit den Gleichungen 3.13 und 3.14.

Die Ergebnisse aus der Analyse der Kinetikdaten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Für die bikontinuierlichen Proben sind die Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die ADH200 in den Tabellen C.11, C.12, C.13, C.14, C.15, C.16, C.17 und C.18 zusammengefasst.

Die Kinetikparameter dieser Umsetzung für die ölkontinuierlichen Proben sind in den Tabellen C.19 und C.20 aufgeführt.

Tab. C.11: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.14 δ = 0.071.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	841,5347	U cm ⁻³
k_{m2}	602,2550	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,4095 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,6770	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	9,7936 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	284,0281	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,6881	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	6,9629 x 10 ³	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	7,4291 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	7,0680 x 10 ³	mM
K_{i2}^{NADH}	8,0843 x 10 ³	mM

Tab. C.12: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.19 δ = 0.065.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	2,5887 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	5,0725	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	794,7923	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,0150	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,8623 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	341,9841	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,4393	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	2,3782 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	2,8696	mM
$K_m^{NAD^+}$	3,4297 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	8,8513 x 10 ³	mM

Tab. C.13: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.19 δ = 0.135.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	2,0851 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	3,7181 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	730,1294	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,3596	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	7,4329 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	2,5095 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	4,2164 x 10 ³	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	2,1204 x 10 ³	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	311,8993	mM
$K_m^{NAD^+}$	2,0856 x 10 ³	mM
K_{i2}^{NADH}	0,0612	mM

Tab. C.14: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.19 δ = 0.140.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	909,9453	U cm ⁻³
k_{m2}	5,2919 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	1,5242 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,3339	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,5532 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	924,3431	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	5,8552	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,1647 x 10 ³	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	498,3980	mM
$K_m^{NAD^+}$	551,4108	mM
K_{i2}^{NADH}	0,0336	mM

Tab. C.15: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.23 δ = 0.060.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	754,8030	U cm ⁻³
k_{m2}	470,1215	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	735,8227	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	195,8740	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	2,5025 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	1,7271 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	18,2371	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	135,9235	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	126,7253	mM
$K_m^{NAD^+}$	434,2130	mM
K_{i2}^{NADH}	15,1103	mM

Tab. C.16: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.23 δ = 0.071.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	9,1458	U cm ⁻³
k_{m2}	1,4692 x 10 ⁴	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	3,4973 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,8223 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	7,6831 x 10 ³	mM
K_m^{NADH}	3,8594 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,5802 x 10 ⁴	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,6824	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	2,2094 x 10 ⁴	mM
$K_m^{NAD^+}$	27,7858	mM
K_{i2}^{NADH}	1,0526 x 10 ⁴	mM

Tab. C.17: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.23 δ = 0.165.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	6,3254	U cm ⁻³
k_{m2}	5,0727 x 10 ³	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	3,8948 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,9355 x 10 ⁴	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	404,2253	mM
K_m^{NADH}	2,0256 x 10 ⁶	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,2364 x 10 ⁴	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	34,4639	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	1,3566 x 10 ³	mM
$K_m^{NAD^+}$	10,7557	mM
K_{i2}^{NADH}	240,2073	mM

Tab. C.18: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die bikontinuierliche Probe aus dem System C₁₁G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung α = 0.5 γ = 0.23 δ = 0.170.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	4,9243 x 10 ³	U cm ⁻³
k_{m2}	18,5970	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	2,2809 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,0920	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	1,9544 x 10 ⁴	mM
K_m^{NADH}	1,1238 x 10 ³	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	1,8423	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	1,9551 x 10 ⁴	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	15,5836	mM
$K_m^{NAD^+}$	1,6356 x 10 ⁴	mM
K_{i2}^{NADH}	8,0217 x 10 ³	mM

Tab. C.19: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die ölkontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung 2 % C₁₁G₂ β, 3 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 95 % Cyclohexan und δ = 0.13

Parameter		Einheiten
k_{m1}	$2,0301 \times 10^3$	U cm ⁻³
k_{m2}	4,0164	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	$2,1874 \times 10^3$	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,0569	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	$1,7309 \times 10^4$	mM
K_m^{NADH}	117,6621	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,1199	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	$1,8869 \times 10^4$	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	23,6103	mM
$K_m^{NAD^+}$	$1,9612 \times 10^4$	mM
K_{i2}^{NADH}	$4,7332 \times 10^3$	mM

Tab. C.20: Die aus der Analyse der Kinetikmessungen erhaltenen Kinetikparameter der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase ADH200 für die ölkontinuierliche Probe aus dem System C₉G₂ β, 0,1 M TRIS-HCl, Cyclohexan und *n*-Pentanol mit der Zusammensetzung 5 % C₁₁G₂ β, 15 % 0,1 M TRIS-HCl (pH 8,1), 80 % Cyclohexan und δ = 0.12.

Parameter		Einheiten
k_{m1}	$2,3993 \times 10^3$	U cm ⁻³
k_{m2}	10,4314	U cm ⁻³
$K_m^{Acetophenon}$	$2,2217 \times 10^3$	mM
$K_{i1}^{(S)-1-Phenylethanol}$	0,1348	mM
$K_{i1}^{Acetophenon}$	$2,0230 \times 10^4$	mM
K_m^{NADH}	$1,1217 \times 10^3$	mM
$K_{i1}^{NAD^+}$	0,0570	mM
$K_m^{(S)-1-Phenylethanol}$	$1,6652 \times 10^4$	mM
$K_{i2}^{Acetophenon}$	1,0503	mM
$K_m^{NAD^+}$	$1,7287 \times 10^4$	mM
K_{i2}^{NADH}	$1,4879 \times 10^3$	mM

