

Projekt der Deutsche Bundesstiftung Umwelt

## Entwicklung und Herstellung von halogenfreien, umweltfreundlichen, mit Wasser nicht-mischbaren ionischen Flüssigkeiten

AZ 24212

Abschlußbericht

**CRT**

**SI** SOLVENT INNOVATION

Prof. Dr. P. Wasserscheid

Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik  
Universität Erlangen-Nürnberg

Dr. Marc Uerdingen

Solvent Innovation GmbH, Köln

März 2009

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Zusammenfassung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Anlass und Zielsetzung</b> .....	<b>5</b>
<b>3. Darstellung der Arbeitspakete</b> .....	<b>11</b>
Arbeitspaket Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik Universität Erlangen- Nürnberg .....	12
Arbeitspaket Solvent Innovation.....	14
<b>4. Ergebnisse</b> .....	<b>17</b>
Teilprojekt Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik Universität Erlangen- Nürnberg .....	17
4.1.1 Entwicklung möglichst hydrophober Dialkylphosphate.....	18
4.1.2 Synthese von Dialkylphosphat-ILs aus [EMIM]OH- bzw. [PBu <sub>4</sub> ][R <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] Zwischenstufen .....	21
4.1.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Alkylphosphatschmelzen.....	24
4.1.4 Kationmodifikationen zur Synthese hydrophober, halogenfreier ILs ....	29
4.1.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Hydrobenzimidazolium- Systeme .....	38
4.1.5 Anwendungstechnische Untersuchungen .....	47
Teilprojekt Solvent Innovation .....	47
4.2.1 Kostenbetrachtung .....	47
4.2.2 Upscale von Entwicklungskandidaten .....	51
4.2.3 Toxikologische Bewertung der Phosphat-ILs .....	52
4.2.4 Messung anwendungstechnischer Parameter .....	54
4.2.5 Bewertung der entwickelten Systeme .....	58
<b>5. Literatur</b> .....	<b>60</b>

## 1. Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten werden seit Anfang der 90er Jahre intensiv beforscht.<sup>[1]</sup> Die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten (IL) können prinzipiell nach ihrer Wassermischbarkeit in die hydrophoben und hydrophilen, die in der Regel auch schwach bis stark hygroskopisch sind, unterteilt werden. Der hydrophobe Charakter der ionischen Flüssigkeiten wird bis zum heutigen Tage durch einen hohen Fluorierungsgrad des Anions erreicht.<sup>[2]</sup> Dies birgt neben nachteiligen Umweltgesichtspunkten (Entsorgung, Anreicherung in Natur, schwere Bioabbaubarkeit) auch erhebliche Kostennachteile mit sich, da die entsprechenden Vorstufen kostenintensiv sind. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollen innovative ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, die das bisher nicht realisierte und aus technischen, wirtschaftlichen sowie Umweltgesichtspunkten sehr interessante Eigenschaftsprofil der niedrigen Viskosität [ $\eta(25^\circ\text{C}) < 1000 \text{ mPa s}$ ], mit der Wasser-Nichtmischbarkeit und der Halogenfreiheit in sich vereinen.

Aufbauend auf den ersten Arbeiten zur Alkylierung mit Alkylphosphaten wurde über verschiedene Zugangsrouten eine Bibliothek von insgesamt 33 verschiedenen Phosphat-ILs synthetisiert und physikalisch-chemisch als auch nach den wichtigsten anwendungstechnischen Größen wie Langzeitstabilität und Korrosionsverhalten charakterisiert. Es zeigte sich das alle Phosphat-ILs mit Wasser mischbar sind. Mit steigender Kettenlänge nimmt zwar die Mischungslücke zu, aber im gleichen Maße auch der tensidische Charakter, so dass immer eine Mischbarkeit erhalten bleibt. Verglichen mit der kommerziell bereits im Tonnenmaßstab vertriebenen IL EMIM EtSO<sub>4</sub> weisen die kurzkettigen Phosphate ein verbessertes Eigenschaftsprofil wie ökotoxisches Potential, höhere Dauertemperaturstabilität und Hydrolysestabilität, besseres Korrosionsverhalten, auf. Das Lösungsverhalten dieser IL-Klasse für z.B. Cellulose oder Holz ist außerordentlich, so dass weitere Untersuchungen zur Verfügbarkeit von Biomasse sinnvoll sind. Die von Ohno<sup>[3]</sup> erstmals beschriebenen Substanzen mit Phosphonat-Anion konnten ebenfalls erfolgreich im 10kg Maßstab nach analogem Prozedere hergestellt werden. Auch diese weisen ein erhebliches Potential für das lösen von Biomasse auf.

Basierend auf den Arbeiten von Cavell<sup>[4]</sup> wurde das Konzept des Austausches der aciden Protonen fortgeführt und ebenfalls die C4- und C5- Positionen durch Ringschluß blockiert. Durch den höheren Kohlenstoffanteil im Kation sollte eine Hydrophobierung erreicht werden. Es zeigte sich, dass mit der Klasse der Benzimidazolium-Kationen neuartige hochtemperaturstabile ILs hergestellt werden können. Die leider alle aufgrund der hohen Symmetrie überwiegend als Feststoff vorliegen. Durch weitere Hydrierung des Benzylrings sind die entsprechend Alkylringe zugänglich. Für die erstmalige Synthese wurde das Bis(trifluormethansulfonyl)imide-Anion ausgewählt, da durch vorhergehende Arbeiten bekannt war, dass für die Hydrierung nicht koordinierende Anionen notwendig sind.<sup>[5]</sup> In weiteren Arbeiten zeigte sich aber, dass die Hydrierung, zwar langsamer, aber auch für die Chloride, Phosphate und Sulfate erfolgreich durchgeführt werden konnte. Es gelang eine Bibliothek von 35 Substanzen zu synthetisieren. Durch geschickte Symmetrierniedrigung konnten auch niedrig schmelzende Verbindungen, beispielhaft seien  $-34^{\circ}\text{C}$  für [1-Ethyl-2,3-methylbenzimidazolium] ethylsulfat bzw.  $-42^{\circ}\text{C}$  für [1,3-Diethyl-2-methylbenzimidazolium]NTf<sub>2</sub> genannt, bei gleichzeitig hoher thermischer Stabilität erhalten werden. Leider wiesen alle nicht Fluor enthaltenden Verbindungen nur sehr geringe Hydrophobizität auf, so dass sie alle mit Wasser mischbar sind. Somit sind auch keine Extraktionen aus wässrigen Medien mit diesen möglich. Erstmals bietet sich mit dieser neuen Kationenklasse ein Zugang zu sehr temperaturstabilen ILs für Anwendungstemperaturen bis zu  $300^{\circ}\text{C}$  wie sie die nicht-chemische Industrie (Maschinenbau, Automobil, etc.) fordert. Für [1,3-Diethyl-2-methyltetrahydrobenzimidazolium]NTf<sub>2</sub> wurde eine bemerkenswerte Zersetzungstemperatur von  $436^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Nach einem zu erfolgenden Scale-up werden diese Substanzen sicherlich für diese maschinebaulichen Sonderanwendungen weiter zukünftig untersucht werden.

## 2. Anlass und Zielsetzung

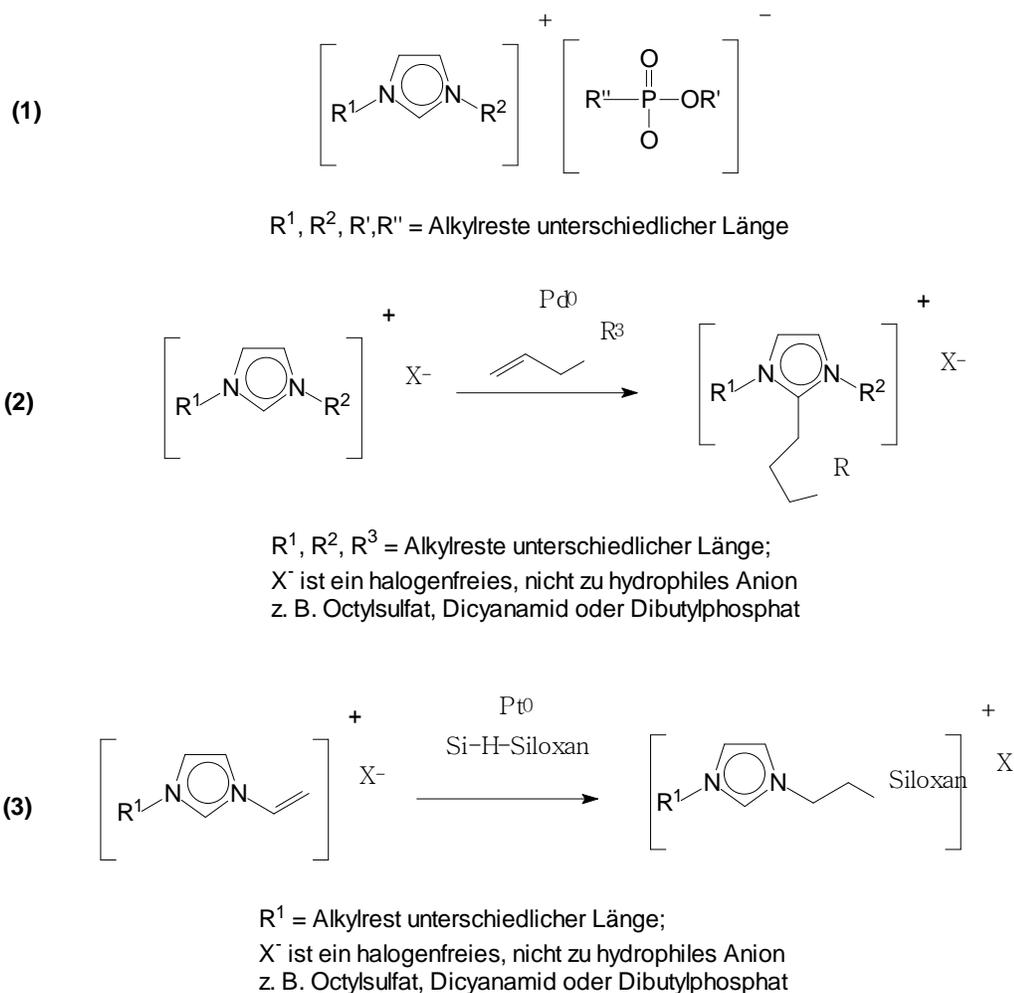
Ionische Flüssigkeiten werden heute weltweit intensiv beforscht (alleine im Jahr 2004 wurden mehr als 1100 Publikationen und Patente veröffentlicht) und in vielen Anwendungen bereits auch technisch eingesetzt, wie dies in der Tabelle 1 gezeigt ist.

Tabelle 1: Publierte Beispiele zum technischen Einsatz ionischer Flüssigkeiten

<b>Anwendung</b>	<b>Status</b>
Organische Reaktionen (Säurefänger, Umlagerungsreaktionen)	<b>Kommerziell (BASF: BASIL-Prozess, Eastman)</b>
Performance Additiv	<b>Kommerziell (degussa, Wandres)</b>
Flüssig-flüssig Mehrphasenkatalyse (Olefindimerisierung, Oligomerisierung, Hydrosilylierung)	<b>Pilot (IFP, Chevron Phillips, degussa)</b>
Extraktivdestillation	<b>Pilot (BASF)</b>
Gasspeicherung	<b>Pilot (Air Products)</b>
<b>Chlorierung/Fluorierung</b>	<b>Pilot (BASF, Arkema)</b>

Die besondere Attraktivität der ionischen Flüssigkeiten bezüglich deren Eigenschaften (Schmelzpunkte von unter 100°C, extrem geringe Flüchtigkeit, einzigartiges Solventvermögen aufgrund des ionischen Charakters) wurde weltweit erkannt.<sup>[1]</sup> Die industriellen Anwendungen ionischer Flüssigkeiten zielen neben wirtschaftlichen Vorteilen auch auf das Umweltentlastungspotenzial ab, beispielsweise wurde für das BASF-BASIL-Verfahren eine deutlich verbesserte Ökoeffizienz gegenüber dem traditionellen Säurefängerprozess nachgewiesen.<sup>[6]</sup> Aus diesem Grund ist es abzusehen, dass der Bedarf an diesen neuartigen Lösungsmitteln in den nächsten Jahren weiter steigen wird. Die Stoffklasse der ionischen Flüssigkeiten können prinzipiell nach ihrer Wassermischbarkeit in die hydrophoben und hydrophilen, die in der Regel auch schwach bis stark hygroskopisch sind, unterteilt werden. Der hydrophobe Charakter der ionischen Flüssigkeiten wird durch einen hohen Fluorierungsgrad erreicht. Dies birgt neben den nachteiligen Umweltgesichtspunkten (Entsorgung, Anreicherung in Natur, schwere Bioabbaubarkeit) auch erhebliche Kostennachteile mit sich, da die entsprechenden Vorstufen kostenintensiv sind. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollen innovative ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, die das bisher nicht realisierte und aus technischen, wirtschaftlichen sowie Umweltgesichtspunkten sehr

interessante Eigenschaftsprofil der niedrigen Viskosität [ $\eta(25^\circ\text{C}) < 1000 \text{ mPa s}$ ], mit der Wasser Nichtmischbarkeit und der Halogenfreiheit realisieren. Von Beginn der Entwicklung an werden möglichst technisch verfügbare Rohstoffe eingesetzt, um eine spätere technische Umsetzung zu kostengünstigen Stoffklassen gewährleisten zu können. Außerdem werden toxikologische Aspekte der neu zu entwickelnden ionischen Flüssigkeiten im Rahmen eines Unterauftrags von Anfang an einbezogen. Schema 1 stellt die Forschungsansätze vor, die im Rahmen des vorgeschlagenen Projektes zu den angestrebten Stoffentwicklungen führen sollen.



Schema 1: Forschungsansätze zu halogenfreien, niedrigviskosen und hydrophoben ionischen Flüssigkeiten, die im Rahmen dieses Projektes verfolgt werden sollen.

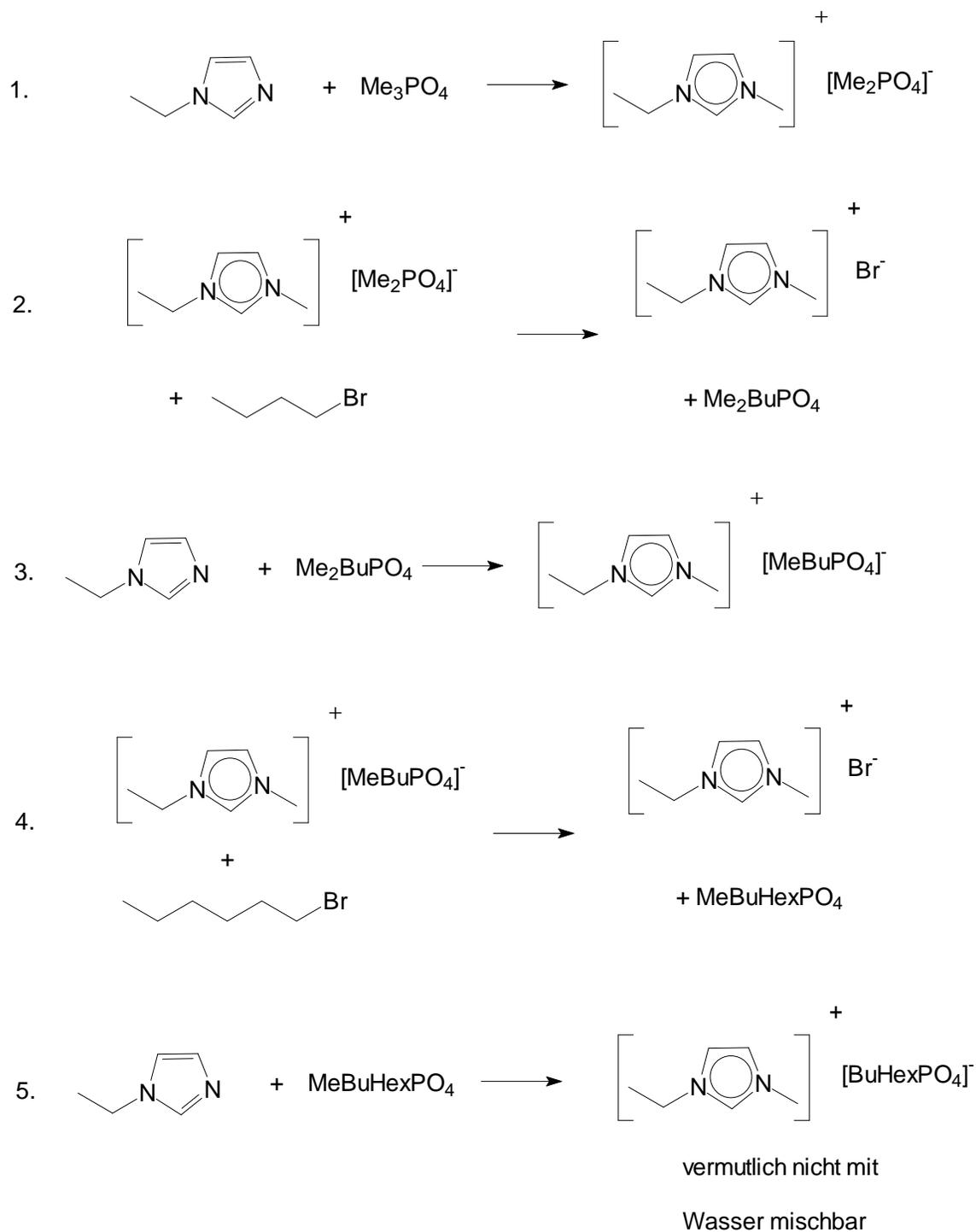
zu Forschungsansatz (1):

Eine überaus interessante Stoffklasse für dieses Projekt ist die Klasse der Dialkylphosphatschmelzen. Ester der Phosphorsäure sind toxikologisch gut untersucht (sie zeichnen sich in der Regel durch geringe bis sehr geringe Toxizität aus) und gut biologisch abbaubar. Alkylphosphate spielen auch in biologischen Prozessen als Zwischenstufen eine bedeutende Rolle. Daher kann davon ausgegangen werden, dass zumindest in Kombination mit kurzkettig substituierten Imidazoliumionen die resultierenden ionischen Flüssigkeiten besonders umweltfreundlich sein sollten.