C.3.3 Vergleich der Systeme basierend auf $C_9G_2 \beta$ und $C_{11}G_2 \beta$

Bei den Mikroemulsionssystemen basierend auf den Komponenten Cyclohexan, *n*-Pentanol, 0,1 M TRIS-HCl Puffer und den Tensiden $C_9G_2 \beta$ bzw. $C_{11}G_2 \beta$ konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} nicht von der internen Struktur der jeweiligen Mikroemulsionssysteme sondern von dem Tensidgehalt und dem Cotensidgehalt abhängig sind. In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Tensids auf die Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Zusammensetzung der Mikroemulsion betrachtet werden. Abbildung C.11 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit des Tensids (a). In den Abbildungen C.11 (b) und (c) ist jeweils der Vergleich zwischen einer Probe mit bikontinuierlicher Struktur und einer Probe mit entweder einer zylindrischen Struktur für das System basierend auf dem Tensid $C_9G_2 \beta$ oder einer elipsoidalen Struktur für das System mit dem Tensid $C_{11}G_2 \beta$ dargestellt.

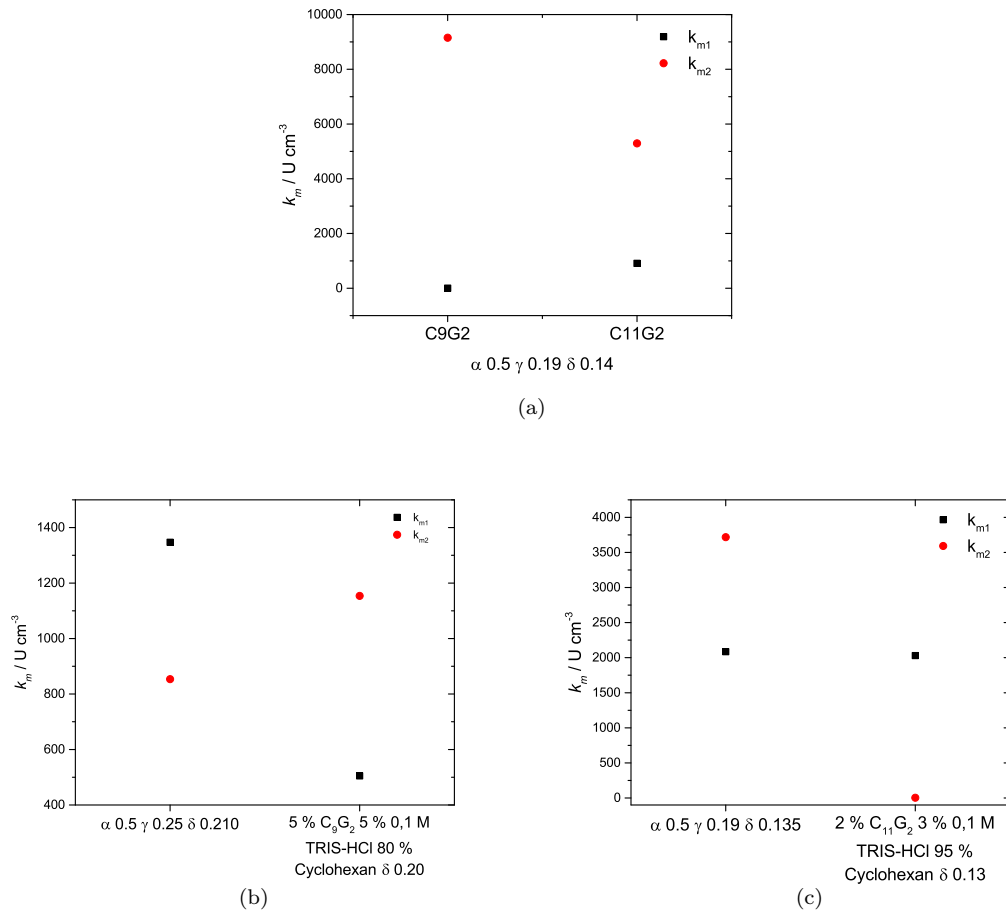


Abb. C.11: Ergebnisse der Analyse der UV/vis Kinetikmessungen für die Umsetzungsreaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol durch die NADH abhängige Alkoholdehydrogenase (ADH200). (a) Ergebnisse der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für die beiden bikontinuierlichen Proben mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$ $\gamma = 0.19$ und $\delta = 0.14$ aus den Systemen Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl, *n*-Pentanol und den Tensiden C₉G₂ β und C₁₁G₂ β . (b) Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für eine bikontinuierliche und eine ölkontinuierliche Probe aus dem System Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl, *n*-Pentanol und C₉G₂ β mit ähnlichem Cotensidgehalt. (c) Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für eine bikontinuierliche und eine ölkontinuierliche Probe aus dem System Cyclohexan, 0,1 M TRIS-HCl, *n*-Pentanol und C₁₁G₂ β mit ähnlichem Cotensidgehalt.

Abbildung C.11 (a) zeigt die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für die Probe mit einem Öl zu Wasserverhältnis von 1:1, einem Tensidgehalt von $\gamma = 0.19$ und einem Cotensidgehalt von $\delta = 0.14$. Diese bikontinuierlichen Mikroemulsionsproben wurden mit dem Tensid C₉G₂ β und mit dem Tensid C₁₁G₂ β formuliert. Aus Abbildung C.11 ist zu erkennen, dass k_{m1} mit C₉G₂ β etwas geringer ist als mit C₁₁G₂ β . Der umgekehrte Fall ist bei k_{m2} zu beobachten. Der Wert für k_{m2}

liegt bei der Probe mit $C_{11}G_2 \beta$ niedriger als bei der Probe mit $C_9G_2 \beta$.

In der Abbildung C.11 (b) sind die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für eine bikontinuierliche Mikroemulsionsprobe mit den Geschwindigkeitskonstanten einer Mikroemulsionsprobe mit zylindrischer Struktur aus dem System basierend auf dem Tensid $C_9G_2 \beta$ zum Vergleich grafisch dargestellt. Beide Proben besitzen einen fast gleichen Cotensidgehalt von $\delta = 0.21$ bei der bikontinuierlichen Probe und $\delta = 0.20$ bei der Probe mit zylindrischer Struktur. Die beiden Proben unterscheiden sich im Tensidgehalt, im Öl zu Wasserverhältnis und in der internen Struktur. Es fällt sehr stark auf, dass bei der bikontinuierlichen Probe k_{m1} größer ist als k_{m2} , bei der Probe mit der zylindrischen Struktur ist es genau umgekehrt. Hier liegt k_{m2} viel höher als k_{m1} .

Die Abbildung C.11 (c) zeigt die Geschwindigkeitskonstanten k_{m1} und k_{m2} für eine bikontinuierliche Mikroemulsionsprobe und eine Mikroemulsionsprobe mit ellipsoidaler Struktur aus dem Mikroemulsionssystem basierend auf dem Tensid $C_{11}G_2 \beta$. Bei diesem System verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten genau umgekehrt wie im System basierend auf dem Tensid $C_9G_2 \beta$ (siehe Abbildung C.11 (b)). Bei der bikontinuierlichen Probe ist der Wert für k_{m2} fast doppelt so groß wie der Wert für k_{m1} . Bei der Probe mit der ellipsoidalen Struktur ist der Wert für k_{m1} größer als der Wert für k_{m2} . Auffällig ist, dass k_{m1} bei beiden Proben einen ähnlichen Wert besitzt.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol bei den beiden Proben mit der Zusammensetzung $\alpha = 0.5$, $\gamma = 0.19$ und $\delta = 0.14$ für die beiden Systeme mit $C_9G_2 \beta$ und $C_{11}G_2 \beta$ (siehe C.11 (a)) ist zu erkennen, dass die Rückreaktion begünstigt wird. Beide Proben besitzen ähnliche Strukturgrößen.

Symbolverzeichnis

α	Massenbruch der Öls in der Mischung Öl und Wasser
γ	Massenbruch der Tensids in der Mischung Tensid, Öl und Wasser
δ	Massenbruch der Alkohols in der gesamten Mischung
$\bar{\delta}$	mittlerer Alkoholgehalt des Dreiphasengebietes
$\bar{\gamma}$	geringste Tensidmenge um eine einphasige Mikroemulsion zu formulieren
X-Punkt	Fischpunkt, Übergang vom Dreiphasen- ins Einphasengebiet
γ_0	Tensidmenge, bei der das Dreiphasengebiet beginnt
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
T	Temperatur
ΔG_0	freie Enthalpie
L_α - Phase	lamellare Phase
c_1 und c_2	Hauptkrümmungen
c_0	spontane Krümmung
R_1 und R_2	Hauptkrümmungsradien
H	mittlere Krümmung
K	Gauß'sche Krümmung
κ	mittlere elastische Konstante
κ'	Gauss'sche elastische Krümmung
F	elastische freie Energie
A	Fläche
N_A	Avogadro Konstante
k_B	Boltzmann Konstante
ξ_{TS}	Korrelationslänge des Teubner-Strey Modells
d_{TS}	Domänengröße des Teubner-Strey Modells
κ	renormierte Biegesteifigkeitskonstante
κ_{TS}	Biegesteifigkeitskonstante in Einheiten von $k_B T$ aus dem Teubner-Strey Modell
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung

SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung
DSC	dynamische Differenzkalometrie
h	Plancksches Wirkungsquantum
m	Masse
θ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
q	Streuvektor
I	Intensität
t	Zeit
E	Energie
σ	Oberflächenspannung
Γ	Grenzflächenkonzentration
a	Geometriefaktor
a_s	Kopfgruppenplatzbedarf
v_s	molekulares Volumen
μ	chemisches Potenzial
P	Packungsparameter
K_M	Michaelis-Menten Konstante

Literaturverzeichnis

- [1] N. Garti, D. Lichtenberg, and T. Silberstein. The Hydrolysis of Phosphatidylcholine by Phospholipase A₂ in Microemulsion as Microreactor. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 20:357 – 374, 1999.
- [2] K. Holmberg and E. Osterberg. Enzymatic preparation of monoglycerides in microemulsion. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 65:1544 – 1548, 1988.
- [3] H. Stamatis, A. Xenakis, and F. N. Kolisis. Bioorganic reaction in microemulsions: the case of lipases. *Biotechnol. Adv.*, 17:293 – 318, 1999.
- [4] C. M. L. Carvalho and J. M. S. Cabral. Reverse micelles as reaction media for lipases. *Biochimie*, 82:1063 – 1085, 2000.
- [5] F. Rossi, S. Ristori, M. Rustici, N. Marchettini, and E. Tiezzi. Dynamics of pattern formation in biomimetic systems. *J. Theor. Biol.*, 255:404 – 412, 2008.
- [6] M.-J. Schwuger, K. Stickdorn, and R. Schomäcker. Microemulsions in Technical Processes. *Chem. Rev.*, 95:849 – 864, 1995.
- [7] S. R. Dugan. *Surfactant Science Series: Microemulsions in Food: Properties and Applications*, volume 66. Marcel Dekker INC, New York, 1997.
- [8] T. F. Tudors. *Surfactant Science Series: Microemulsions in Agrochemicals: Industrial Applications of Microemulsions*, volume 66. Marcel Dekker INC, New York, 1997.
- [9] C. Stubenrauch. *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Wiley-VCH Verlag, Oxford, 2009.
- [10] T. Spehr, B. Frick, I. Grillo, and B. Stühn. Supercooling of water confined in reverse micelles. *J. Phys. Condensed Matter*, 20(10):104204 – 104210, 2008.