Kurzkettige Dialkylphosphat-ILs sind durch Direktalkylierung mit den entsprechenden Trialkylphosphaten sehr gut zugänglich. Sie weisen interessante Viskositäten und eine hohe Hydrolysestabilität auf, sind jedoch hydrophil.<sup>[7]</sup> Im Unterschied zu Alkylsulfaten stehen bei Dialkylphosphaten zwei Alkylketten zur Verfügung, deren systematische Verlängerung zu einer Hydrophobierung des Anions führen sollte. Außerdem eröffnet sich hier die Möglichkeit, durch den Einsatz von zwei unterschiedlichen Alkylketten die Symmetrie des Anions zu stören, was sich auf den Schmelzpunkt, unter Umständen aber auch auf die Viskosität, positiv auswirken sollte.

Im Projekt wird die Entwicklung von neuartigen Dialkylphosphatsalzen vom allgemeinen Typ [Kation][RR'PO<sub>4</sub>] angestrebt, die eine Mischungslücke mit Wasser aufweisen. Dabei werden die Reste R und R' so hydrophob gewählt, dass die gesamte Schmelze nur begrenzt wasserlöslich wird. Typischerweise soll versucht werden, für R und R' längerkettige Alkylreste zu wählen, ohne dass dadurch die Viskosität der resultierenden Schmelze zu deutlich erhöht wird. Eine mögliche Synthesestrategie, die bereits in Vorversuchen erfolgreich ausgetestet wurde, ist in Schema 2 an einem konkreten Beispiel dargestellt. Die Syntheseroute umfaßt vier Schritte wobei das gebildete Nebenprodukt, hier [EMIM]Br, selbst ein vermarktungsfähiges Produkt darstellt, aber auch als Vorstufe zur Synthese anderer ionischer Flüssigkeiten eingesetzt werden kann.

Aufbauend auf diesen Vorversuchen soll im Projekt versucht werden, das Herstellverfahren zu optimieren und das Substitutionsmuster mit der höchsten technischen Relevanz zu identifizieren. Die höchste technische Relevanz schreiben wir aus heutiger Sicht und Marktkenntnis solchen Systemen zu, die möglichst geringe Wassermischbarkeit und Wasserlöslichkeit mit geringster Viskosität (wichtig für die Kinetik aller Stoffaustauschprozesse!) verbinden.



Schema 2: Synthesestrategie zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten mit unsymmetrischen Dialkylphosphationen vom allgemeinen Typ [Kation][RR'PO<sub>4</sub>], dargestellt am Beispiel der Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbutylhexylphosphat.

zu Forschungsansatz (2):

Der zweite Forschungsansatz basiert auf einer Veröffentlichung von Cavell und Mitarbeitern.<sup>[4]</sup> Die Autoren beschreiben die Möglichkeit durch Reaktion von 1-Olefinen mit 1,3-Dialkylimidazoliumsalzen unter Verwendung homogener Pd- und Ni-Katalysatoren die entsprechenden 1,2,3-Trialkylimidazoliumverbindungen zu erhalten, wobei durch Verwendung höherer 1-Olefine langkettige Alkylsubstituenten in die 2-Position des Imidazoliumrings eingeführt werden können. Die Autoren haben die Reaktion bisher ausschließlich aus dem Blickwinkel der metallorganischen Grundlagenforschung betrachtet und insbesondere die Rolle der Metallcarbenkomplexe als Übergangsstufen der Reaktion beleuchtet.

Im Rahmen des hier vorgeschlagenen Projekts soll versucht werden, die Reaktion zu einem präparativen Verfahren zur Synthese hydrophober ionischer Flüssigkeiten auszubauen. Als geeignete Gegenionen erscheinen hierbei halogenfreie, relativ hydrophobe Kandidaten wie Dibutylphosphat, Octylsulfat und Dicyanamid. Mit diesen Anionen sollen 1-Methyl-3-butylimidazoliumsalze mit 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen etc. umgesetzt werden. Ziel ist es, die Kettenlänge zu identifizieren, ab der die Schmelze eine Mischungslücke mit Wasser aufweist.

zu Forschungsansatz (3):

Forschungsansatz 3 beruht auf jüngsten, noch unveröffentlichten Forschungsergebnisse der Arbeitsgruppe Wasserscheid, die belegen, daß Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten, die eine Doppelbindung tragen (z.B. Vinylimidazoliumsalze, Allylimidazoliumsalze oder Vinylsulfonatsalze) in einer Pt-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion mit Si-H-funktionalisierten Siloxanen umgesetzt werden können.

Der Hintergrund, diese Forschungsergebnisse mit dem hier vorgeschlagenen Projekt zu verbinden, ist die allgemeine Erkenntnis, daß Silikonöle geringe Wassermischbarkeit bei hohem Molekulargewicht und (im Verhältnis dazu) niedriger Viskosität aufweisen. Insofern soll in Forschungsansatz 3 versucht werden, durch „Weiterreaktion“ einer olefinisch-funktionalisierten ionischen Flüssigkeit, Strukturelemente von Siloxanen in ionische Flüssigkeiten zu integrieren, um die gewünschten, neuartigen Eigenschaftsprofile realisieren zu können.

Für alle Synthesestrategien (1-3) müssen die folgenden Aspekte im Rahmen des Projektes durch die beiden Partner bearbeitet werden, um den technischen Wert der entwickelten Substanzen beurteilen zu können

- Kinetische Untersuchungen zu den einzelnen Reaktionsschritten;
- Aufbau einer Identitäts- und Reinheitsanalytik für die neuen Stoffsysteme (auch für die spätere produktionsbegleitende Qualitätskontrolle);
- Untersuchungen zur thermischen, hydrolytischen und elektrochemischen Stabilität;
- Bestimmung von Stoffdaten zu Flüssigkeitsbereich, Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung;
- Quantifizierung der Löslichkeitseigenschaften und Mischungseigenschaften (Quermischbarkeit, temperaturabhängiges Phasenverhalten etc.) mit Wasser und anderen Standardlösungsmitteln;
- Untersuchungen von praktisch relevanten Eigenschaften der neuen Stoffsysteme wie Korrosionseigenschaften, Toxizität (mit Partner FH Neubrandenburg im Unterauftrag).

Im Projekt soll der wesentliche Teil dieser Fragestellungen in einer gemeinsamen Anstrengung beider Partner und des Unterauftragnehmers bereits in den ersten 12 Monaten abgearbeitet werden, um die Forschungsarbeiten im Jahr 2 auf das Up-scaling und auf weiterführende anwendungstechnische Untersuchungen an erfolgreichen Entwicklungskandidaten zu konzentrieren. Durch dieses Vorgehen soll eine möglichst rasche technische Verfügbarkeit der im Projekt entwickelten Substanzklassen im Markt nach Abschluß des Projektes sicher gestellt werden.

### 3. Darstellung der Arbeitspakete

Die hier beschriebenen Arbeitspakete beziehen sich auf den gesamten Förder-Zeitraum von zwei Jahren. Bislang erhaltene Ergebnisse werden in Punkt 4 diskutiert.

Durch zahlreiche Kooperationen und gemeinsam durchgeführte Projekte ist die Kommunikation des beteiligten Lehrstuhls CRT und der Firma SI (Köln) bereits sehr ausgeprägt. Daher ist mit einem gemeinsamen, zielstrebigen Vorgehen ohne Vorlaufzeit zu rechnen.

Nach intensiver Diskussion der beiden Projektpartner wurde das Gesamtprojekt in zwei Abschnitte von je einem Jahr untergliedert. Im ersten Jahr steht dabei klar das Screening der unterschiedlichen Forschungsansätze, die Evaluierung der stofflichen Eigenschaften der erhaltenen Produkte und die Strukturoptimierung (auch nach technischer Verfügbarkeit und Preis der Edukte sowie nach toxikologischen Aspekten der Reaktanden und erhaltenen Schmelzen) im Vordergrund. Die Forschung im ersten Jahr wird mit einem Meilenstein nach 12 Monaten abgeschlossen.

Dieser lautet:

**Identifikation mindestens einer halogenfreien ionischen Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur eine Mischungslücke mit Wasser aufweist und bei Raumtemperatur als Reinstoff eine Viskosität unter 1000 mPa s aufweist.**

Im zweiten Jahr soll die Skalierung der Synthese für die vielversprechendsten Kandidaten in den 30 Liter Maßstab erfolgen. Ferner sollen ausführliche anwendungstechnische Studien durchgeführt werden, um möglichst schnell nach Projektende dem Markt die neu entwickelten Substanzklassen mit detaillierten Anleitungen zu ihrer technischen Verwendung zur Verfügung stellen zu können.

## **Arbeitspaket Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik Universität Erlangen-Nürnberg**

### *AP-CRT-1: Synthese (M1-12)*

In diesem Arbeitspaket verfolgt CRT die Forschungsansätze 1-3 im Sinne eines zielgerichteten Screenings. Die Synthesen werden im 50ml Maßstab durchgeführt. Zu Beginn werden alle drei Ansätze gleichgewichtet und weitgehend parallel verfolgt. Bereits nach zwei Quartalen sollen Synthesewege, die offensichtlich schneller und einfacher zu technisch interessanten Verbindungsklassen führen, priorisiert werden, so daß eine möglichst zielgerichtete Entwicklungsarbeit möglich wird. Solche erfolgreichen Entwicklungslinien werden umgehend dem Projektpartner und dem Unterauftragnehmer mitgeteilt, damit ohne Zeitverzug Charakterisierungs- und Bewertungsarbeiten erfolgen können.

### *AP-CRT-2: - Aufbau einer Identitäts- und Reinheitsanalytik für die neuen Stoffsysteme- auch für die spätere produktionsbegleitende Qualitätskontrolle (M 2-12)*

Hierzu steht am CRT eine bereits vielfach erprobte Analytik bestehend aus einer Kombination von NMR, HPLC, IC, Karl-Fischer-Titration und head-space GC zur Verfügung. Je nach Struktur der neuentwickelten ionischen Flüssigkeit wird die Messmethodik angepasst. Dies geschieht in enger Kooperation mit dem industriellen Partner SI.

### *AP-CRT-3: Physiko-chemische Charakterisierung (M 4-12)*

Am CRT werden folgende Eigenschaften aller neu entwickelten Substanzen untersucht, die zur Bewertung des technischen Potentials im Sinne dieses Projekts unerlässlich sind:

- Entmischungsverhalten mit Wasser
- Viskosität bei 25°C
- Schmelzpunkt

Von besonders interessanten Kandidaten werden zusätzlich ermittelt:

- Quermischbarkeit mit Wasser und temperaturabhängiges Mischungsverhalten mit Wasser
- Hydrolytische Stabilität
- Thermische Stabilität
- Elektrische Leitfähigkeit
- Dichte
- Brechungsindex
- Oberflächenspannung

*AP-CRT-4: Detaillierte kinetische Untersuchung der Syntheschritte als Grundlage des Up-scaling in den 30 Liter-Maßstab (M 13-18)*

Für drei besonders vielversprechende Kandidaten werden detaillierte kinetische Untersuchungen in Erlangen durchgeführt, die die Grundlage für die Skalierung der Produktion in den 30 Liter-Maßstab bei der SI darstellen.

*AP-CRT-5: Anwendungstechnische Untersuchungen zur Extraktion von Schwermetallionen aus Wasser mit den entwickelten ionischen Flüssigkeiten (M 15-20)*

Für drei besonders vielversprechende Kandidaten werden detaillierte anwendungstechnische Untersuchungen zur Extraktion verschiedener Schwermetallsalze aus Wasser in die ionische Flüssigkeit durchgeführt. Ferner wird die Regeneration der ionischen Flüssigkeit z.B. durch elektrochemische Verfahren untersucht.

*AP-CRT-6: Anwendungstechnische Untersuchungen zur Isolierung von typischen hochpolaren und schwerflüchtigen Produkten und Nebenprodukten aus der nachhaltigen Bioproduktion bzw. aus katalytischen Oxidationsreaktionen aus den entwickelten ionischen Flüssigkeiten durch Extraktion mit Wasser (M 18-24)*

Für drei besonders vielversprechende Kandidaten werden detaillierte anwendungstechnische Untersuchungen zur Produktisolierung von hochpolaren und schwerflüchtigen Substanzen durch Wasserextraktion durchgeführt. Es werden Verteilungsgleichgewichte bestimmt und insbesondere der Frage nachgegangen, ob die ionische Flüssigkeit bei mehrmaliger Extraktion mit Wasser in der Lage ist, die hochpolaren Wertstoffe (oder unerwünschten polaren Nebenprodukte) vollständig in die Wasserphase abzugeben ohne selbst mit Wasser oder den zu extrahierenden Stoffen zu reagieren.

### **Arbeitspaket Solvent Innovation**

Die Firma Solvent-Innovation GmbH koordiniert den Ablauf des Projektes und wird mittelfristig die entwickelten Verfahren technisch betreiben. Als Projektpartner unterstützt sie die Entwicklungen durch ihr produktionstechnisches und analytisches know-how und garantiert so die praktische Umsetzbarkeit. Zur Abwicklung von Synthese- / Produktionsaufträgen stehen im Technikum der Solvent Innovation GmbH mehrere 20 Liter- und eine 100 Liter-Syntheseanlage zur Verfügung die für die Synthese der Vorläuferprodukte des Projektes genutzt werden sollen. In das beantragte Projekt bringt die Solvent Innovation Spezialkenntnisse im Bereich der Produktion sowie Reinheitsanalytik und Anwendungstechnik ein. Außerdem stellt SI dem Projekt seine genauen Marktkenntnisse zur Verfügung.

#### *AP-SI-1: Verfügbarkeit, Rohdaten für Kostenbetrachtungen (M 1-4)*

Bereits frühzeitig soll durch enge Zusammenarbeit im Projekt ein Austausch über die zu verwendenden Reagenzien bei der Synthese der Entwicklungskandidaten stattfinden und eine Verfügbarkeitsanalyse durchgeführt werden. Auf dieser Basis können die möglichen Kosten überschlagen und der Marktpreis der Entwicklungskandidaten abgeschätzt werden. Diese Erkenntnisse sollen in die weitere Strukturoptimierung einfließen.

*AP-SI-2: Herstellung von Labormengen (2 kg) vielversprechender Entwicklungskandidaten (M3-12)*

In Erlangen identifizierte, vielversprechende Systeme werden hinsichtlich Reaktionsführung und Produktqualität im 2kg-Maßstab bei SI optimiert. Hierzu werden die bestmöglichen Prozeßbedingungen ermittelt und an das bestehende Equipment angepaßt. Diese Ausarbeitung schließt den Aufbau und die Validierung von analytischen Schritten zur Reaktionsverfolgung und zur Endkontrolle ein. Außerdem werden die Spezifikationen für die spätere Qualitätskontrolle ermittelt. Die erhaltenen Substanzmengen werden insbesondere bei SI für die Arbeiten gemäß AP-SI-3 verwendet und zur Untersuchung erster toxikologischer Eigenschaften an den Unterauftragnehmer FH Neubrandenburg weitergeleitet.

*AP-SI-3: Ermittlung anwendungstechnischer Parameter Phase I (M 6-12)*

Die Entwicklung anwendungstechnischer Parameter konzentriert sich in dieser frühen Phase auf orientierende Vorversuche zur Materialverträglichkeit (Dichtungsmaterialien, Metalle etc.) und zu den Löslichkeitseigenschaften der neuen ionischen Flüssigkeiten. Bezüglich letzterer interessiert das Mischungsverhalten mit organischen Lösungsmitteln, das Löslichkeitsvermögen für Modellsubstrate die z.B. in biokatalytischen Reaktionen von Bedeutung sind, sowie die Löslichkeit von Schwermetallsalzen.

*AP-SI-4: Bewertung des Marktpotentials und Identifikation der Anwendungsfelder mit dem größten Umweltentlastungspotential (M 11-12)*

Aus den Ergebnissen beider Partner und des Unterauftragnehmers soll zum Ende des ersten Jahres eine Bewertung der unterschiedlichen Forschungsansätze und der entwickelten Substanzen im Bezug auf die Projektziele, das Marktpotential und den weiteren Entwicklungsbedarf für die Produktion im 30 Liter-Maßstab durchgeführt werden. Auf Basis dieser Erhebung soll ein detaillierter Forschungsplan für die Projektfortsetzung erarbeitet werden.

*AP-SI-5: Überführung der Produktion von bis zu drei besonders vielversprechenden Entwicklungskandidaten in den 30 Liter-Maßstab (M 13-24)*

Die Arbeiten zur Überführung der Produktion von bis zu drei besonders vielversprechenden Entwicklungskandidaten in den 30 Liter-Maßstab beinhalten die Vorbereitung und Anpassung der entsprechenden Technikumsanlage sowie die Durchführung der Produktionsansätze.

*AP-SI-6: Erarbeitung der Produktspezifikation und der Routineanalytik (M 13-24)*

Begleitend zur Skalierung der Produktion werden die notwendigen Informationen zur Reaktionsverfolgung, Qualitätssicherung und Produktspezifikation gesammelt und in den Produktionsablauf integriert.

*AP-SI-7: Ermittlung anwendungstechnischer Parameter Phase I (M 18-24)*

In Abhängigkeit von den zu diesem Projektzeitraum favorisierten Anwendungsoptionen für die neu entwickelten Schmelzen werden spezielle anwendungstechnische Untersuchungen durchgeführt, die bereits die speziellen Anforderungen potentieller zukünftiger Anwenderkunden berücksichtigen. Nähere Einzelheiten zu diesem Punkt werden nach 12 Monaten festgelegt, wenn sich auf Grund der Natur der erfolgreichen Entwicklungskandidaten und deren Eigenschaftsprofilen die genauen Anwendungsoptionen herauskristallisiert haben.