- [11] T. Spehr, B. Frick, I. Grillo, P. Falus, M. Müller, and B. Stühn. Structure and dynamics of Reverse Micelles containing supercooled water investigated by neutron scattering. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 79(3):031404, 2009.
- [12] W. Meier. Kerr Effect Measurements on a Poly(oxyethylene) Containing Water-in-Oil Microemulsion. *J. Phys. Chem. B*, 101(6):919 – 921, 1997.
- [13] W. Meier. Poly(oxyethylene) Adsorption in Water/Oil Microemulsions: A Conductivity Study. *Langmuir*, 12(5):1188 – 1192, 1996.
- [14] M. Müller, B. Stühn, K. Busse, and J. Kressler. Modification of a reverse Microemulsion with a fluorinated triblock copolymer. *J. Colloid Interface Sci.*, 335(2):228 – 233, 2009.
- [15] M. Kahlweit and R. Strey. Phasenverhalten ternärer Systeme des Typs H_2O – Öl – nichtionisches Amphiphil. *Angew. Chemie*, 97:655 – 669, 1985.
- [16] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomäcker. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 1. *Langmuir*, 4(3):499 – 511, 1988.
- [17] M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, R. Schomäcker, and D. Haase. General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. *Langmuir*, 5(2):305 – 315, 1989.
- [18] M. Kahlweit, R. Strey, and G. Busse. Microemulsions: a qualitative thermodynamic approach. *J. Phys. Chem.*, 94(10):3881 – 3894, 1990.
- [19] K.-V. Schubert and E. W. Kaler. Nonionic Microemulsions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:190 – 205, 1996.
- [20] T. Sottmann and R. Strey. Shape Similarities of Ultra-Low Interfacial Tension Curves in Ternary Microemulsion Systems of the Water-Alkane- C_iE_j Type. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:237 – 241, 1996.
- [21] R. Strey. Microemulsions microstructure and interfacial curvature. *Colloid Polym. Sci.*, 272:1005 – 1019, 1994.

- [22] J. Hartleib and H. Rüterjans. High-Yield Expression, Purification and Characterization of Recombinant Diisopropylfluorophosphatase from *Loligo vulgaris*. *Protein Expression and Purification*, 21:210 – 219, 2001.
- [23] E. I. Scharff, J. Koepke, G. Fritsch, C. Lücke, and H. Rüterjans. Crystal structure of diisopropylfluorophosphatase from *Loligo vulgaris*. *Structure*, 9:493 – 502, 2001.
- [24] A. Richardt, M.-M. Blum, and S. Mitchell. Enzymatische Dekontamination von Nervenkampfstoffen: Was wissen Calamari über Sarin? *Chemie in unserer Zeit*, 40(40):252 – 259, 2006.
- [25] H. D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid Systeme: Physik und Chemie*. Springer, 2002.
- [26] T. Wolff and H. Hegewald. Light induced switching of conductivity in AOT - isooctane - water - microemulsions via photoreactions of solubilizates. *Colloid Surf. A*, 164(2 - 3):279 – 285, 2000.
- [27] R. Strey. *Zur Mikrostruktur von Mikroemulsionen*. PhD thesis, Georg - August Universität Göttingen, 1978.
- [28] J. H. Schulman and T. S. Mc Roberts. On the structure of transparent water and oil dispersions (solubilised oils). *Trans. Faraday Soc.*, 42B:165 – 170, 1946.
- [29] J. H. Schulman and D. P. Riley. X-Ray investigation of the structure of transparent oil - water disperse systems I. *J. Colloid Sci.*, 3(4):373 – 405, 1948.
- [30] T. P. Hoar and J. H. Schulman. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. *Nature*, 152:102 – 103, 1943.
- [31] P. A. Winsor. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948.
- [32] K. Shinoda and H. Arai. Solubility of nonionic surface-active agents in hydrocarbons. *J. Colloid Sci.*, 20:93 – 97, 1965.

- [33] M. Kahlweit, E. Lessner, and R. Strey. Influence of the properties of the oil and the surfactant on the phase behavior of systems of the type water-oil-nonionic surfactant. *J. Phys. Chem*, 87:5032 – 5040, 1983.
- [34] S. E. Friberg. Microemulsions, hydrotropic solutions and emulsions, a question of phase equilibria. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 48:578 – 581, 1971.
- [35] S. I. Ahmad, K. Shinoda, and S. E. Friberg. Microemulsions and phase equilibria. Mechanism of the formation of so-called microemulsions studied in connection with phase diagram. *J. Colloid Interface Sci.*, 47:32 – 37, 1974.
- [36] S. E. Friberg. *Interfacial Phenomena in Apolar Media*. G. D. Parfitt, 1987.
- [37] W. Pritzkow. Die Tenside. *Journal für Praktische Chemie / Chemiker Zeitung*, 336(5):473, 1994.
- [38] B. Tiedemann and I. Ahlfeld. Hausarbeit Grenzflächenchemie: Die flüssige Verbindung.
- [39] H. Roth and H. Fenner. *Arzneistoffe*. Thieme Stuttgart, 1998.
- [40] *Brockhaus ABC Chemie*. VEB F. A. Brockhaus Verlag, Leipzig, 1965.
- [41] W. von Rybinski and K. Hill. Alkylpolyglycoside – Eigenschaften und Anwendungen einer neuen Tensidklasse. *Angew. Chem.*, 110:1394 – 1412, 1998.
- [42] K. Shinoda and H. Saito. The effect of temperature on the phase equilibria and the types of dispersions of the ternary system composed of water, cyclohexane, and nonionic surfactant. *J. Colloid Interface Sci.*, 26:70 – 74, 1968.
- [43] P. A. Winsor. *Solvent Properties on Amphiphilic Compounds*. Butterworths Scientific Publ., London, 1954.
- [44] B. M. Knickerbocker, C. V. Pesheck, H. T. Davis, and L. E. Scriven. Patterns of three-liquid-phase behavior illustrated by alcohol-hydrocarbon-water-salt mixtures. *J. Phys. Chem*, 86:393 – 400, 1982.
- [45] P.B. Canham. The minimum energy of bending as a possible explanation of the biconcave shape of the human red blood cell. *Journal of Theoretical Biology*, 26:61 – 76, IN7 – IN8, 77 – 81, 1970.

- [46] W. Helfrich. Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments. *Z Naturforsch C.*, 28c:693 – 703, 1973.
- [47] D. F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain*. Wiley-VCH Verlag, 1994.
- [48] U. Olsson, K. Shinoda, and B. Lindman. Change of the structure of microemulsions with the hydrophile-lipophile balance of nonionic surfactant as revealed by NMR self-diffusion studies. *J. Phys. Chem.*, 90(17):4083 – 4088, 1986.
- [49] U. Olsson and H. Wennerström. Globular and bicontinuous phases of nonionic surfactant films. *Adv. J. Coll. Int. Sci.*, 49:113 – 146, 1994.
- [50] L. E. Scriven. Equilibrium bicontinuous structure. *Natur*, 263:123 – 125, 1976.
- [51] J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince. Mechanism of Formation and Structure of Microemulsions by Electron Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 63(10):1677 – 1680, 1959.
- [52] C. Tanford. *The Hydrophobic Effect*. Wiley & Sons, 1980.
- [53] M. Borkovec. From micelles to microemulsion droplets: Size distributions, shape fluctuations, and interfacial tensions. *J. Phys. Chem.*, 91(10):6268 – 6281, 1989.
- [54] K. S. Chan and D. O. Shah. The molecular Mechanism for achieving ultra low interfacial tension minimum in a petroleum sulfonate/oil/brine system. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 1(1):55 – 95, 1980.
- [55] C. Thunig, H. Hoffmann, and G. Platz. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 79:297, 1989.
- [56] N. Freiburger, C. Moitzi, L. de Campo, and O. Glatter. An attempt to detect bicontinuity from SANS data. *J. Colloid Interface Sci.*, 312(1):59 – 67, 2007.
- [57] M. Kahlweit, G. Busse, and J. Winkler. Electric conductivity in microemulsions. *J. Chem. Phys.*, 99(7):5605 – 5614, 1993.

- [58] A. Zilman and R. Granek. Undulations and Dynamic Structure Factor of Membranes. *Physical Review Letters*, 77:4788 – 4791, 1996.
- [59] S. Wellert, B. Tiersch, J. Koetz, A. Richardt, A. Lapp, O. Holderer, J. Gäb, M.-M. Blum, C. Schulreich, R. Stehle, and T. Hellweg. The DFPase from *Loligo vulgaris* in sugar surfactant-based bicontinuous microemulsions: Structure, dynamics and enzyme activity. *European Biophysics Journal*, 40:761 – 774, 2011.
- [60] S. Wellert, M. Karg, H. Imhof, A. Steppin, H.-J. Altmann, M. Dolle, A. Richardt, B. Tiersch, J. Koetz, A. Lapp, and T. Hellweg. Structure of biodiesel based bicontinuous microemulsions for environmentally compatible decontamination: A small angle neutron scattering and freeze fracture electron microscopy study. *J. Colloid Interface Sci.*, 325:250 – 258, 2008.
- [61] M.-M. Blum and A. Richardt. *Decontamination of warfare Agents: Enzymatic Methods for the Removal of B/C Weapons*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [62] T. Ke and A. M. Klibanov. On Enzymatic Activity in organic Solvents as a Function of Enzyme History. *Biotechnol. Bioeng.*, 57:746 – 750, 1998.
- [63] L. Dai and A. M. Klibanov. Striking activation of oxidative enzymes suspended in nonaqueous media. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96:9475 – 9478, 1999.
- [64] A. Zaks and A. M. Klibanov. The Effect of Water on Enzyme Action in Organic Media. *J. Biol. Chem.*, 263:8017 – 8021, 1988.
- [65] L. Michaelis and M. L. Menten. Die Kinetik der Invertinwirkung. *Biochem. Zeitschrift*, 49:333 – 369, 1913.
- [66] H. Lineweaver and D. Burk. The Determination of Enzyme Dissociation Constants. *J. Am. Chem. Soc.*, 56:658 – 667, 1936.
- [67] M. Biselli, U. Kargl, and C. Wandrey. *Reaction Engineering for Enzyme-Catalyzed Biotransformation*. VCH - Weinheim, 1995.
- [68] P. L. Luisi. Enzyme als Gastmoleküle in inversen Mizellen. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 24:439 – 450, 1985.