#### 4. Ergebnisse

Die Ergebnisse beziehen sich auf den Berichtszeitraum von 01. Januar 2007 bis 31. Dezember 2008 durchgeführten Arbeiten.

##### **Teilprojekt Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik Universität Erlangen-Nürnberg**

Ionische Flüssigkeiten haben innerhalb der letzten Jahrzehnte an Bedeutung hinsichtlich ihrer Einsetzbarkeit in einer Vielzahl von technischen Prozessen gewonnen. Aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften und der Tatsache, dass diese aufgabenbezogen einstellbar sind, hat insbesondere die Grundlagenforschung im Bereich der Ionischen Flüssigkeiten eine zentrale Stellung.

Sämtliche heutzutage eingesetzten, mit Wasser nicht-mischbaren ionischen Flüssigkeiten sind die bereits eingangs beschriebenen halogen- und speziell fluorhaltigen Systeme. Neben der Entsorgungsproblematik sind diese aufgrund des hohen Fluoranteils kostenintensive Einsatzstoffe. Heutzutage belaufen sich die Kosten für beispielsweise Lithium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid auf 868,- € pro Kilogramm (Solvent Innovation)<sup>[8]</sup>, welches zur heute wichtigste Gruppe von hydrophoben ILs, den Bis(trifluoromethylsulfonyl)imiden  $[\text{NTf}_2]^-$  führt. Diese vereinen eine hohe thermische und chemische Stabilität mit attraktiver Viskosität und einem breiten Flüssigkeits-bereich. Sie wurden z.B. für die selektive Extraktion von Schwermetallionen aus Wasser, für die Extraktion von hochpolaren und hochsiedenden Reaktionsprodukte oder für katalytische Reaktionen erfolgreich eingesetzt.

Auf Grund der systemimmanenten Nachteile der halogenhaltigen ionischen Flüssigkeiten stellt die Entwicklung neuer Synthesewege für halogenfreie, wasserunlösliche und möglichst kostengünstige ionischen Flüssigkeiten ein wichtiges und technisch relevantes Forschungsgebiet dar.

Besonders Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur Viskositäten unterhalb von 1000 mPa\*s besitzen, bieten Potenzial für zahlreiche Anwendungsfelder.

Neben der Synthese hydrophober Ionischer Flüssigkeiten vom Typ  $[\text{Kation}][\text{R}'\text{R}''\text{PO}_4]$  oder von siloxanhaltigen ionischen Flüssigkeiten sollen am Lehrstuhl für Chemische

Reaktionstechnik im Rahmen dieses Projekts neuartige Imidazolium-basierte Kationen mit sehr hydrophobem Charakter entwickelt und getestet werden.

#### 4.1.1 Entwicklung möglichst hydrophober Dialkylphosphate

Zunächst haben wir uns damit beschäftigt, neuartige Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dialkylphosphationen zu identifizieren, die möglichst mit Wasser eine Mischungslücke aufweisen sollten. Bisherige Forschungen an Alkylsulfaten, Alkylsulfonaten, Arylsulfonaten oder Dicyanamiden haben gezeigt, dass sich die Hydrophobizität durch lange Alkylketten am Kation verbessert. Gleichzeitig führen die langen Alkylketten allerdings auf Grund der starken van-der-Waals-Wechselwirkungen zu hohen Viskositäten, was die technische Einsetzbarkeit der ionischen Systeme stark einschränkt.

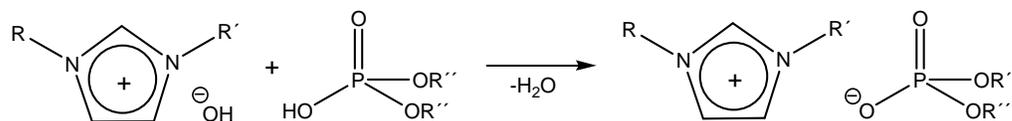
#### Synthese der Dialkylphosphat-ILs

Die alkylierten Imidazoliumderivate gehören zu den am weitesten verbreiteten Kationen bei ionischen Flüssigkeiten. Die Edukte Methylimidazol und Butylimidazol sind beide kommerziell erhältlich und vergleichsweise günstig. Daneben wurden Ethylimidazol, erhältlich durch Hydrierung von Vinylimidazol, Hexyl- und Octylimidazol, erhältlich durch Alkylierung von Imidazol mit Hexyl- bzw. Octylbromid, eingesetzt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden entweder durch eine Quarternierungsreaktion mit verschiedenen Trialkylphosphaten Schema 3a) oder durch Neutralisationsreaktionen Schema 3b) hergestellt.

(a) Synthese von Dialkylimidazolium Dialkylphosphat ILs durch Quarternierungsreaktion:



(b) Synthese von Dialkylimidazolium Dialkylphosphat ILs durch Neutralisation:



Schema 3: Verschiedene Syntheserouten zur Herstellung von Dialkylimidazoliumdialkylphosphat ILs.

## Synthese von Dialkylphosphat-ILs durch Quarternierungsreaktion

Dialkylphosphat-ILs werden durch die Umsetzung äquimolarer Mengen *N*-Alkylimidazol mit Trialkylphosphat hergestellt. Die auf diesem Wege produzierten ionischen Flüssigkeiten (Tabelle 2) zeichnen sich durch eine hohe Reinheit aus.

Tabelle 2: Übersicht über die durch Quaternisierung hergestellten Dialkylimidazoliumdialkylphosphate

Dialkylimidazolium			
-dimethylphosphat	-diethylphosphat	-dibutylphosphat	-diallylphosphat
[MMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[EMIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[AllylMIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]
[EMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[EEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BEIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[AllylBIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]
[BMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BBIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	
[HMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[HEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BHIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	
[OMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[OEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[BOIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	
[(MeEG)MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]			
[(MeEG) <sub>2</sub> MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]			
[(MeEG) <sub>3</sub> MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]			

Die Synthese der ionischen Flüssigkeiten erfolgte lösungsmittelfrei aus Substanz unter Argon. Alkylierungsmittel und *N*-Alkylimidazol wurden in äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Reaktionstemperatur und -dauer variierte je nach Alkylierungsmittel. Sie ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen der verschiedenen Trialkylphosphate.

	Alkylierungsmittel			
	Trimethylphosphat	Triethylphosphat	Tributylphosphat	Triallylphosphat
Reaktionstemperatur	80 °C	120 °C	160 °C	100 °C
Reaktionszeit	24 h	2-3 d	3-4 d	24 h

Alle hergestellten ionischen Flüssigkeiten liegen bei Raumtemperatur flüssig vor, Ausbeute und Wassergehalte der hergestellten Substanzmuster sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4: Übersicht über Ausbeute und Wassergehalt der synthetisierten Dialkylphosphatschmelzen.

	Ausbeute [%]*	Wassergehalt [ppm]
[MMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<3000
[EMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<3000
[BMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<3000
[HMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<3000
[OMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<3000
[EMIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[BEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EHIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EOIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<1000
[BMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[BEIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[BBIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<1000
[BHIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	99	<1000
[BOIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<1000
[AllylMIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[AllylBIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[(MeEG)MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<1000
[(MeEG <sub>2</sub> )MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	98	<1000
[(MeEG <sub>3</sub> )MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000

\* Umsatznachweis erfolgte über <sup>1</sup>H-NMR; >99% heißt, dass kein freies Edukt mehr detektiert werden konnte.

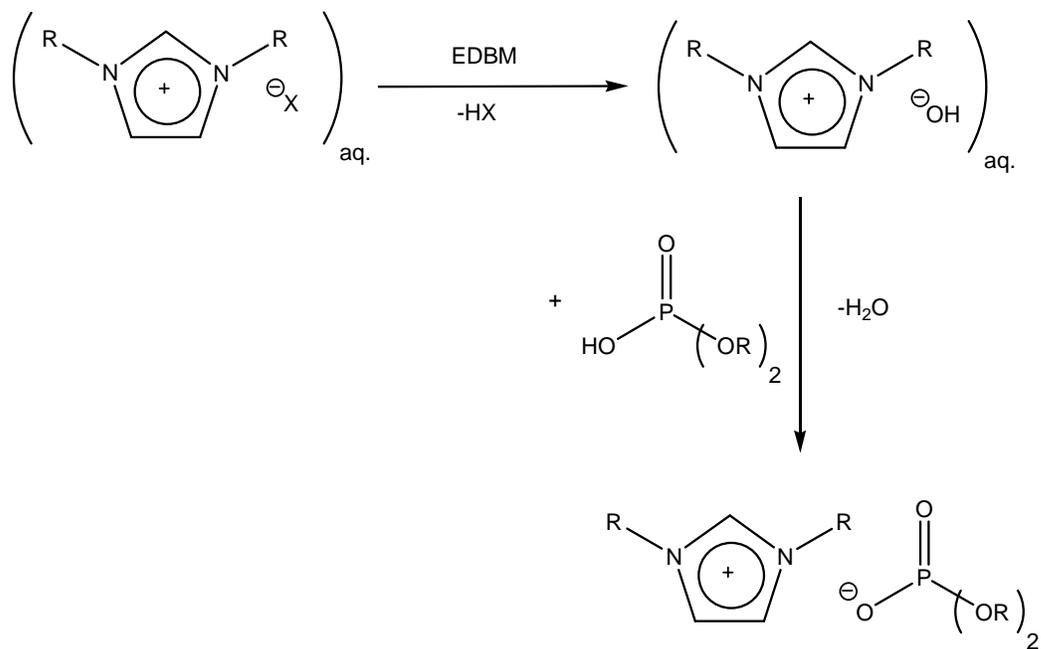
Alle ionischen Flüssigkeiten aus Tabelle 4 erwiesen sich leider als vollständig Wasser-mischbar. Die Schmelzen mit längeren Seitenketten, z.B. die Dibutylphosphate, konnten mit Methylenchlorid aus Wasser extrahiert werden.

#### **4.1.2 Synthese von Dialkylphosphat-ILs aus [EMIM]OH- bzw. [PBU<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] Zwischenstufen**

Zur Synthese von Dialkylphosphat-ILs stehen neben der Quarternierungsreaktion zwei weitere Synthesewege über Neutralisations- und Ionenaustauschreaktionen Schema 2 und Schema 3 zur Verfügung. So kann die Umsetzung zum Dialkylimidazoliumdialkylphosphat ([RRIM][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) entweder durch Protonierung von [EMIM]OH mit Dialkylhydrogenphosphat unter Abspaltung von Wasser oder durch Umsetzung von Dialkylimidazoliumbistrifluoromethylsulfonamiden ([RRIM][NTf<sub>2</sub>]) mit Tetrabutylphosphonium Dialkylphosphaten ([PBU<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) unter Bildung von Tetrabutylphosphonium Bistrifluoromethylsulfonamid ([PBU<sub>4</sub>][NTf<sub>2</sub>]) erfolgen. Vorteil beider Wege ist eine >99%ige Umsetzung zum Wunschprodukt und damit verbunden eine hohe Produktreinheit. Über beide Wege sind eine Reihe neuartiger ionischer Flüssigkeiten mit möglichst hydrophobem Charakter dargestellt worden, die über die Alkylierungsrouten nicht synthetisiert werden können.

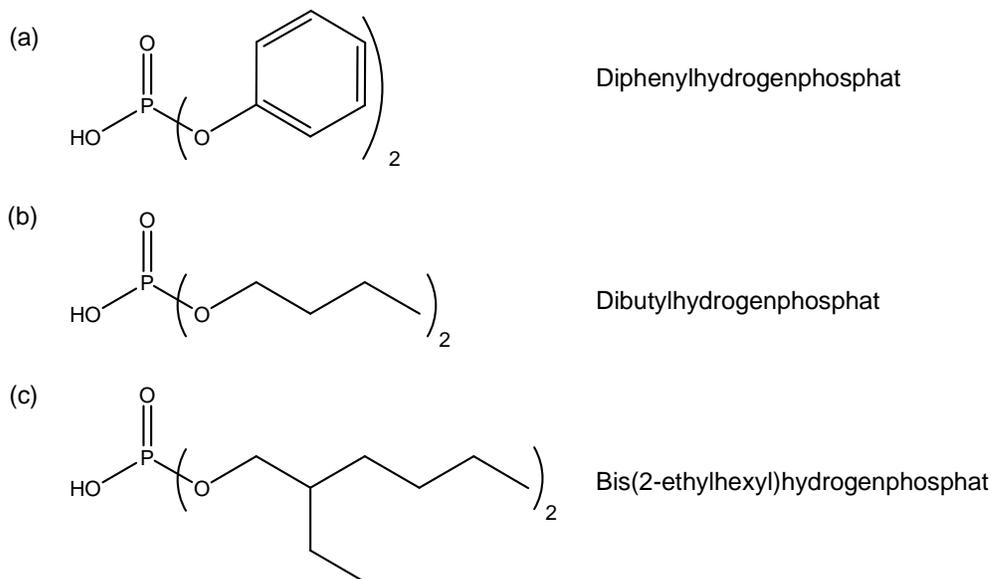
#### **Synthese über [EMIM]OH-Zwischenstufen**

Bei dem ersten Syntheseweg Schema 4 handelt es sich um eine Synthese ausgehend von [EMIM]OH. Die Synthese der Hydroxid-basierten Zwischenstufe basiert auf einer von Simone Himmler entwickelten Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM-Projekt wurde von der DBU gefördert und seine Ergebnisse erweisen sich als sehr hilfreich). Sie erlaubt es, aus einer wässrigen IL-Lösung die korrespondierende wässrige, IL-basierte Base bzw. Säure herzustellen. Diese kann dann in einer zweiten Stufe durch die Zugabe von verschiedensten Säuren, hier Dialkylhydrogenphosphaten, zu neuartigen ionischen Flüssigkeiten umgesetzt werden. Als einziges Nebenprodukt entsteht hierbei Wasser.



Schema 4: Synthese von Dialkylphosphat-ILs unter Verwendung von [EMIM]OH- Zwischenstufen.

Da im Arbeitskreis die EDBM nur mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([EMIM][EtSO<sub>4</sub>]) als Feed eingesetzt wurde, stand als Hydroxid-basierte Zwischenstufe nur die daraus entstehende Base [EMIM]OH zur Umsetzung zu [EMIM] Dialkylphosphat-ILs zur Verfügung. Als Säure wurden 3 verschiedene, hydrophobe Dialkylhydrogenphosphate eingesetzt (Schema 5).

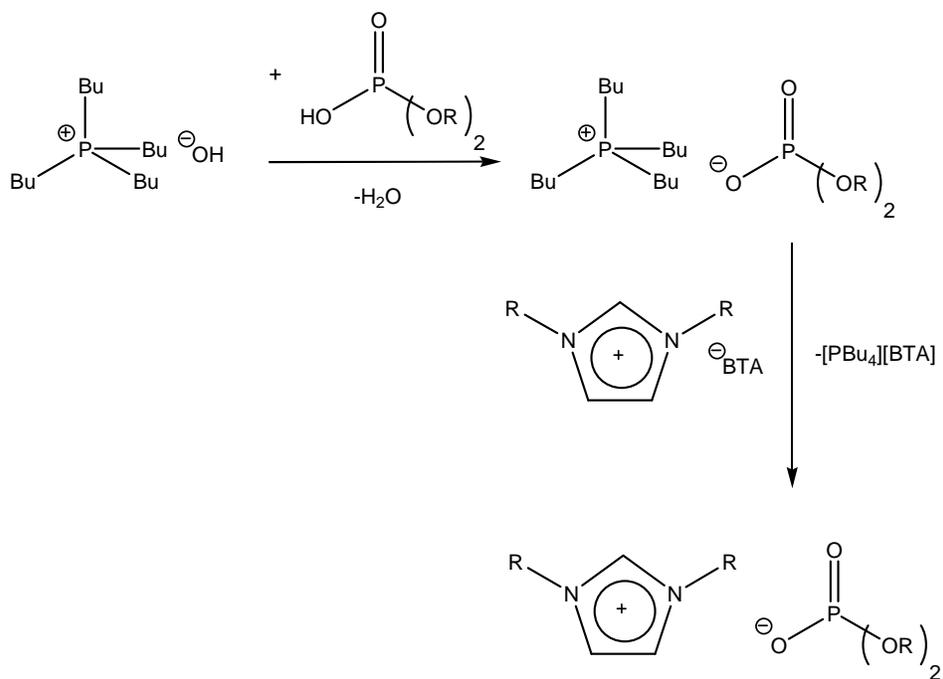


Schema 5: Verwendete Dialkylhydrogenphosphate zur Umsetzung mit Hydroxid-basierten ILs.

Damit konnten auf diesem Wege die drei neuartigen „1-Ethyl-3-methylimidazolium-basierten“ ionischen Flüssigkeiten ([EMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [EMIM][Bu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] und [EMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO<sub>4</sub>]) synthetisiert werden.

### Synthese über [PBu<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]-Zwischenstufen

Bei dem zweiten Syntheseweg (Schema 3) handelt es sich um eine zweistufige Synthese ausgehend von Tetrabutylphosphoniumhydroxid ([PBu<sub>4</sub>][OH]), welches als wässrige Lösung kommerziell erhältlich ist. In einer ersten Stufe wird dieses äquimolar mit einem Dialkylhydrogenphosphat zu einem Tetrabutylphosphoniumdialkylphosphat [PBu<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] umgesetzt. Als einziges Nebenprodukt entsteht hierbei Wasser. Diese Zwischenstufe kann über einen Ionentausch mit beliebigen 1,3-Dialkylimidazoliumbistrifluormethylsulfonylamiden ([RRIM][NTf<sub>2</sub>]) zu 1,3-Dialkylimidazoliumdialkylphosphaten ([RRIM][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) umgesetzt werden. Als Nebenprodukt entsteht in der zweiten Stufe Tetrabutylphosphoniumbistrifluormethylsulfonylamid. ([PBu<sub>4</sub>][NTf<sub>2</sub>]).