- [69] V. R. Ramakrishnam, A. Darszon, and M. Montall. A Small Angle X-ray Scattering Study of a Rhodopsin-Lipid Complex in Hexane. *J. Biol. Chem.*, 258:4857 – 4860, 1983.
- [70] G. Bode, M. Lade, and R. Schomäcker. Kinetik einer Phenylalkylierung in Mikroemulsionen mit Exzeßphasen. *Chem. Ing. Tech.*, 71:877 – 881, 1999.
- [71] E. Ruckstein and P. Karpe. Enhanced Enzymatic Activity in Reversed Micelles. *Biotechnol. Lett.*, 12:241 – 246, 1990.
- [72] D. G. Hayes and E. Gulari. Esterification Reaction of Lipase in Reversed Micelles. *Biotechnol. Bioeng.*, 35:793 – 801, 1990.
- [73] D. Han and J. S. Rhee. Characteristics of lipase-catalyzed hydrolysis of olive oil in AOT-Isooctane reverse micelles. *Biotechnol. Bioeng.*, 28:1250 – 1255, 1986.
- [74] K. Holmberg. Organic Reactions in Microemulsions. *Adv. J. Coll. Int. Sci.*, 51:134 – 174, 1994.
- [75] S. Y. Huang, H. L. Chang, and M. Gotto. Preparation of surfactant-coated lipase for the Esterification of geraniol and acetic acid in organic solvents. *Enz. Microbial. Technol.*, 22:552 – 557, 1998.
- [76] C. Laane, S. Boeren, K. Vos, and C. Veeger. Rules for optimisation of Biocatalysis in organic solvents. *Biotechnol. Bioeng.*, 30:81 – 87, 1987.
- [77] K. Griebenow and A. M. Klibanov. On Protein Denaturation in Aqueous - Organic Mixtures but Not in Organic Solvents. *J. Am. Chem. Soc.*, 47(118):11695 – 11700, 1996.
- [78] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- [79] H. Sonntag. *Lehrbuch der Kolloidwissenschaften*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1977.
- [80] J. W. Gibbs. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Connect. Acad.*, 3:375, 1876.

- [81] D. F. Evans and H. Wennerström. *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. Wiley-VCH Verlag, second edition, 1999.
- [82] *Genetic Algorithms and Machine Learning*. Number 3. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [83] D. E. Goldberg. *Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*. Addison-Wesley, 1989.
- [84] A. R. Conn, N. I. M. Gloud, and P. L. Toint. A globally convergent augmented Lagrangian algorithm for optimization with general constraints and simple bounds. *SIAM J. Numer. Anal.*, 28(2):545 – 572, 1991.
- [85] J. Horn, N. Nafpliotis, and D.E. Goldberg. A Niche Pareto Genetic Algorithm for Multiobjective Optimization. volume 1, pages 82 – 87. First IEEE Conference on Evolutionary Computation, IEEE World Congress on Computational Intelligence, 1994.
- [86] A. R. Conn, N. I. M. Gloud, and P. L. Toint. A globally convergent Lagrangian barrier algorithm for optimization with general inequality constraints and simple bounds. *Mathematics of Computation*, 66(217):261 – 288, 1997.
- [87] Joachim Kohlbrecher. *User guide for the SASfit software package analysis*. Paul Scherrer Institute Laboratory for Neutron Scattering (LNS) CH-5232 Villigen PSI, <https://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.pdf>, 10 2015.
- [88] M. Teubner and R. Strey. Origin of the scattering peak in microemulsions. *The Journal of Chemical Physics*, 87:3195 – 3200, 1987.
- [89] T. Sottmann, R. Strey, and S.-H. Chen. A small angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water-oil interface: Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity. *J. Phys. Chem*, 106:6483 – 6491, 1997.
- [90] T. Sottmann and R. Strey. Struktur und Grenzflächenspannungen in Mikroemulsionen. *Tenside, Surf. Det.*, 35, 1998.

- [91] K. V. Schubert and R. Strey. Small-Angle Neutron-Scattering from Microemulsions near the Disorder Line in Water/Formamide - Octane - C_iE_j Systems. *J. Chem. Phys.*, 95:8532, 1991.
- [92] K. V. Schubert, R. Strey, S. R. Kline, and E. W. Kaler. Small-Angle Neutron-Scattering near Lifshitz Lines - Transition from Weakly Structured Mixtures to Microemulsions. *J. Chem. Phys.*, 101:5343, 1994.
- [93] T. Sottmann. *Eigenschaften von internen Grenzflächen*. PhD thesis, Georg-August-Universität zu Göttingen, 1997.
- [94] G. Gompper, H. Endo, M. Mihailescu, J. Allgaier, M. Monkenbusch, D. Richter, B. Jakobs, and T. Sottmann. Measuring bending rigidity and spatial renormalization in bicontinuous microemulsions. *Euro. Phys. Lett.*, 56:683, 2001.
- [95] G. Beaucage. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J. Appl. Cryst.*, 29:134 – 146, 1996.
- [96] L. Auvray and P. Auroy. *Neutron, X-Ray and Light Scattering*. Elsevier Science Publishers, 1991.
- [97] J. Kohlbrecher and I. Bressler. *SASfit*. <http://kurweb.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>, 6 2014.
- [98] O. Glatter. *GIFT: small angle scattering data evaluation software*. <http://physchem.kfunigraz.ac.at/sm/Index.html>, 6 2014.
- [99] A. Bergmann, G. Fritz, and O. Glatter. Solving the generalized indirect Fourier transformation (GIFT) by Boltzmann simplex simulated (BSSA). *J. Appl. Cryst.*, 33:1212 – 1216, 2000.
- [100] M. Summers, J. Eastoe, S. Davis, Z. Du, R. M. Richardson, R. K. Heenan, D. Steytler, and I. Grillo. Polymerization of cationic surfactant phases. *Langmuir*, 17(17):5388 – 5397, 2001.
- [101] G. Fournet. Étude Théorique et Experimentale de la Diffusion des Rayons X, par les Ensembles Denses de Particules. *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, 74:39, 1951.