Schema 6: Synthese von Dialkylphosphat-ILs unter Verwendung von [PBu<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]-Zwischenstufen.

Über diese beiden Syntheserouten wurden 13 neuartige ionische Flüssigkeiten mit möglichst hydrophobem Charakter dargestellt. Eine Übersicht ist in Tabelle 5 gegeben.

Bis auf die in 2-Position am Imidazolium-Ring alkylierten ionischen Flüssigkeiten ([MMMIM][Bu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [MMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO<sub>4</sub>] und [MMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO<sub>4</sub>]) liegen alle synthetisierten ILs bei RT in flüssigen Zustand vor.

#### 4.1.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Alkylphosphat-schmelzen

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der neuartigen Dialkylphosphatschmelzen, wie Viskosität, Dichte und thermische Stabilität wurden untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5: Ionische Flüssigkeiten aus [EMIM]OH- bzw. [PBU<sub>4</sub>][R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]-Zwischenstufen.

	Ausbeute [%]	Wassergehalt [ppm]
[MMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EEIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[MMMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[MMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[BMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EEIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[MMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[BMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[MMIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EMIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000
[EEIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	>99	<1000

## Viskosität

Bei allen hergestellten ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um Newton'sche Flüssigkeiten, die Viskosität ist unabhängig von der Scherrate. Die Viskosität wurde in einem Temperaturbereich von -20 bis +80 °C über einen Scherratenbereich von  $1 \text{ s}^{-1}$ - $100 \text{ s}^{-1}$  gemessen.

Die höchste Viskosität der Dialkylphosphat-ILs zeigt bei 20 °C [MMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] ( $\eta=11.357 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). Bei den Schmelzen mit aromatischem Diphenylphosphat-Anion ordnen sich offensichtlich die aromatischen Ringe übereinander an und erzeugen geordnete und somit hochviskose Strukturen. Dieser Effekt wird auch als „ $\pi$ -Stacking“ bezeichnet. Mit zunehmender Kationengröße nimmt dieser Effekt stark ab ([EMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=5272 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und [EEIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=3406 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ), da sich Ionen weniger dicht packen können. Die niedrigste Viskosität der Phosphat-ILs weisen die beiden Dialkylphosphat-Schmelzen ([AllylMIM][Allyl<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=287 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , [AllylBIM][Allyl<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=480 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) auf. Die Viskosität von vergleichbaren Dialkylimidazolium-dialkylphosphaten liegt deutlich höher ([EEIM][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=518 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , [BBIM][Bu<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]  $\eta=2691 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ).

Tabelle 6: Dichte, Viskosität und Zersetzungstemperatur der hergestellten Phosphatschmelzen.

	Dichte [g·ml <sup>-1</sup> ]	Viskosität [mPa·s]	Zersetzungstemperatur [°C]
[MMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,26	363	300
[EMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,21	394	270
[BMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,18	696	282
[HMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,11	638	290
[OMIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,08	1182	292
[(MeEG)MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,23	769	289
[(MeEG <sub>2</sub> )MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,21	398	274
[(MeEG <sub>3</sub> )MIM][Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,19	324	302
[EMIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,14	457	263
[EEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,12	518	242
[BEIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,08	1115	239
[EHIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,06	1068	281
[EOIM][Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,04	1212	284
[MMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,07	1436	249
[EMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,07	901	256
[EEIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,06	853	256
[BMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,04	1896	266
[BEIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,03	2377	253
[BBIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,02	2691	287
[BHIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,00	3413	269
[BOIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	0,98	3797	276
[MMMIM][Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	n.b.	n.b.	246
[AllyIMIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,14	287	255
[AllyIBIM][Allyl <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,10	480	245
[MMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	1,02	9424	262
[EMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	1,01	7109	262
[EEIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	0,99	7155	252
[BMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	0,99	7475	264
[MMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	n.b.	n.b.	241
[BMMIM][Bis(2-ethylhexyl)PO <sub>4</sub> ]	n.b.	n.b.	238
[MMIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,27	11357	327
[EMIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,24	5272	308
[EEIM][Ph <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1,20	3406	315

Dichte bei RT gemessen. Viskosität gemessen bei 20 °C und einem Wassergehalt von <1000 ppm. Zersetzungstemperatur, TG-Onset 10 °C/mi n.

Bei den anderen ionischen Flüssigkeiten kann man den literaturbekannten Zusammenhang zwischen Viskosität und Anionen- bzw. Kationengröße gut beobachten.<sup>[9]</sup> Mit zunehmender Größe sowohl des Kations als auch des Anions nimmt die Viskosität der Schmelzen zu. Daher zeigen die ionischen Flüssigkeiten mit dem verzweigten Bis(2-ethylhexyl)phosphat-Anion relativ hohe Viskositäten mit Werten zwischen  $\eta=7109-9424$  mPa·s.

## Dichte

Die Dichten der hergestellten ionischen Flüssigkeiten wurden bei Raumtemperatur und definiertem Wassergehalt gemessen.

Die Dichte eines Extraktionsmittels spielt eine wesentliche Rolle in der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Zwischen Extrakt- und Raffinatphase muß eine ausreichend große - aber nicht zu große - Dichtedifferenz vorhanden sein. Ist die Dichtedifferenz zu klein, erhält man eine gute Durchmischung, der Zeitraum bis zur vollständigen Entmischung ist allerdings lang. Ist die Dichtedifferenz zu groß, so erhält man keine gute Durchmischung der beiden Phasen und damit keine wirkungsvolle Extraktion. Für eine technische Ausarbeitung einer Flüssig-Flüssig-Extraktion muß daher neben der Viskosität dem Stoffparameter der Dichte Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Wie in der Literatur beschrieben, nimmt die Dichte der ionischen Flüssigkeiten mit zunehmender Alkylkettenlänge am Kation ab<sup>[9]</sup>. Aufgrund der nicht funktionalisierten Alkylkette können diese ionischen Flüssigkeiten keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dadurch liegen ILs mit längererkettigen Alkylresten räumlich weniger dicht angeordnet als kurzkettigere ILs vor. Alle Dichtedaten der Dialkylphosphatschmelzen sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Ähnlich hohe Dichten ( $\rho=1,27-1,20$  g·ml<sup>-1</sup>) wie die kurzkettigen Dimethylphosphat-ILs weisen die ionischen Flüssigkeiten mit Diphenylphosphat-Anionen ([MMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [EMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] und [EEIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) auf. Dies ist auch auf das bereits erwähnte „ $\pi$ -Stacking“ zurückzuführen.

## Schmelzpunkt und thermische Stabilität

Eine Schmelzpunktbestimmung mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) war bei den Dialkylimidazoliumdialkylphosphat-ILs nicht möglich. Diese ionischen

Flüssigkeiten zeigen das Verhalten unterkühlter Schmelzen und liegen meist bei Temperaturen bis weit unterhalb 0 °C noch in flüssigen Aggregatzustand vor. Die thermische Stabilität wurde durch thermogravimetrische Messungen für alle synthetisierten ionischen Flüssigkeiten bestimmt. Die Zersetzungspunkte liegen in einem Bereich von 250-290 °C, wobei ein Zusammenhang zwischen Zersetzungstemperatur und Länge der Alkylketten nicht besteht. Die stabilsten Phosphat-ILs bilden die Gruppe der Diphenylphosphat-ILs. Mit Zersetzungstemperaturen von 327 °C für [MMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], 308 °C für [EMIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] und 315 °C für [EEIM][Ph<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] liegen sie im Schnitt um 40 °C höher als die restlichen Phosphate.

Die Stabilität der ionischen Flüssigkeiten wurde beispielhaft für eine kurzkettige IL ([MMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) und eine ionische Flüssigkeit mit längeren Alkylseitenketten ([EOIM][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) für 20 h bei 120 °C untersucht. Die kurzkettige IL war über den Zeitraum stabil (Masseverlust <0.01 % über 20 h) wohingegen die länger-kettige IL einen leichten Masseverlust zeigt (0.018 % / h; 0.36% in 20 h). Damit zeigt die Klasse der Phosphat-ILs eine deutlich höhere Langzeitstabilität als z.B. die Ethylsulfat-Schmelzen, da unter den gewählten Messbedingungen von 120 °C [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] eine deutliche Zersetzung mit einem Masseverlust von 9 % in 20 h (0.45 % / h) zeigt. Längere Langzeitstudien sind dem Kapitel 4.2.1 zu entnehmen.

### **Hydrolysestabilität der Dialkylphosphat-ILs**

Leider ist es nicht gelungen, die Hydrophobizität der Dialkyl- und Diarylphosphate soweit zu erhöhen, dass sich eine Mischungslücke mit Wasser ergab. Allerdings konnten alle Dibutylphosphate, Diphenylphosphate und Di(2-Ethylhexyl)phosphate mit Methylenchlorid aus Wasser extrahiert werden. Es wurde außerdem die Hydrolysestabilität der Dialkylphosphate bestimmt.

Hier zeigen die Dialkylphosphat-Schmelzen eine deutlich höhere Stabilität als Alkylsulfat-ILs. Die Hydrolysestabilität wurde für drei Dialkylphosphat-ILs ([MMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>], [OMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] und [EOIM][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]) sowie [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] bestimmt. Hierzu wurde die Änderung des pH-Wertes bei 95 °C für Mischungen der o.g. ILs mit Wasser im Molenverhältnis von 1:1000 untersucht.

Die Ergebnisse belegen die deutlich höhere Hydrolysestabilität der Dialkylphosphat-ILs gegenüber [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] das eine pH-Abnahme von 68% über 25 h zeigt. Die schnelle Abnahme des pH-Wertes der Phosphat-ILs in den ersten beiden

Messstunden ist auf Restspuren von Trialkylphosphat zurückzuführen, welches stark hydrolyseempfindlich ist.

Im Vergleich der drei verschiedenen Dialkylphosphat-ILs untereinander (Abbildung 7) zeigt sich eine bessere Hydrolysestabilität mit zunehmender Alkylkettenlänge und damit steigender Hydrophobizität der ionischen Flüssigkeiten.

Der pH-Wert der [OMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]- und [EOIM][Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]-Mischungen nimmt nach den ersten zwei Stunden, in denen eine pH-Abnahme durch Restspuren von Alkylierungsmittel beobachtet wird, nur noch leicht ab (pH-Shift ~10 % in 25 h). Im Gegensatz dazu ist eine deutlich höhere Hydrolyselabilität als bei [MMIM][Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (pH-Shift ~45 % in 25 h) erkennbar.

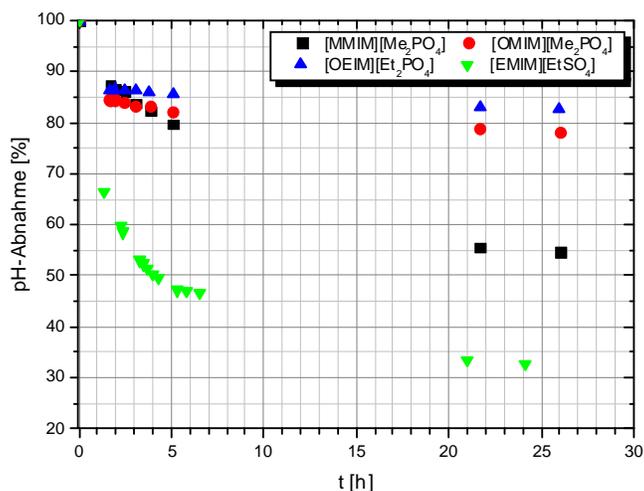
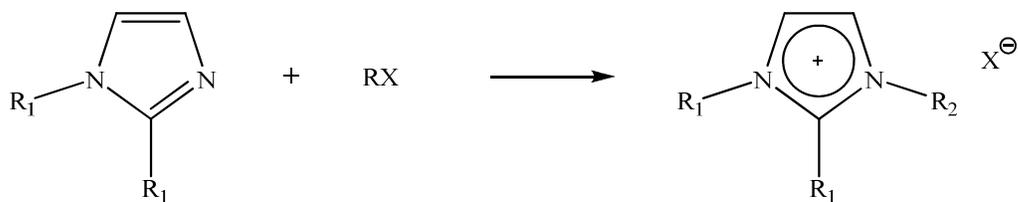


Abbildung 7: Hydrolyse ausgewählter Dialkylphosphat-ILs im Vergleich zu [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Molenverhältnis IL:Wasser von 1:1000 bei T=95 °C.

#### 4.1.4 Kationmodifikationen zur Synthese hydrophober, halogenfreier ILs

Ein weiterer Ansatz zur Synthese neuartiger hydrophober Imidazolium-ILs basiert auf der Alkylierung in der Ringposition 2 des Imidazols, vgl. Schema 8. Die ionischen Flüssigkeiten werden durch Quarternisierung eines 1,2-Dialkylimidazols hergestellt. Je nach verwendetem Quarternierungsmittel resultieren unterschiedliche Anionen,

wobei als Quarternierungsmittel Halogenalkane, Dialkylsulfate und Trialkylphosphate eingesetzt wurden.



Schema 8: Synthese einer 1,2,3-Trialkylimidazolium-Kations

Die Substituenten in Position 2 am Imidazoliumring können prinzipiell genutzt werden, um gezielt Stoffgrößen wie Viskosität oder Hydrophobizität zu beeinflussen. In dieser Arbeit wurde untersucht, wie sich der Einfluss von Wasserstoff bzw. der Alkylketten auf die genannten Eigenschaften auswirkt.

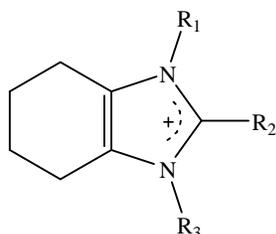
Zunächst wurden in Position 2 anstelle von Wasserstoff unterschiedliche Alkylketten in den Imidazoliumring eingeführt. Dies ist deshalb besonders interessant, da die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der Umgebung unterdrückt und so hydrophile Wechselwirkungen vermieden werden sollen. Bezüglich der Hydrophobizität bewirkten die Alkylketten in Position 2 allerdings nicht den gewünschten Effekt, da die resultierenden ILs vollständig wasserlöslich waren. Gleichzeitig beeinflusste die Alkylkette aber die Lage des Schmelzpunktes: durch Substitution des C-2-H gegen C-2-Me stieg der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit drastisch an.

Als Konsequenz wurden daher zusätzlich die Positionen 4 und 5 am Imidazolium-Kation mit Aryl- oder Alkylgruppen substituiert. Dabei fiel die Wahl auf einen cyclischen Rest, da dieser vermutlich die Hydrophobizität stark erhöhen und gleichzeitig den Schmelzpunkt der hergestellten ILs absenken würde. Grund für diese Annahme war, dass ein nicht-planarer cyclischer Rest keine dichtgepackte Kristallstruktur ausbilden sollte.

Die Einführung einer Methyl-Gruppe an Position 2 und die gleichzeitige Substitution mit einem nicht-planaren cyclischen Rest an den Positionen 4 und 5 führen zu einem [1,3-Dialkyl-2-methyl**tetrahydro**benzimidazolium]-Kation  $[R_1R_2R_3H_4BenzIM]^+$ , siehe Schema 9.

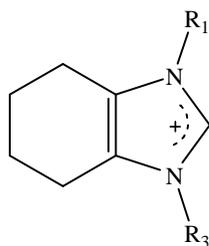
Die ionische Flüssigkeit aus Schema 9 weist im C<sub>6</sub>-Ring keine ungeschützten Doppelbindungen oder andere hydrophile Gruppen auf. Obwohl die abgebildete

[R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BenzIM]-IL als Iodid eine Mischungslücke mit Wasser auswies, war die Löslichkeit des Wassers in der IL signifikant.



Schema 9: [1,3-Dialkyl-2-methyltetrahydrobenzimidazolium]-Kation [R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BenzIM] (DAMBI)

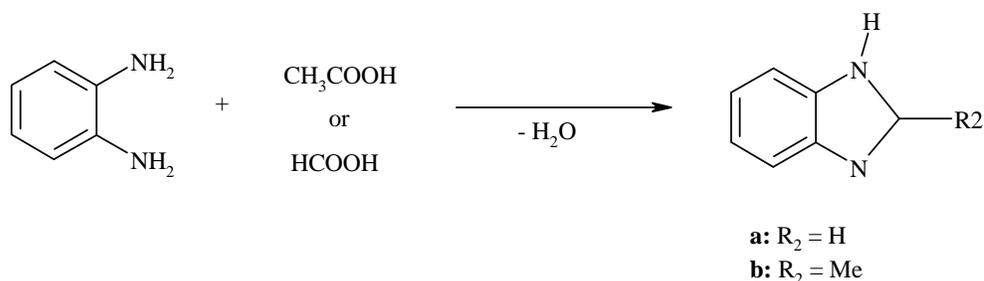
Zusätzlich zu den Systemen mit Alkylketten an der Ringposition 2 wurden die entsprechenden Verbindungen mit einem Proton an Position 2 synthetisiert. Diese zeigten zwar vergleichbare Wasserlöslichkeiten wie die pentaalkylierten Verbindungen, wiesen aber deutlich niedrigere Viskositäten auf. Diese neue Stoffklasse wird als [1,3-Dialkyl**tetrahydro**benzimidazolium]-Kation [R<sub>1</sub>R<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BenzIM] bezeichnet (Schema 9).