- [102] O. Glatter and O. Kratky. *Small Angle X-Ray Scattering*. Academic Press, London, 1982.
- [103] J. S. Pedersen and P. Schurtenberger. Cross-section structure of cylindrical and polymer-like Micelles from small-angle scattering data. 1. Test of analysis methods. *J. Appl. Cryst.*, 29:646 – 661, 1996.
- [104] P. Schurtenberger, G. Jerke, C. Cavaco, and J. S. Pederson. Cross-section structure of cylindrical and polymer-like Micelles from small-angle scattering data. 2. Experimental results. *Langmuir*, 12(10):2433 – 2440, 1996.
- [105] A. Guinier. La diffraction des rayons X aux très petits angles: applications a l'étude de phenomenes ultramicroscopiques. *Ann. de Phys.*, 12:161 – 237, 1939.
- [106] *Neutron News*, 3(3):29 – 37, 1992.
- [107] H. Bagger-Jørgensen, L. Coppola, K. Thuresson, U. Olsson, and K. Mortensen. Phase behavior, microstructure and dynamics in a nonionic Microemulsion on addition of hydrhydrophobic end-capped poly(ethyleneoxide). *Langmuir*, 13(16):4204 – 4218, 1997.
- [108] J. Huang, J. Sung, and X.-L. Wu. The Effect of H₂O and D₂O on a water-in-oil microemulsion. *J. Colloid Interface Sci.*, 132(1):34 – 42, 1989.
- [109] <http://www-llb.cea.fr/en/fr-en/pdf/paxy-llb.pdf>, April 2015.
- [110] T. Sottmann and R. Strey. Evidence of corresponding states in ternary microemulsions of water-alkane-C_iE_j. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8(A39), 1996.
- [111] L. D. Ryan and E. W. Kaler. Alkyl polyglucoside microemulsion phase behavior. *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, 176:69 – 83, 2001.
- [112] S. Iglauer, Y. Wu, P. Shuler, Y. Tang, and W. A. Goddard. Analysis of the influence of Alkyl Polyglycoside Surfactant and Cosolvent Structure on Interfacial Tension in Aqueous Formulations versus n-Octane. *Tenside Surf. Det.*, 47(2):87 – 97, 2010.

- [113] G. M. Brown, P. Dubreuil, F. M. Ichhaporia, and J. E. Desnoyers. Synthesis and properties of some α -D-alkyl glucosides and mannosides: apparent molal volumes and solubilization of nitrobenzene in water at 25°C. *Can. J. Chem.*, 48(16):2525 – 2531, 1970.
- [114] D. L. Dorset and J. P. Rosenbusch. Solid state properties of anomeric 1-O-n-octyl-d-glucopyranosides. *Chem. Phys. Lipids*, 29(4):299 – 307, 1981.
- [115] A. J. J. Straathof, H. van Bekkum, and A. P. G. Kieboom. Solid State and Solution Properties of Octyl D-Glucopyranosides. *Starch/Staerke*, 40(11):438 – 440, 1988.
- [116] M. Kahlweit, G. Busse, and B. Faulhaber. Preparing Microemulsions with Alkyl Monoglucosides and the Role of n-Alkanols. *Langmuir*, 11:3382 – 3387, 1995.
- [117] R. Stehle, C. Schulreich, S. Wellert, J. Gäb, M.-M. Blum, K. Kehe, A. Richardt, A. Lapp, and T. Hellweg. An enzyme containing Microemulsion based on skin friendly oil and surfactant as decontamination medium for organo phosphates: Phase Behavior, structure and enzyme activity. *J. Colloid Interface Sci.*, 413:127 – 132, 2014.
- [118] R. Strey. Phase behavior and interfacial curvature in water-oil-surfactant systems. *Curr. Opin. Colloid In.*, 1:402, 1996.
- [119] M. Kahlweit and R. Strey. Phase Behavior of Quinary Mixtures of the Type H₂O-Oil-Nonionic Amphiphil-Salt Amphiphil-Ionic. *J. Phys. Chem.*, 92:1587, 1988.
- [120] S. I. Chou and D. O. Shah. The Effect of H₂O and D₂O on colloidal Properties of Surfactant Solutions and Microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, 80:49, 1981.
- [121] R. Strey, J. Winkler, and L. Magid. Small-Angle Neutron Scattering from diffuse Interfaces. 1. Mono- and Bilayers in the Water-Octane-C₁₂E₅ System. *J. Phys. Chem.*, 95(15):7502, 1991.
- [122] L. Lui, P. Bauduin, T. Zemb, J. Eastoe, and J. Hao. Ionic Liquid Tunes Microemulsion Curvature. *Langmuir*, 25:2055, 2009.

- [123] T. Sottmann and R. Strey. Ultralow interfacial tension in water-n-alkane-surfactant systems. *J. Chem. Phys.*, 106:8606, 1997.
- [124] B. P. Binks, J. Meunier, O. Abillon, and D. Langevin. Measurement of Film Rigidity and Interfacial Tension in Several Ionic Surfactant-Oil-Water Microemulsion Systems. *Langmuir*, 5:415, 1989.
- [125] S. Wellert, M. Karg, O. Holderer, A. Richardt, and T. Hellweg. Temperature dependence of the surfactant film bending elasticity in a bicontinuous sugar surfactant based microemulsion: a quasielastic scattering study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:3092 – 3099, 2011.
- [126] N. L. Yamada, T. Takeda, K. Kato, M. Nagao, and H. Seto. Effect of Confinement on Membrane Undulation in a Swollen Lamellar Phase. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74:875 – 877, 2005.
- [127] S. Komura, T. Takeda, Y. Kawabata, S. K. Ghosh, H. Seto, and M. Nagao. Dynamical fluctuation of the mesoscopic structure in ternary $C_{12}E_5$ -water-n-octane amphiphilic system. *Phys. Rev. E*, 63:041402 – 041411, 2001.
- [128] T. Koop. Homogenous Ice Nucleation in Water and Aqueous Solutions. *Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*, 218:1231, 2004.
- [129] F. Aliotta and G. Maisano. Dynamical States in Liquid Water. *Journal of Molecular Liquids*, 58:31, 1993.
- [130] C. A. Munson, G. A. Baker, S. N. Baker, and F. V. Bright. Effects of Subzero Temperatures on Fluorescent Probes Sequestered within Aerosol-OT Reverse Micelles. *Langmuir*, 20(5):1551 – 1557, 2004.
- [131] N. Komesvarakul, M. D. Sanders, E. Szekeres, E. J. Acosta, J. F. Faller, T. Mentlik, L. B. Fisher, G. Nicoll, D. A. Sabatini, and J. F. Scamehorn. Microemulsions of triglyceride-based oils: The effect of co-oil and salinity on phase diagrams. *J. Cosmet. Sci.*, 55:309 – 325, 2006.
- [132] H. N. W. Lekkerkerker, W. K. Kegel, and J. T. G. Overbeek. Phase Behavior of Ionic Microemulsions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(3):206 – 217, 1993.