Schema 10: [1,3-Dialkylbenzimidazolium]-Kation [R<sub>1</sub>R<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BenzIM]

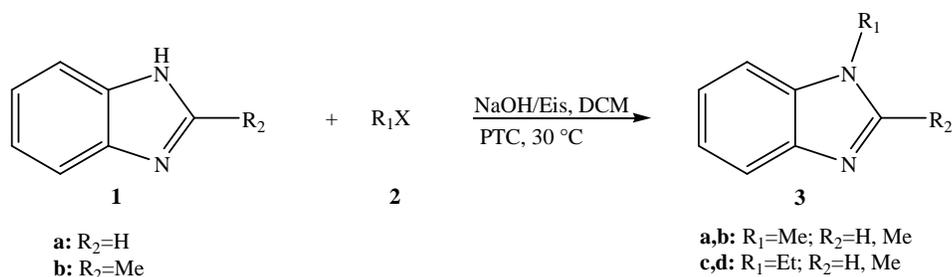
Zur Synthese des DAMBI-Kations sind mehrere Teilschritte notwendig: Zunächst wird 1,2-Phenylendiamin mit Essigsäure oder Ameisensäure umgesetzt, um Benzimidazol **1a** bzw. 2-Methylbenzimidazol **1b** zu erhalten, vgl.

Schema 11.



Schema 11: Synthese der Benzimidazole **1a** und **b**.

Die dargestellten Benzimidazolium-basierten ILs (DAMBI) werden durch eine Quarternisierungsreaktion von alkylierten Benzimidazoliumderivaten **3a-d** erhalten. Diese werden aus 1*H*-Benzimidazol **1a** bzw. aus 2-Methyl-1*H*-benzimidazol **1b** mit dem Methyljodid **2a** bzw. Ethylbromid **2b** in einem Zweiphasensystem unter Phasentransferkatalyse (PTC) umgesetzt, wobei das Alkylierungsmittel in einem geeigneten inerten organischen Lösungsmittel, z.B. Dichlormethan (DCM), gelöst wird. Die zweite Phase ist eine konzentrierte wässrige Natriumhydroxid-Lösung. Als Phasentransferkatalysator (PTC) wird das quartäre Ammoniumsalz Hexadecyltrimethyl-ammoniumhydrogensulfat, verwendet. Reaktionen unter Phasentransferkatalyse wurden im Rahmen des bisherigen Projekts bevorzugt bei 30 °C durchgeführt (Schema 12)<sup>[10]</sup>. Die Edukte 1*H*-Benzimidazol und 2-Methyl-1*H*-benzimidazol sind auch kommerziell erhältlich.

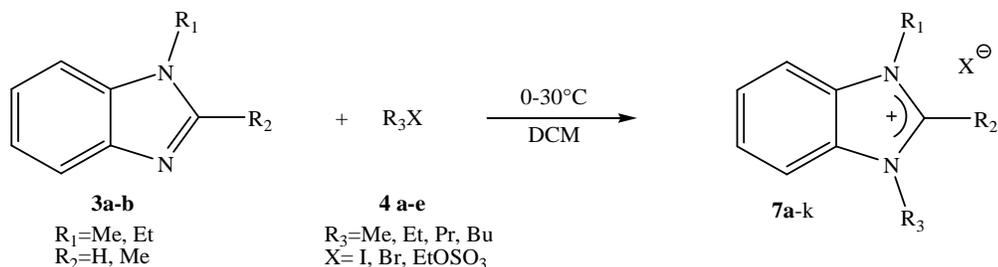


Schema 12: Synthese von *N*-Methylbenzimidazol **3a**, 1,2-Dimethylbenzimidazol **3b**, *N*-Ethylbenzimidazol **3c**, 1-Ethyl-2-methylbenzimidazol **3d**.

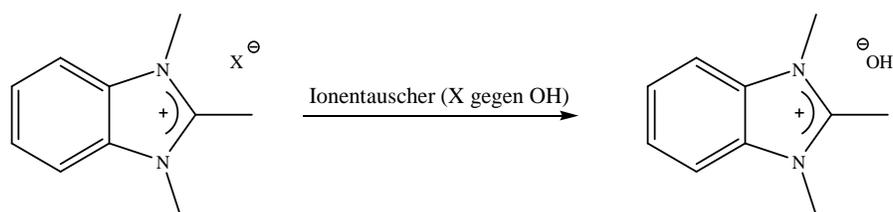
Die ionischen Flüssigkeiten werden entweder durch eine Quarternisierungsreaktion mit verschiedenen Alkylierungsmitteln (Schema 13a), durch Ionentauschreaktion (13b) oder Neutralisationsreaktionen (13c) hergestellt.

Die ILs werden durch die Umsetzung von äquimolaren Mengen von Benzimidazol-Derivaten **3a-d** mit Halogenalkanen **4a-d** bzw. Diethylsulfat **4e** hergestellt. Die auf diesem Wege hergestellten ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine hohe Reinheit aus. Die Reaktionstemperatur und -dauer variierte je nach Alkylierungsmittel. Beides ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

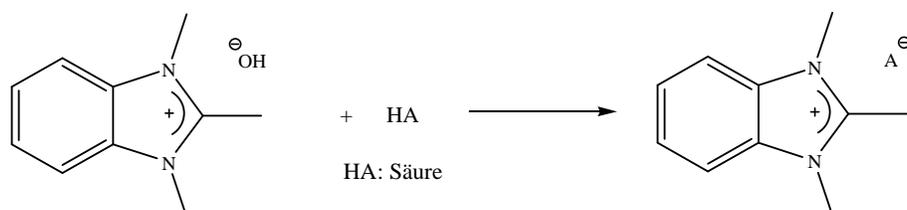
(a) Quarternisierung



(b) Ionentauscher

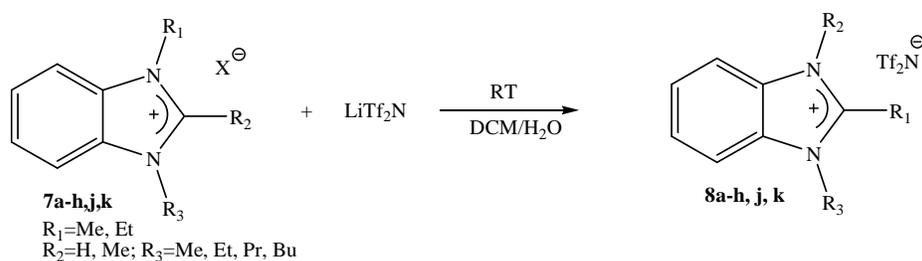


(c) Neutralisation



Schema 13: Verschiedene Syntheserouten zur Herstellung von Benzimidazolium-basierten ILs.

Die erhaltenen Produkte **7 a-h** und **7 j, k** wurden mit Lithium bis(trifluoromethylsulfon)imid (LiNTf<sub>2</sub>) zu 1,3-Dialkyl-2-methyl-benzimidazolium NTf<sub>2</sub> **8 a-d**, zu 1,3-Dialkylbenzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **8 e-h** zu 1,3-Diethyl-2-methyl-benzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **8j** sowie zu 1,3-Diethyl-2-methyl-benzimidazolium NTf<sub>2</sub> **8 k** umgesetzt (Schema 13).



Schema 14: Synthese von  $[\text{NTf}_2]$ -Schmelzen 8 a-h, j, k.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Ausbeute für die Synthese der ILs 7a-k

IL	N-Alkylbenzimidazol	RX	t [h]	T [°C]	Zustand	Farbe	Ausbeute [%]
7a		MeI	12	0	fest	weiß	90*
7b		EtBr	16	10	fest	weiß	80*
7c		PrI	20	10	fest	weiß	91*
7d		BuI	24	10	fest	weiß	79*
7e		MeI	12	0	fest	weiß	69*
7f		EtBr	16	10	fest	weiß	80*
7g		PrI	20	10	fest	weiß	80*
7h		BuI	24	10	fest	weiß	79*
7i		$\text{Et}_2\text{SO}_4$	7d	30	flüssig	gelb	<99
7j		EtBr	16	20	fest	weiß	79*
7k		EtBr	16	20	fest	weiß	80*

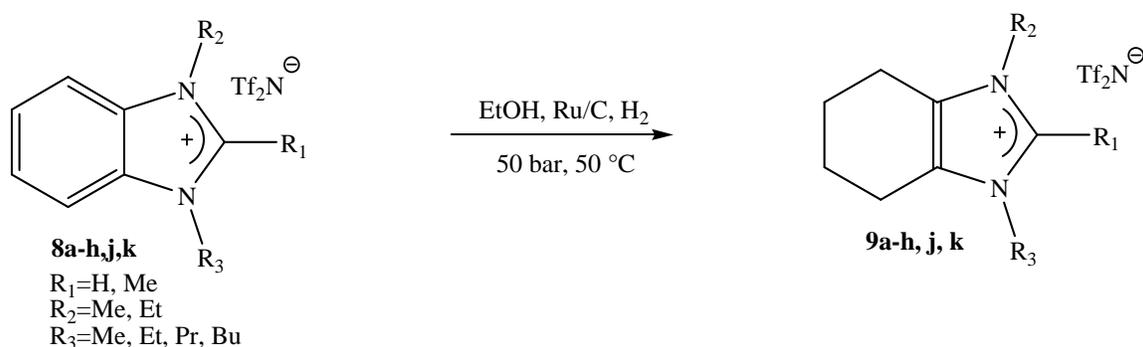
\*Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch

## Hydrierung von Benzimidazolium-basierten ILs

### a) $[\text{NTf}_2]$ -Schmelzen.

Die Synthese eines Tetrahydrobenzimidazolium-Kations erfolgt durch selektive Hydrierung des Benzimidazolium-Kations in einem heterogenen System. Für die Durchführung der Hydrierung wurde ein Rührautoklav der Firma PARR Typ 4842

verwendet. Die ionischen Flüssigkeiten **8 a-h, j, k** wurden bei 50 bar H<sub>2</sub> und 50 °C in einer ethanolischen Lösung hydriert (Schema 5). Als Katalysator wurden 50 gew-% Ru/C (5-% Ru) verwendet. Anschließend wurden die Produkte 1,3-Dialkyl-2-methyltetrahydro-benzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **9 a-d**, 1,3-Dialkyltetrahydro-benzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **9 e-h** sowie 1,3-Diethyl-2-methyltetrahydro-benzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **9 j** und 1,3-Diethyltetrahydrobenzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] **9 k** über eine Schutzgasfritte (No. 4) vom Katalysator abfiltriert, der Ru/C-Rückstand wird mehrmals mit Ethanol gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurde das Produkt 1h bei 50 °C unter vermindertem Druck getrocknet und die Verbindungen **9 a-h, j, k** wurden erhalten.



Schema 15: Hydrierung von Benzimidazolium-basierten [NTf<sub>2</sub>]-**8 a-h, j, k** zu Tetrahydrobenzimidazolium-basierten [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen **9 a-h, j, k**.

Die Hydrierungsreaktion der [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen verläuft zu 100 % selektiv und der vollständige Umsatz findet innerhalb weniger Minuten (je nach Alkylkettenlänge) statt. Das ermöglicht einen schnellen Zugang zu großen Produktmengen in kürzester Zeit.

In Tabelle 8 sind die Daten für die Hydrierung der Benzimidazolium-basierten ILs **8 a-h, j, k** zu Tetrahydrobenzimidazolium-basierten **9 a-h, j, k** zusammengefasst und die resultierenden Ausbeuten für die entsprechenden Versuche angegeben.

Tabelle 8: Vergleich der Hydrierversuche für [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen.

Nr.	[R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> BenzIM][NTf <sub>2</sub> ]	t [min]	[mol <sub>IL</sub> /mol <sub>EtOH</sub> ]	α(g <sub>RW</sub> /g <sub>IL</sub> )	Ausbeute [%]
8a	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me, R <sub>3</sub> =Me	5	0,0067	0,51	80
8b	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me, R <sub>3</sub> =Et	7	0,0068	0,50	53
8c	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me, R <sub>3</sub> =Pr	8	0,0068	0,50	67
8d	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =Me, R <sub>3</sub> =Bu	9	0,0068	0,50	67
8e	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =Me	7	0,0152	0,50	75
8f	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =Et	9	0,0149	0,50	72
8g	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =Pr	10	0,0143	0,50	70
8h	R <sub>1</sub> =Me, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =Bu	14	0,0138	0,50	68
8j	R <sub>1</sub> =Et, R <sub>2</sub> =Me, R <sub>3</sub> =Et	15	0,0026	0,50	72
8k	R <sub>1</sub> =Et, R <sub>2</sub> =H, R <sub>3</sub> =Et	20	0,0013	0,50	84

t=Zeit α=Beladung (g/g)

## b) Halogenide und EtSO<sub>4</sub>-Schmelzen

Analog zu den [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen wurden auch Benzimidazolium-basierte Halogenide und [EtSO<sub>4</sub>]-Schmelzen hydriert.

Im Vergleich zu den [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen ist die Hydrierung von Benzimidazolium Halogeniden zwischen ca. 720-1000-fach langsamer. Das liegt an der kugelsymmetrischen Verteilung der negativen Ladung in den Halogenid-Anionen. Eine weitere Abweichung zu den [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen ist die schlechte Löslichkeit der Halogenide in Ethanol.

Die Hydrierung von 1,2-Dimethyl-3-ethylbenzimidazolium [EtSO<sub>4</sub>] **7i** zeigt einen ähnlichen Trend wie die [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen. Der vollständige Umsatz wird nach 20 Minuten bei einer Molkonzentration von 0,0066 mol<sub>IL</sub>/mol<sub>EtOH</sub> beobachtet

In Tabelle 9 sind die Daten für die Hydrierung und dazugehörigen Ausbeuten zusammengefasst.



## **Weitere Möglichkeiten zur Synthese von Benzimidazolium-basierten ILs durch Ionentauscher bzw. Neutralisation**

Zur Synthese von Benzimidazolium-ILs stehen neben der Quarternierungsreaktion zwei weitere Synthesewege über Ionenaustausch- und Neutralisationsreaktionen zur Verfügung. So kann die Umsetzung von 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium [MMMBenzIM] Iodid mittels Ionentauscher zu 1,2,3-Trimethylbenzimidazolium [MMMBenzIM] Hydroxid unter Austausch von Halogenid gegen Hydroxid erhalten werden. Durch eine Weiterreaktion von [MMMBenzIM][OH] mit Säuren eröffnen sich viele neue Stoffklassen für Benzimidazolium-basierte ILs. Die trialkylierten Benzimidazolium-basierte Systeme eignen sich besonders gut, da sie kein azides Proton enthalten und somit die Hydroxid-IL nicht durch wässrige Lösung stabilisiert werden müssen.

### **Synthese über [RRBenzIM][OH]-Zwischenstufen**

Bei dem ersten Syntheseweg (Schema 2c) handelt es sich um eine Synthese ausgehend von [RRBenzIM][OH]. Die Synthese der Hydroxid-basierten Zwischenstufe basiert auf einer von Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM – auch dieses Projekt wurde von der DBU gefördert und seine Ergebnisse erweisen sich als sehr hilfreich). Sie erlaubt es, aus einer wässrigen IL-Lösung die korrespondierende wässrige, IL-basierte Base bzw. Säure herzustellen. Diese kann dann in einer zweiten Stufe durch die Zugabe von verschiedensten Säuren zu neuartigen ionischen Flüssigkeiten umgesetzt werden. Als einziges Nebenprodukt entsteht hierbei Wasser.

### **4.1.3 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Hydrobenzimidazolium-Systeme**

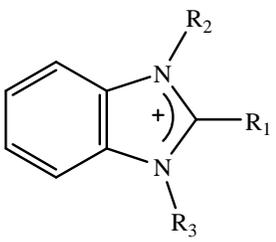
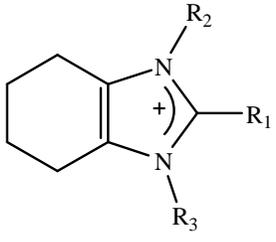
Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der neuartigen Verbindungen, wie Schmelzpunkt, thermische Stabilität und Viskosität wurden mit folgenden Methoden untersucht

## a) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Dynamische Differenzkalorimetrie wurde mit dem *DSC 205 Phoenix* der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Proben wurden hierzu in Aluminium-Pfannen eingefüllt und unter Argon-Atmosphäre vermessen. Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurden die Proben auf -140 °C abgekühlt und anschließend mit einer Aufheizrate von 10 K/min erwärmt. Der Schmelzpunkt wurde während der Aufheizphasen bestimmt.

In Tabelle 4 sind die Schmelzpunkte der aromatischen Verbindungen, sowie ihrer Hydrierprodukte mit dem [NTf<sub>2</sub>]-Anion zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassende Tabelle der [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Kation-Struktur	mp [°C]	Kation-Struktur	mp [°C]
Me	Me	Me		61,2		83,0
Me	Me	Et		53,5		46,6
Me	Me	Pr		43,8		19,2
Me	Me	Bu		48,0		30,8
Me	H	Me		50,8		48,5
Me	H	Et		18,6		-
Me	H	Pr		53,4		31,0
Me	H	Bu		40,4		29,0

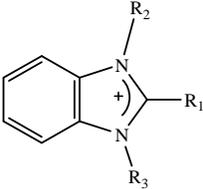
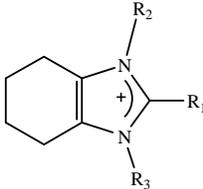
mp = Schmelzpunkt

Die Benzimidazolium-basierten ILs sind bei Raumtemperatur kristalline Substanzen. Mit wachsender Alkylkettenlänge nimmt der Schmelzpunkt tendenziell ab. Insgesamt ergibt sich aber keine einheitliche Anhängigkeit der Schmelztemperatur von der Kettenlänge in Ringposition 3.

Durch Hydrierung Benzimidazolium-basierter Systeme werden Verbindungen mit einem niedrigeren Schmelzpunkt erhalten. Die einzige Ausnahme stellt das 1,2,3-Trimethyltetrahydro-benzimidazolium [NTf<sub>2</sub>] dar, welches erst bei 83 °C schmilzt.

Die Benzimidazolium-basierten Iodide und Bromide sind definitionsgemäß keine ILs, da sie erst oberhalb von 100 °C schmelzen. Durch die Hydrierung kann der Schmelzpunkt stark abgesenkt werden.