- [133] A. Möller, P. Lang, and G. H. Findenegg. Micellar Solution of Octyl Monoglucosid in the Presence of Butanol: A Small Angle and Light Scattering Study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 101(8):1121 – 1128, 1997.
- [134] A. Möller, P. Lang, G. H. Findenegg, and U. Keiderling. Location of Butanol in Mixed Micelles with Alcyl Glucosides Studied by SANS. *J. Phys. Chem. B*, 102:8958 – 8964, 1998.
- [135] J.-P. Samama, K. M. Lee, and J.-F. Biellmann. Enzymes microemulsions: Activity and kinetic properties of liver alcohol dehydrogenase in ionic water-in-oil microemulsions. *Eur. J. Biochem.*, 163:609 – 617, 1987.
- [136] K. M. Lee and J.-F. Biellmann. Enzyme and organic solvents: horse liver alcohol dehydrogenase in non-ionic microemulsion: Stability and activity. *FEBS Letters*, 223(1):33 – 36, 1987.
- [137] B. Orlich and R. Schomäcker. Enzymatic Reduction of Less Water-Soluble Ketone in Reverse Micelles with NADH Regeneration. *Biotechnol. and Bioengineering*, 65(3):357 – 362, 1999.
- [138] B. Orlich, H. Berger, M. Lade, and R. Schomäcker. Stability and Activity of Alcohol Dehydrogenases in W/O-Microemulsions: Enantioselective Reduction Including Cofactor Regeneration. *Biotechnology and Bioengineering*, 70(6):638 – 646, 2000.
- [139] Z. Findrik, Đ. Vasic²-Rački, S. Lütz, T. Daußmann, and C. Wandrey. Kinetic Modeling of Acetophenone Reduction Catalyzed by Alcohol Dehydrogenase from *Thermoanaerobacter sp.* *Biotechnol. Let.*, 27:1087 – 1095, 2005.
- [140] Krister Holmberg, editor. *Novel Surfactants Preperation, Applications, and Biodegradability Second Edition, Revised and Expanded*, volume 114. surfactant science series.
- [141] M. Melzer, J. C.-H. Chen, A. Heidenreich, J. Gäb, M. Koller, K. Kehe, and M.-M. Blum. Reversed Enantioselectivity of Diisopropyl Fluorophosphatase against Organophosphorus Nerve Agents by Rational Design. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:17226 – 17232, 2009.

- [142] S. Höhn, C. Schulreich, and T. Hellweg. Efficiency boosting in technical grade sugar surfactant based microemulsions using pluronics. *Tenside, Surf. Det.*, 51:31 – 39, 2014.
- [143] C. Schulreich, C. Angermann, S. Höhn, R. Neubauer, S. Seibt, R. Stehle, A. Lapp, A. Richardt, A. Diekmann, and T. Hellweg. Bicontinuous microemulsions with extremely high temperature stability based on skin friendly oil and sugar surfactant. *Colloids and Surfaces, A*, 418:39 – 46, 2013.
- [144] S. Rosenfeldt, F. Lüdel, C. Schulreich, T. Hellweg, A. Radulescu, J. Schmelz, H. Schmalz, and L. Harnau. Patchy worm-like micelles: Solution structure studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:12750 – 12756, 2012.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Oktober 2011 bis April 2015 in der Abteilung für Physikalische und Biophysikalische Chemie III der Universität Bielefeld unter der Leitung von Prof. Dr. Thomas Hellweg angefertigt.

Bielefeld, den 16. Dezember 2015

Christoph Schulreich

Publikationsliste

Auszüge aus dieser Arbeit wurden zum Teil in den folgenden Artikeln veröffentlicht.

S. Höhn, C. Schulreich, and T. Hellweg. Efficiency boosting in technical grade sugar surfactant based microemulsions using pluronics. *Tenside, Surf. Det.*, 51:31 – 39, 2014

R. Stehle, C. Schulreich, S. Wellert, J. Gäb, M.-M. Blum, K. Kehe, A. Richardt, A. Lapp, and T. Hellweg. An enzyme containing Microemulsion based on skin friendly oil and surfactant as decontamination medium for organophosphates: Phase Behavior, structure and enzyme activity. *J. Colloid Interface Sci.*, 413:127 – 132, 2014

C. Schulreich, C. Angermann, S. Höhn, R. Neubauer, S. Seibt, R. Stehle, A. Lapp, A. Richardt, A. Diekmann, and T. Hellweg. Bicontinuous microemulsions with extremely high temperature stability based on skin friendly oil and sugar surfactant. *Colloids and Surfaces, A*, 418:39 – 46, 2013

S. Wellert, B. Tiersch, J. Koetz, A. Richardt, A. Lapp, O. Holderer, J. Gäb, M.-M. Blum, C. Schulreich, R. Stehle, and T. Hellweg. The DFPase from *Loligo vulgaris* in sugar surfactant-based bicontinuous microemulsions: Structure, dynamics and enzyme activity. *European Biophysics Journal*, 40:761 – 774, 2011

S. Rosenfeldt, F. Lüdel, C. Schulreich, T. Hellweg, A. Radulescu, J. Schmelz, H. Schmalz, and L. Harnau. Patchy worm-like micelles: Solution structure studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:12750 – 12756, 2012