Tabelle 11: Schmelzpunkt von weiteren Benzimidazolium-basierten Salzen

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Anion	Kation-Struktur	mp [°C]	Kation-Struktur	mp [°C]
Me	Me	Me	I		264		127
Me	Me	Me	Cl		92,5		-
Et	Me	Et	Br		230		95
Et	H	Et	Br		173		-

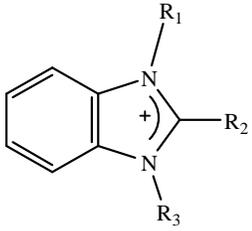
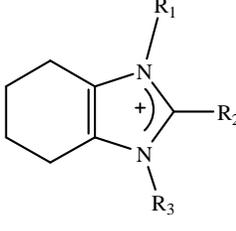
mp = Schmelzpunkt

### b) Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Thermogravimetrische Analysen wurden mit dem *TGA 209* der Firma *Netzsch* durchgeführt. Die Proben wurden hierfür in eine offene Aluminiumoxid-Pfanne eingefüllt und in Inertgas Argon bei den gewählten Bedingungen untersucht. Zur Bestimmung der Zersetzung wurde die Probe mit der Aufheizrate von 10 K/min auf 850 °C erhitzt. Die Zersetzungstemperatur wurde mit teils implementierter Software über den TG-onset, den Schnittpunkt der Basislinie unterhalb der Zersetzung mit der Tangente des Massenverlustes gegen die Temperatur, bestimmt.

In Tabelle 12 sind zunächst die Zersetzungstemperatur der aromatischen Verbindungen, sowie ihrer Hydrierprodukte mit dem [NTf<sub>2</sub>]-Anion zusammengefasst.

Tabelle 12: Zersetzungstemperatur von [NTf<sub>2</sub>]-Schmelzen

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Kation-Struktur	TG [°C]	Kation-Struktur	TG [°C]
Me	Me	Me		400		433
Me	Me	Et		396		392
Me	Me	Pr		374		380
Me	Me	Bu		398		430
Me	H	Me		330		376
Me	H	Et		332		-
Me	H	Pr		376		406
Me	H	Bu		405		372

TG = Zersetzungstemperatur

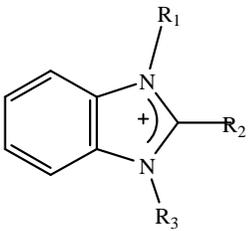
Die  $[R_1R_2R_3\text{BenzIM}][\text{NTf}_2]$ -ILs zeichnen sich durch besonders hohe Thermostabilität aus. Diese vorteilhafte Eigenschaft bleibt auch nach der Hydrierung des Kations erhalten, bzw. verbessert sich zum Teil deutlich.

Bei den  $[R_1HR_3\text{BenzIM}][\text{NTf}_2]$ -ILs nimmt die Thermostabilität mit steigender Alkylkettenlänge zu. Erneut zeigten sich ähnliche, meist sogar verbesserte Thermostabilitäten.

### c) Viskositätsmessung

Die Viskositäten wurden mit dem Gerät *Physica MCR 100* der Firma *Anton Paar*, ausgerüstet mit einem Kegelplattensystem, bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte, die aus 20 Messpunkten über einem Scherratenbereich von  $1 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  ermittelt wurden. Die Messungen erfolgten unter Spülung mit Inertgas Argon.

Tabelle 13: Viskosität von aromatischen  $[\text{NTf}_2]$ -Schmelzen

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Kation-Struktur	$\eta_{60^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	$\eta_{80^\circ\text{C}}$ [mPa·s]	$\eta_{100^\circ\text{C}}$ [mPa·s]
Me	Me	Me		fest	47	24
Me	Me	Et		127	52	26
Me	Me	Pr		134	50	25
Me	Me	Bu		150	58	28
Me	H	Me		17	8	4
Me	H	Et		42	20	12
Me	H	Pr		11	5	3
Me	H	Bu		48	22	12

$\eta$  =Viskosität

Bei den trialkylierten  $[\text{NTf}_2]$ -Schmelzen steigt die Viskosität mit wachsender Alkylkette. Eine im Vergleich viel niedrigere Viskosität weisen die dialkylierten ILs auf, was auf das Proton in Position 2 zurückzuführen ist. Hier erniedrigt sich die Viskosität bei der 60°C-Messung, abhängig von der Alkylgruppe, um Faktor 3-12. Anders als bei den trialkylierten Verbindungen lässt sich bei den dialkylierten ILs kein linearer Zusammenhang der Viskosität von der Kettenlänge in Position 3 feststellen. Besonders auffällig sind die Stoffdaten der MePrBenzIm-IL, da diese überraschend

niedrige Viskositäten zeigt, die in Bereichen liegen, welche hochinteressant für technische Anwendungen sind.

#### d) Kristallstrukturanalyse

Die Kristallform, die Symmetrie und die sich widerspiegelnden Eigenschaften des Kristalls sind wichtige Bestimmungsmerkmale. Die Benzimidazolium-basierte Halogen-Salze wurden einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen, um weitere Erkenntnisse über die Struktur des Kations vor und nach der Hydrierung zu erhalten. Die genaue Kenntnis der strukturellen Anordnung im Kristall soll als Grundlage dienen, um Zusammenhänge zwischen Stoffeigenschaften wie Dichte, Viskosität und Schmelzpunkt zu identifizieren. Diese Zusammenhänge sollen anschließend genutzt werden, um die Entwicklung hydrophober halogenfreier ILs zu erleichtern.

Zur Darstellung wurde eine bei 60 °C gesättigte Salzlösung in eine Kristallisationsschale filtriert und langsam auf RT abgekühlt. Anschließend wurden 10 mg von Hexadecyltrimethyl-ammoniumhydrogensulfat in 10 ml Dichlormethan hinzugegeben und auf 8 °C abgekühlt. Nach 7 Tagen bildeten sich kleine Kristalle. In Abbildung 17 sind Kristalle der aromatischen Verbindung **7k** (Abb. 17a) und **7j** (Abb. 17b) dargestellt.

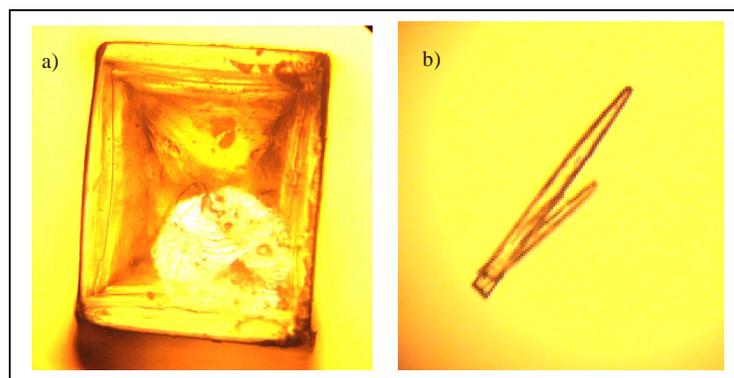


Abbildung 17: Kristall 60-fach vergrößert: a) 1,3-Diethylbenzimidazolium Bromid \* 1H<sub>2</sub>O **7k** und b) 1,3-Diethyl-2-methylbenzimidazolium Bromid **7j**.

Von der Verbindung 1,3-Diethylbenzimidazolium Bromid **7k** konnte ein XRD-Spektrum aufgenommen werden. Der vermessene Kristall kann der monoklinen

Raumgruppe P2(1)/c zugeordnet werden. Abbildung 18 zeigt 2 Darstellungsformen der Verbindung.

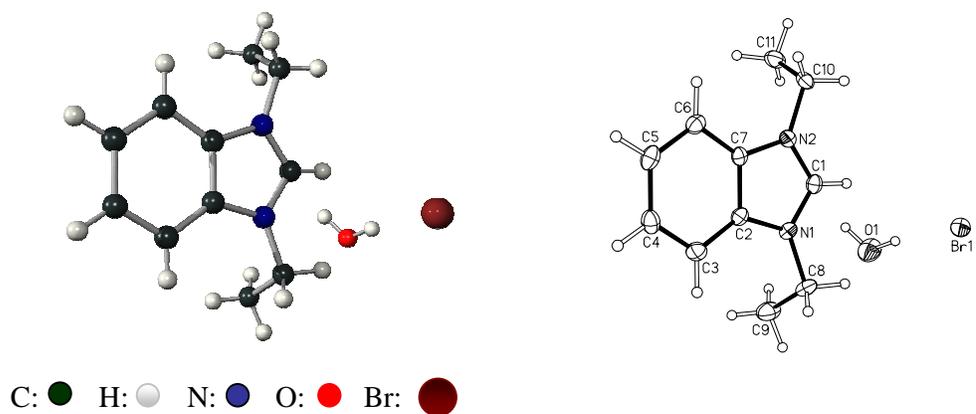


Abbildung 18: Struktur von 1,3-Diethylbenzimidazolium Bromid 7k.

Die Abbildung 19 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1,3-Diethylbenzimidazolium Bromid monohydrat [EEBenzIM][Br]\*1H<sub>2</sub>O

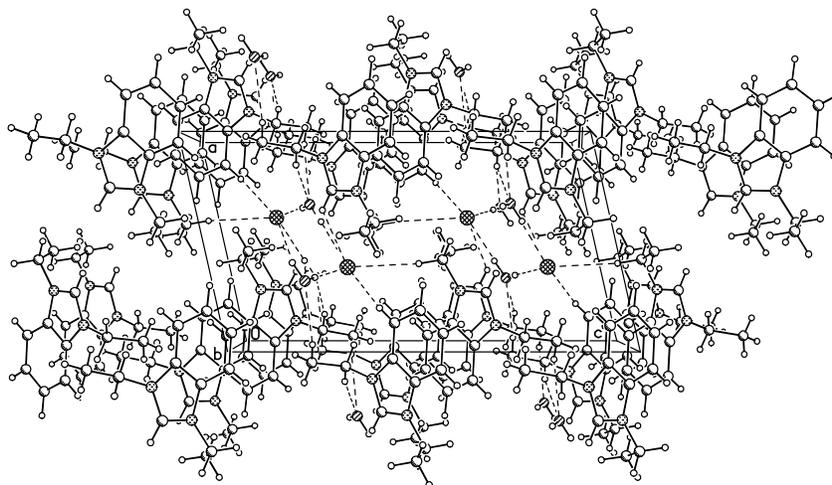
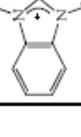
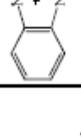
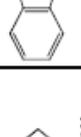
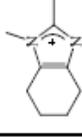
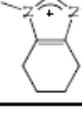
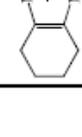
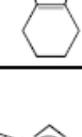
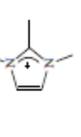
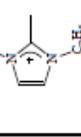
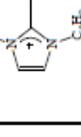
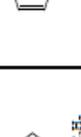


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 1,3-Diethylbenzimidazolium Bromid monohydrat; die Elementarzelle ist eingezeichnet

### **e) Mischbarkeit mit Wasser**

Alle 35 Substanzen der Bibliothek basierend auf Benzimidazol bzw. Tetrahydrobenzimidazol wurden hinsichtlich ihrer Hydrophobizität untersucht. Bis auf die NTF<sub>2</sub>-Anionen enthaltene ILs war die Mischungslücke zu Wasser in keinem der Fälle so groß, so dass sich kein zwei Phasensystem entgegen der theoretischen Annahme ausbilden konnte. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Verbindungen sich im Verhältnis zu den klassischen Imidazoliumverbindungen in Wasser wesentlich langsamer lösen.

# Übersicht der Substanzbibliothek der Benzimidazolium-ILs

Zusammenfassende Tabelle aller bisher bestimmter Eigenschaften-[Tf <sub>2</sub> N]-Schmelzen										
Bezeichnung	NM-145	NM-163	NM-164	NM-165	NM-175	NM-176	NM-177	NM-178		
Struktur-Kation										
Anion	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]		
$\eta$ [mPa s] at 60°C	-	127	134	150	17	42	11	48		
$\eta$ [mPa s] at 80°C	47	52	50	58	8	20	5	22		
$\eta$ [mPa s] at 100°C	24	26	25	28	4	12	3	12		
Tdec [°C]	400	396	374	398	330	332	376	405		
mp [°C]	61,2	53,5	43,8	48	50,8	18,6	53,4	40,4		
Hydrierung Ru/C in EtOH bei 50 bar/50°C	5 min	7 min	10 min	9 min	7 min	9 min	10 min	14 min		
Bezeichnung	NM-150	NM-166	NM-167	NM-168	NM-184	NM-185	NM-186	NM-187		
Struktur-Kation										
Anion	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]		
$\eta$ [mPa s] at 60°C	fest		41							
$\eta$ [mPa s] at 80°C	fest		21							
$\eta$ [mPa s] at 100°C	6		13							
Tdec [°C]	433	392	380	430	376		406,2	347		
mp [°C]	83,0	46,6	19,2	30,8	48,5		31	29		
Struktur-Kation										
Anion	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]	[Tf <sub>2</sub> N]		
$\eta$ [mPa s] at 100°C	fest	9	10	10	8	6	6	7		
Tdec [°C]	369	366	366	369	345	349	355	357		
mp [°C]	103	25	15	-2	26	-14,7	-	-86,2		

Zusammenfassende Tabelle aller bisher bestimmter Eigenschaften-weitere Anionen und Kationen											
Bezeichnung	NM-192	NM-134	NM-128	NM-136-2	NM-256	NM-232	NM-158-2	NM-155	NM-132	NM-228	
Struktur-Kation											
Anion	O	I	Br	Br <sup>+</sup> ·H <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ECOSO <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> N	ECOSO <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> N	B <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
η [mPa·s] at 60°C	-	-	-	-	-	-	-	61	32	-	
η [mPa·s] at 80°C	-	-	-	-	-	55	7	-	14	-	
η [mPa·s] at 100°C	-	-	-	-	-	25	4	-	7	-	
Tdec [°C]	244	271	-	-	191	221	313	-	338	185	
mp [°C]	92,5	264	230	-	126	54,5	52,5	-33,6	-42	-	
Hydrierung Ru/ Cin EtOH bei 50 bar/ 50°C		240 h	336 h	336 h			20 min	15 min	15 min		
Bezeichnung		NM-157	NM-130	NM-147-2			NM-159-2	NM-156	NM-154	NM-230	
Struktur-Kation											
η [mPa·s] at 60°C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
η [mPa·s] at 80°C	-	-	-	-	-	-	-	51	21	-	
η [mPa·s] at 100°C	-	-	-	-	-	-	-	25	12	-	
Tdec [°C]	-	-	-	207	-	-	-	217	436	-	
mp [°C]	-	-	94,6	113,5	-	-	-	-	35,9	-	
Struktur-Kation											
Anion	O	I	Br	Br	B <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	ECOSO <sub>3</sub>	[Ti <sub>2</sub> N]	[ECOSO <sub>3</sub> ]	[Ti <sub>2</sub> N]	B <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
η [mPa·s] at 100°C	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	
Tdec [°C]	-	-	-	-	242	-	365	-	338	-	
mp [°C]	146	-	117	56	-	-	-	-	-5	-	

#### **4.1.5 Anwendungstechnische Untersuchungen**

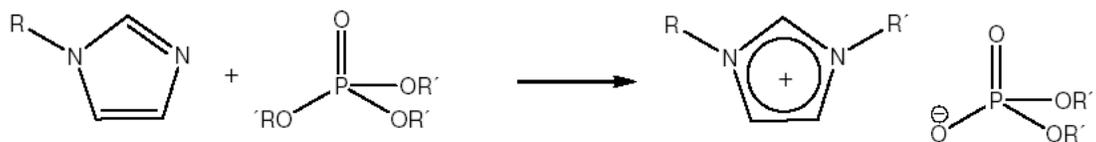
Aus der Aufgabenstellung des Projektes geht klar hervor, dass es das Ziel war hydrophobe, d.h. bei Raumtemperatur mit Wasser zwei Phasen bildende, halogenfreie ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren. Da nach dem ersten Jahr nur für Systeme mit dem Anion NTf<sub>2</sub> möglich war, wurde in der zweiten Projektphase der Fokus weiter auf die Synthese weiterer neuer halogenfreier ionischen Flüssigkeiten auf Basis der hydrierten Benzimidazole gelegt. Dies ist in Abschnitt 4.1.4 beschrieben. Da alle diese Systeme jedoch keine große Mischungslücke mit Wasser aufweisen und somit keine zwei Phasensysteme ausbilden, konnten keine Untersuchungen zur Schwermetallionen Extraktion aus Wasser als auch zur Isolierung von typischen hochpolaren und schwerflüchtigen Produkten und Nebenprodukten aus der nachhaltigen Bioproduktion bzw. aus katalytischen Oxidationsreaktionen durch Extraktion aus dem ionischen Reaktionsmedium mit Wasser durchgeführt werden.

### **Teilprojekt Solvent Innovation**

#### **4.2.1 Kostenbetrachtung**

Der Markt der Ionischen Flüssigkeiten hat sich seit den Anfängen recht divers entwickelt, denn viele Entwicklungen finden nicht nur in unterschiedlichsten Chemiesparten sondern auch in verschiedensten Technologien statt. In neuester Zeit zeigt sich besonders ein Trend zur Verwendung in Performance Materialien, wobei der Einsatz als Engineering Fluid<sup>[11]</sup>, hier sei beispielhaft der Einsatz als Entrainer<sup>[12]</sup> erwähnt, nicht zu vernachlässigen ist. Einhergehend mit dieser Entwicklung hat die Bedeutung der Kosten der ionischen Flüssigkeiten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Heute ist ein kosteneffizienter und großtechnischer Zugang zu dieser Substanzklasse von großer Bedeutung, um deren Verwendung in technischen Anwendungen zu gewährleisten.

Die hier betrachtete Klasse der ionischen Phosphate ist technisch sehr interessant, da viele Varianten durch direkte Alkylierung von Aminen mit Trialkylphosphaten, wie in Schema 20 beschrieben, zugänglich sind.



Schema 20: Alkylierung von Aminen mit Trialkylphosphaten

So wird Triethylphosphat technisch als Flammschutzmittel für Polymere eingesetzt und ist in großen Tonnenmengen für einstellige €-Preise pro Kilo verfügbar. Auf einer Skalierung von ca. 200kg Einkaufsvolumen ergibt sich für Trimethyl- bis Tributylphosphat ein Preisbereich von 5-20,- € pro Kilo. Die entsprechenden Amine sind zu analogen Kosten verfügbar, so dass diese Produkte großtechnisch produziert und zu attraktiven Marktpreisen, kleiner 100,- € pro Kilo vertrieben werden können. Die anderen beschriebenen Routen (siehe Abbildung 21 und Schema 22) sind für die großtechnische Produktion dieser Substanzklasse von geringerer Bedeutung.

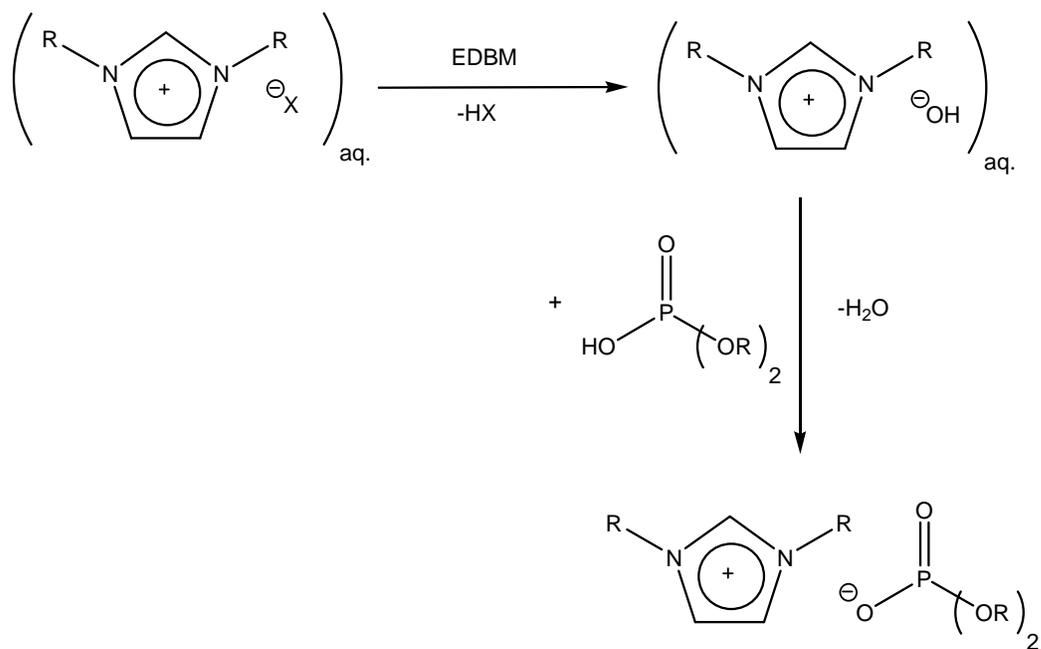
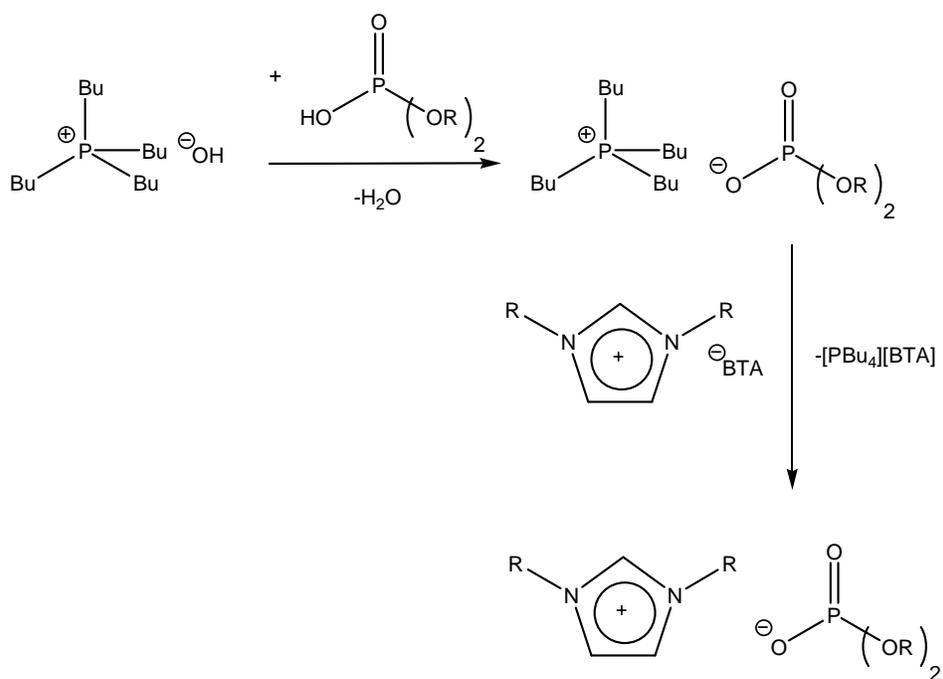


Abbildung 21: Herstellung von Phosphat-ILs via Elektrodialyse-Verfahren

Die Kosten für die Herstellung der hydroxidhaltigen Zwischenstufe über das Elektrodialyse-Verfahren mit bipolaren Membranen (DBU-Projekt, Az 24214) wird maßgeblich durch die Anlagenstunden vor allem für die Trocknung geprägt, da die entsprechenden Hydroxidstufen nur in sehr verdünnter wässriger Lösung gehandhabt werden können, muß dieses Reaktionswasser aufwendig entfernt werden. Daher sind die Herstellkosten im Bereich größer 100-200,- € pro Kilo auch im technischen Maßstab anzusetzen. Solche Preise sind nur für Spezialprodukte und deren entsprechende Anwendungen zu erzielen.

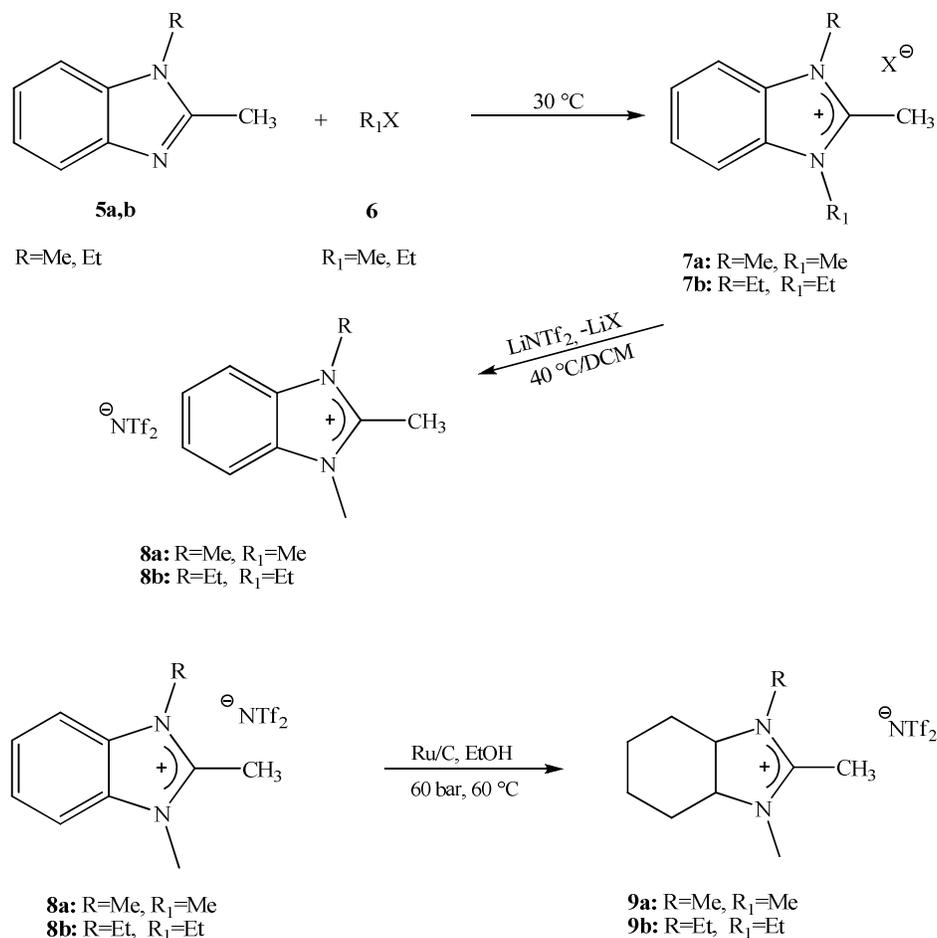


Schema 22: Herstellung von Phosphat-ILs via NTf<sub>2</sub>-Zwischenstufe

Der Einsatz von hydrophoben Zwischenprodukten, siehe Schema 22, zu ungewöhnlich bzw. nicht anders zugänglichen ionischen Phosphaten führt zu noch höheren Kosten als die Hydroxid-Route. Die Kosten für das entsprechend eingesetzte Li-bis(trifluormethansulfonyl)imid Salz sind so hoch, dass dieses signifikant den Preis des Endproduktes bestimmt.

Vergleichbar zu den Phosphaten können auch die entsprechenden Phosphonate hergestellt werden. Die Startmaterialien liegen im selben Kostenbereich, so ebenfalls über die Direktalkylierung sehr attraktive Produkte im niedrigen 3-stelligen Eurobereich zugänglich sind.

Die Synthese der neuartigen Kationenstruktur der Dialkylmethylbenzimidazolium-Kationen (DAMBI) baut auf technisch verfügbaren Edukten wie Phenyldiamin, Essigsäure und Alkylhalogeniden, die alle im niedrigen einstelligen Eurobereich auf einer Tonnengröße liegen, auf. Die nicht hydrierte Variante **7** ist daher eine sehr interessante Substanzklasse, die weiter für viele Anwendungen im Bereich der sogenannten Performance Chemicals zu entwickeln ist.



Schema 23: Synthese des hydrierten DAMBI-Kations **9**

Preistreibend wirkt sich wiederum die für die Hydrierung notwendige Hydrophobierung aus. Hier ist nach weiteren Synthesealternativen zu suchen, bzw. nach dem heutigen Stand sind die entsprechenden Dialkyl-tetrahydrobenzimidazoliumverbindungen **9** zu den kostenintensiven Produkten für Spezialanwendungen zu zählen.

## 4.2.2 Upscale von Entwicklungskandidaten

Das Upscaling wurde für die Produkte der Alkylphosphate, Dimethylimidazolium dimethylphosphat und Ethylmethylimidazolium diethylphosphate durchgeführt. Durch Anpassung der Reaktionstemperatur und Veränderung der Rührergeometrie kann die Reaktion effizient im 10l Reaktor umgesetzt werden. Für die Herstellung von Dimethylimidazolium dimethylphosphat wurde die Reaktionstemperatur während der Reaktion variiert. Zu Beginn beträgt diese 80°C und nach Zugabe des Trimethylphosphats zum einphasigen Reaktionsgemisch wird noch 1 Stunde bei 120°C nachgerührt. Nach beendeter Reaktion wird ein gelb bis orange gefärbtes Produkt mit einem Restgehalt an nicht umgesetzten Amin kleiner 1% erhalten.

Während der ganzen Reaktionszeit wird Wasser vermieden, so dass nach vollständiger Alkylierung direkt das Endprodukt, welches mittels HPLC kontrolliert werden kann, mit nur geringen Wasserspuren erhalten. Die Spezifikation ergibt sich aus den in Abbildung 24 gegebenen Analysendaten:

ECOENG™1111P, 1,3-Dimethylimidazolium dimethylphosphate		
(99,610-1)		
Chemical Formula: C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P		Molecular weight: 222.18
Description: yellow-orange liquid		
Lot-No.: 99/1028		
Analytical specifications		
<u>Parameter</u>	<u>Specification</u>	<u>Test method</u>
Assay	99.3 %	HPLC
Fluoride	not detected	IC
Chloride	not detected	IC
Bromide	not detected	IC
Sulfate	3021.4 ppm	IC
Nitrate	not detected	IC
Phosphate	not detected	IC
H <sub>2</sub> O	504.9 ppm	Karl Fischer
pH	7.50	pH electrode

Abbildung 24: Spezifikation Dimethylimidazolium dimethylphosphat

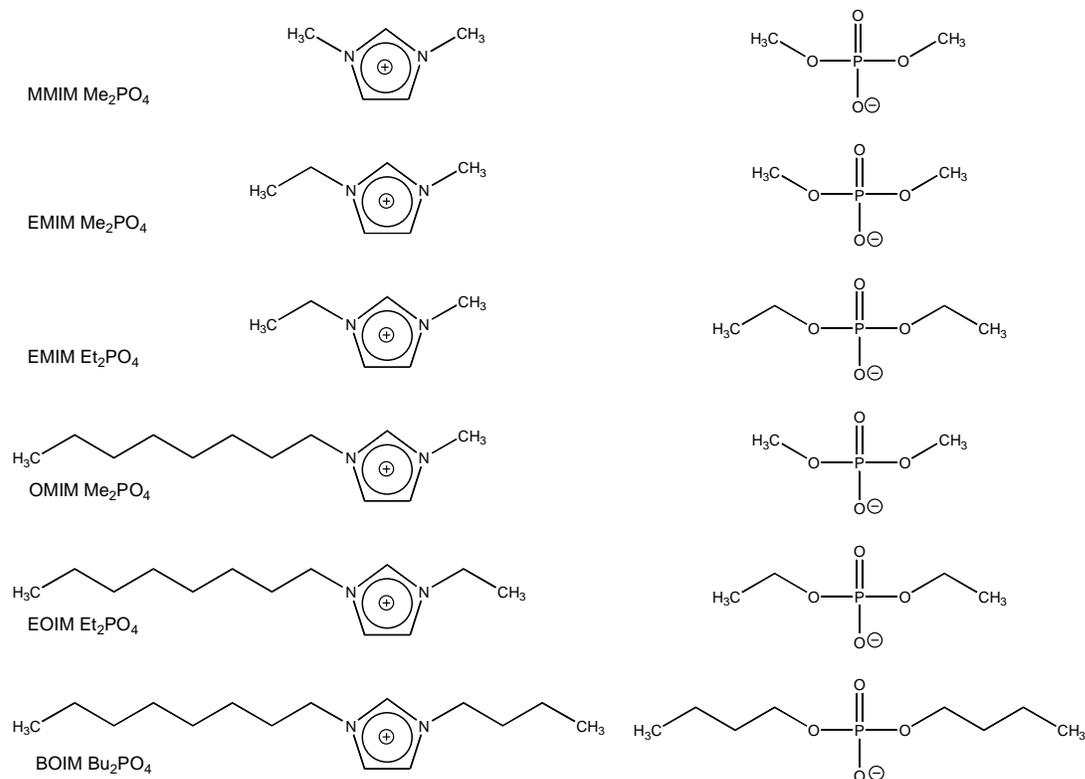
Die interne Spezifikation besagt das der Assay der sich aus dem Alkylierungsgrad ergibt größer 99% sein sollte. Der Restwassergehalt sollte kleiner 1000 ppm sein und

der Fremdanionen-Anteil kleiner 5000 ppm. Das Produkt sollte einen neutralen pH-Wert aufweisen. Ein saurer pH deutet auf eine Überdosierung des Alkylierungsmittels hin und sollte unbedingt vermieden werden.

Für die Reaktion von Ethylmethylimidazolium diethylphosphate war die Anpassung der Rührergeometrie ausschlaggebend. Aufgrund der geringeren Alkylierungskraft des Elektrophils ist die Reaktionszeit entsprechend und limitierte Faktoren, wie die Diffusion haben einen großen Einfluß. Die Reaktionstemperatur wurde auf 115°C erhöht und das Reaktionsgemisch für 72 Stunden gerührt. Das häufig dunkel verfärbte Produkt kann über Aktivkohle entfärbt werden. Die Spezifikation ist vergleichbar zu der von Dimethylimidazolium dimethylphosphat, wie sie in Abbildung 24 wiedergegeben ist.

### 4.2.3 Toxikologische Bewertung der Phosphat-ILs

Im Unterauftrag wurde für eine Auswahl, der in Abschnitt 4.1 dargestellten Verbindungen, das toxikologische Potential untersucht, diese sind in Schema 25 zur besseren Vergleichbarkeit wiedergegeben.



Schema 25: Darstellung der in Kapitel 4.1 beschriebenen Verbindungen

An der FH Neubrandenburg, Arbeitskreis Prof. Steffens wurden diese auf Gentoxizität nach Ames mit *Salmonella* Zelllinien getestet. Es wurde keine Gentoxizität für MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und EMIM Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gefunden. Mit steigender Kettenlänge des Alkylsubstituenten des Kations wird eine Zunahme der Inhibierung beobachtet welches auf ein toxisches Potential hindeutet. Details sind dem anhängenden Bericht zu entnehmen. Diese Ergebnisse zeigen auch analogen Untersuchungen von Ranke et al. und Docherty et al. für ILs mit anderen Anionen. Das Reizpotential der Augen wurde dem roten Blutkörperchentest nach Invitox Protocol No. 37, der in der Kosmetikindustrie weit verbreitet ist, durchgeführt. In Abbildung 26 und Abbildung 27 sind die Ergebnisse wiedergegeben.

H<sub>50</sub> values were determined graphically from hemolysis plots which comprised at least 8 distant concentrations of the corresponding ILs; each hemolysis experiment was at least repeated in triplicate to calculate corresponding means. Classifications, experimental details and calculations of D<sub>i</sub> and L/D ratio (lysis/ denaturation quotient) were carried out as described in <sup>3</sup>.

ionic liquid	<sup>a)</sup> H <sub>50</sub> (mg/mL)	<sup>b)</sup> D <sub>i</sub> (%)	L/D ratio	classification
MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	no hemolysis	1.00		non-irritant
EMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	no hemolysis	1.00		non-irritant
EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	no hemolysis	1.00		non-irritant
OMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	15.50	6.06	2.56	moderately irritant
EOIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.10	-0.83	-8.53	moderately irritant
BOIM Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.60	-0.65	-7.03	moderately irritant
C <sub>15</sub> MIM-DCA (RS 250)	0.01	-1.06	-0.01	very irritant

<sup>a)</sup> concentration, which results in a 50% hemolysis of cells

<sup>b)</sup> Denaturation index according to <sup>3</sup>

Abbildung 26: H<sub>50</sub> Werte

Luminescence inhibition was determined according to <sup>5</sup>. A: *V. fischeri* luminescence activity was determined at different ILs concentrations according to <sup>5</sup>. Data represent the IL molar concentrations conferring the half maximal luminescence inhibition after 30 min. B: Inhibition data (EC<sub>50</sub> values) from ILs previously tested and from common organic solvents (data taken from <sup>6</sup> and <sup>7</sup>).

A		B	
IL	EC <sub>50</sub> (30 min)	IL/ organic solvent	EC <sub>50</sub> (30 min)
MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.5*10 <sup>-3</sup>	[EMIM] [CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	1.3*10 <sup>-2</sup>
EMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.0*10 <sup>-3</sup>	[BMIM] Br	3.0*10 <sup>-3</sup>
EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.6*10 <sup>-2</sup>	[EMIM] [EtSO <sub>4</sub> ]	5.8*10 <sup>-3</sup>
OMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.5*10 <sup>-6</sup>	MeEtPy [EtSO <sub>4</sub> ]	7.1*10 <sup>-3</sup>
EOIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	7.5*10 <sup>-6</sup>	[EMIM] Cl	1.0*10 <sup>-2</sup>
BOIM Bu <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.0*10 <sup>-6</sup>	Methanol	1.0*10 <sup>-1</sup>
C <sub>12</sub> DMIM-DCA <sup>a)</sup>	103 ppm	Acetone	3.0*10 <sup>-1</sup>
		Acetonitril	5.9*10 <sup>-1</sup>
		MTBE	7.8*10 <sup>-3</sup>

<sup>a)</sup> molecular weight not known

Abbildung 27: Leuchtbakterientest

Das ökotoxikologische Potential wurde mittels des Leuchtbakterientests von *Vibrio fischeri* bestimmt. Sowohl im roten Blutkörperchen Test als auch im Leuchtbakterientest zeigt sich die analoge Tendenz, dass das Reizpotential bzw. die Ökotoxizität mit steigender Kettenlänge des Kations zunimmt. Bei bis zu zwei Kohlenstoffeinheiten am Kation können die Produkt als nicht reizend eingestuft und die EC<sub>50</sub> Werte sind im Bereich von MTBE-Ether. MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und EMIM Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> weisen bessere EC<sub>50</sub> Werte auf als die bereits gelistete und als unbedenklich eingestufte (WGK 1) Substanz EMIM EtSO<sub>4</sub>.

#### 4.2.4 Messung anwendungstechnischer Parameter

Für viele Anwendungen ist neben den wissenschaftlich ausführlich untersuchten Parametern, wie Viskosität, Dichte, elektrochemisches Fenster, Hydrolysestabilität weitere anwendungsspezifische Faktoren relevant. Die meisten technischen Anforderungen gemein ist die Frage nach der sogenannten Lebensdauerstabilität, hiermit ist die Temperaturstabilität bei der jeweiligen Anwendungstemperatur sowie die Hydrolysedestabilität als auch das Korrosionsverhalten gemeint.

## Temperaturstabilität

In Erlangen wurde bereits die grundlegende Charakterisierung der Temperaturstabilität der Phosphat-ILs durchgeführt. Für alle technische Anwendung ist die sogenannte maximale Dauerbetriebstemperatur für den Einsatz der ionischen Flüssigkeit ausschlaggebend. Durch Lagertest über einen Zeitraum von >300 h kann diese abgeschätzt werden. Bei 200°C wurden verschiedene Phosphat-ILs neben den aus der Literatur <sup>[3]</sup> bekannten Phosphonat ILs untersucht.

Sobald ein Massenverlust größer 20% zu verzeichnen war wurde die Messung abgebrochen. Es bestätigt sich die Tendenz, dass die Phosphate speziell die Dimethyl-Variante stabiler ist als die der vergleichbaren Sulfate. Die Phosphonate sind den Phosphaten überlegen. Bei 200°C konnten Stabilitäten von über 30h (Massenverlust kleiner 10%) beobachtet werden. Werden 30-50°C als Sicherheit abgezogen, so kann eine Langzeitstabilität von 150-180°C postuliert werden.

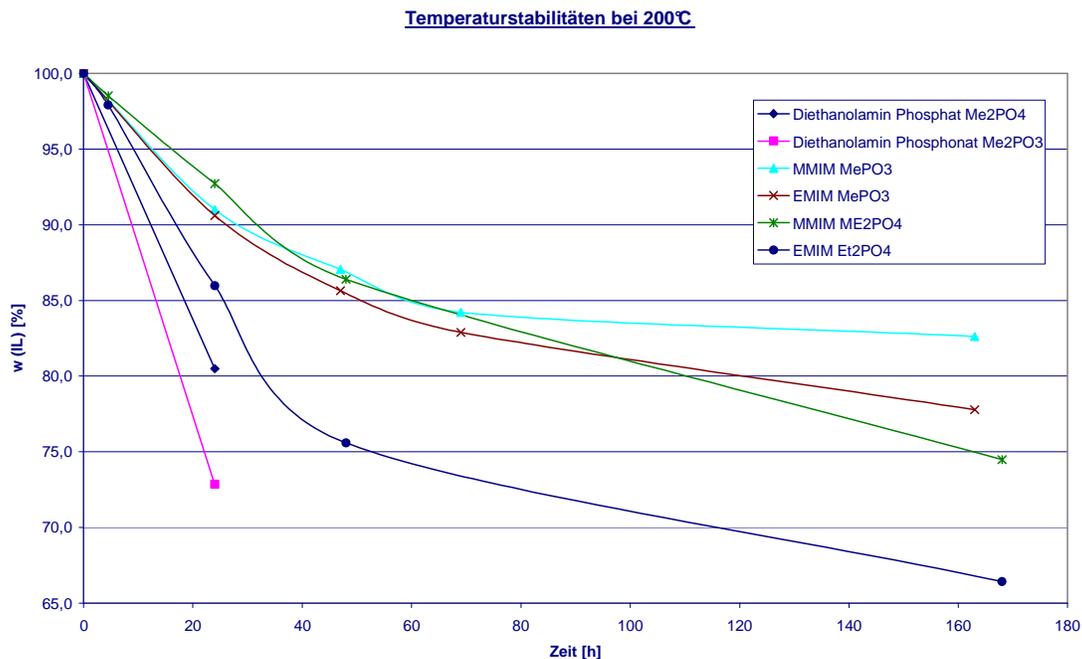


Abbildung 28: Temperaturstabilität der Phosphat- und Phosphonat-ILs

## Korrosion

Viele Anwendungen in Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten haben Kontakt zur umgebenden Atmosphäre, so dass die Aufnahme von Wasser nicht zu vermeiden ist.

In vielen Maschinenbauteilen in denen ionischen Flüssigkeiten genutzt werden besteht in der Regel ein Kontakt zu unterschiedlichsten Metallen. Um das Verhalten mit den wichtigsten Konstruktionswerkstoffen zu Überprüfen wurde MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und EMIM Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in Gegenwart von 100Cr6, Cu, C-Stahl (St 37), vergüteter Stahl (42erMo), Edelstahl (1.4301), Aluminium und Bronze bei 150°C, dies entspricht der Dauerbetriebstemperatur, gelagert.

Das Korrosionsverhalten ist abhängig von:

- Temperatur
- Reinheit der IL (pH-Wert, Fremdionen insbesondere Chlorid)
- Metall
- Fluidität

Bis auf das Strömungsverhalten kann in den Lagertest das generelle Verhalten simuliert werden. Nach Lagerzeit von 96h werden die Proben visuell begutachtet und dokumentiert.



Abbildung 29: Korrosionsverhalten MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (unadditiviert) nach 24h

Für reines MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wird deutlich, dass dieses Kupfer, nicht vergüteten Stahl und Bronze angreift. Die anderen Metalle werden durch dieses geschützt und nicht angegriffen. Der Korrosionsprozess leitet bei 150°C einen autokatalytischer Zersetzungsprozeß der IL ein (siehe Abbildung 29). Durch geschickte Additivierung mit ionischen Additiven kann das Korrosionsverhalten optimiert werden, so dass keine bzw. nur geringe Korrosion zu beobachten ist (siehe Abbildung 30 und Tabelle 14). Das Korrosionsschutzkonzept ist hinsichtlich der in der jeweiligen technischen Anwendung geforderten Service Intervallen hinsichtlich der Konzentration anzupassen.



Abbildung 30: Korrosionsverhalten MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (additiviert mit ionischen Additiv) nach 24h und 100h

Tabelle 14: Visuelle Korrosionsbeobachtung von MMIM Me<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

Versuch	ionische Flüssigkeit	Polymer	Metallspäne	visuelle Prüfung nach 0h	visuelle Prüfung nach 24h	visuelle Prüfung nach 100h
SD015-96	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	ok	ok	-
SD015-97	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	100 lv 6	Ok	ok	-
SD015-98	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	Cu	ok	Korrosion, grüne Färbung der IL	-
SD015-99	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	St52-3	ok	leichte Korrosion	-
SD015-100	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-	42erMo4	ok	ok	-
SD037-76	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-31	-	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-77	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-31	104 lv 6	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-78	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-31	Cu	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-79	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-31	St52-7	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-80	MMIM Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-31	42erMo8	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD005-36	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		-	ok	ok	ok
SD005-37	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		100 lv 6	ok	ok	ok
SD005-38	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		Cu	ok	starke Korrosion, grüne Färbung der IL	
SD005-39	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		St52-3	ok	ok	ok
SD005-40	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		42erMo4	ok	ok	ok
SD033-56	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-32	-	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelbe Färbung der IL, Additiv flockt aus
SD033-57	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-32	104 lv 6	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelbe Färbung der IL, Additiv flockt aus, minimale Korrosion
SD033-58	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-32	Cu	ok	orange Färbung der IL	olive-grüne Färbung der IL
SD033-59	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-32	St52-7	ok	hellorange Färbung der IL	hellorange Färbung der IL
SD033-60	EMIM Et <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	SD-32	42erMo8	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelb Färbung der IL

EMIM Et<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> verhält sich vergleichbar zur Methylvariante. Gemein ist den Phosphaten, dass diese sich wesentlich weniger korrosiv Verhalten als die Halogen-, Triflat- und Sulfat-haltigen ILs.

#### 4.2.5 Bewertung der entwickelten Systeme

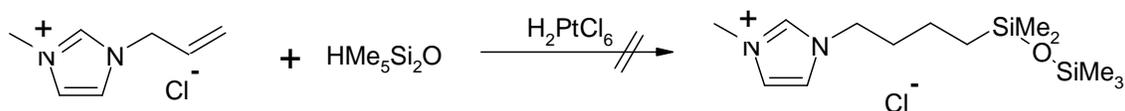
Die nach Forschungsansatz 1 (siehe Kapitel 2) synthetisierten Phosphat-ILs erfüllen fast alle Kriterien des Meilenstein 1. Sie weisen Viskositäten von kleiner 1000 mPas auf und sind toxikologisch mindestens genauso unbedenklich, wie die bislang bekannten kurzkettigen ionischen Sulfate. Weisen aber aufgrund der Ergebnisse des Leuchtbakterientest das bessere ökotoxikologische Verhalten auf. Das Anwendungspotential ist aufgrund der höheren Temperaturstabilität und des geringen korrosiven Verhaltens bei vergleichbarer Kostenstruktur größer als bei den Sulfaten einzustufen. Jedoch wird eine Forderung des 1. Meilensteins der notwendigen Mischungslücke mit Wasser nicht erfüllt. Daher sind diese nicht für zweiphasige Reaktionen in Gegenwart von Wasser geeignet. In Anwendungen, wo dies keine notwendige Bedingung ist, stellen diese eine interessante IL Alternative dar. Weitere strukturelle Modifikationen, als die der untersuchten Bibliothek in Kapitel 4.1, erscheinen als nicht sinnvoll. Die Ergebnisse zeigen, dass die kurzkettigen Phosphat-ILs die vielversprechendsten ILs dieser Substanzklasse sind. Eine weitere Kettenverlängerung ist aufgrund der Verschlechterung des ökotoxischen Potentials und des stärkeren tensidischen Charakters nicht sinnvoll. Eine Ausdehnung der hier gezeigten erfolgreich eingesetzten Synthesestrategien auf die neu in der Literatur beschriebenen Phosphonat-ILs ist denkbar und vielversprechend. Phosphat-haltige ILs besitzen ein vergleichbares Anwendungspotential wie die vergleichbaren Sulfat-ILs. Darüber hinaus können diese zum Auflösen von Biomasse eingesetzt werden. Ohne et al. als auch eigene Arbeiten zeigen das hohe Lösungspotential für Cellulose und verschiedene Holzarten<sup>[3,13]</sup>. Der Nutzen von leichter ökologisch verträglichen Phosphat-ILs für die Erschließung von Biomasse soll in weiteren Versuchen im nächsten Berichtszeitraum gezeigt werden.

Der Forschungsansatz zwei basiert auf den Arbeiten von Cavell et al.<sup>[4]</sup> Jedoch wurde das Konzept zur Blockierung der C2-Position des Imidazols weiter ausgedehnt. Die nach wie vor freien leicht aciden Protonen in C4 und 5-Position wurde durch Ringbildung ebenfalls ausgetauscht, in der Hoffnung niedrig viskose, sehr stabile Systeme zu erhalten. Aufgrund der hohen Symmetrie der Benzimidazolium-Kationen wurde für ILs zwar hochschmelzende Systeme erhalten, die aber erstaunliche Temperaturstabilitäten besitzen. Weitere Strukturmodifikation, führen zu niedrig schmelzende ILs, Schmelzpunkte von -34°C für 1-Ethyl-2,3-

methylbenzimidazolium ethylsulfat bzw. -42°C für 1,3-Diethyl-2-methylbenzimidazolium NTf<sub>2</sub> sind möglich. Durch Hydrierung des Benzylimidazoliumkern konnte der Festpunkt in einigen Fälle weiter erniedrigt werden. Für sehr viele Anwendung ist der Zugang zu bei 300°C und höher dauerstabilen ILs von wirtschaftlich Bedeutung. Beispielhaft seinen Anwendung in Backstraßen, Schmierung von Automobilbauteilen oder spezielle elektronische Bauelemente zur Datenspeicherung genannt. Es konnte gezeigt werden, dass mit der neuen Kationenklasse einen Zugang zu solchen Stoffen ermöglicht wird. Für 1,3-Diethyl-2-methyltetrahydrobenzimidazolium NTf<sub>2</sub> wurde eine bemerkenswerte Zersetzungstemperatur von 436°C beobachtet.

Neben der Hydrierung der Benzimidazolium-Kationen kombiniert mit nicht koordinierenden hydrophoben Anionen gelang es auch erstmals die entsprechenden Halogenide, Phosphate und Alkylsulfate umzusetzen. Mit den erhaltenen Sulfaten wurde in Analogie zu den Bis[trifluormethansulfonyl]imide Systemen niedrige Schmelzpunkt und für die Substanzklasse hohe Stabilitäten erreicht. Für die interessantesten Vertreter wird außerhalb der Projektlaufzeit ein Scale-up und weitere anwendungstechnische Untersuchungen durchgeführt.

Der Forschungsansatz drei wurde nach technischer und wissenschaftlicher Begutachtung nicht weiter verfolgt, da die entsprechenden Silyl-Synthesebausteine nur schwer zugänglich sind und als wirtschaftlich nicht vielversprechend erachtet wurden. Dies konnte auch durch einzelne Experimente, siehe Schema Schema 31 bestätigt werden.



Schema 31: Einführung von Silylbausteinen

Die Umsetzung von Allylmethylimidazoliumchlorid bzw. Diallyldimethylammoniumchlorid mit Pentamethyldisiloxan in Gegenwart von Hexachlorplatinensäure als Katalysator konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Daher wurde sich auf die Forschungsansätze eins und zwei fokussiert.

## 5. Literatur

---

- [1] Peter Wasserscheid, Tom Welton, Eds. „Ionic Liquids in Synthesis“, Wiley-VCH, **2003**, Volume 2, Wiley-VCH **2007**.
- [2] Produktkataloge von BASF, Ludwigshafen; IOLITEC, Freiburg; Solvent Innovation, Köln; Merck KGaA, Darmstadt
- [3] Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 44 – 46.
- [4] N. D. Clement, K. J. Cavell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3845-3847.
- [5] P.S. Schulz, P. Wasserscheid; Catalytic hydrogenation using ionic liquids as catalyst phase in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*. Wiley-VCH, Weinheim: **2006** 1389-1417.
- [6] M. Maase, Plenarvortrag COIL 2005, Juni 2005, Salzburg.
- [7] E. Sitsen, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid, *Green Chemistry*, **2006** zur Publikation eingereicht.
- [8] Produktkatalog Solvent Innovation **2007**.
- [9] R.A. Mantz, P.C. Trulove, „*Viscosity and Density of Ionic Liquids*“ in Peter Wasserscheid, Tom Welton, Eds. „Ionic Liquids in Synthesis“, Wiley-VCH, Volume 2, Wiley-VCH **2007**, 72-88.
- [10] Esther Kuhlmann, *Dissertation* **2008**, Universität Erlangen.
- [11] LINDE Technology Bericht, Januar **2006**.
- [12] P.L. Short, *Chemical & Engineering News*, **2006**, *84*, 15-21.
- [13] M. Villela, M. Mai, M. Uerdingen, nicht veröffentlichte Ergebnisse, A. Bösmann, P. Wasserscheid, nicht veröffentlichte Ergebnisse.