

Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Referat Umweltchemie
Postfach 17 05

49007 Osnabrück



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

- Entwicklung von Additiven für synthetische Schmieröle auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten - Az:24288

Abschlussbericht nach Meilenstein 1 Projektlaufzeit: 15.05.2007 - 14.11.2008

Verfasser:

Dr. Stefan Grundei
Klüber Lubrication München KG

Prof. Dr.-Ing. Jorg Thöming
Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Umwelttechnologien (UFT)
Universität Bremen

Kurzfassung des Berichtes

In dem Projekt "Entwicklung von Additiven für synthetische Schmieröle auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten" konnten mittels Struktur-Eigenschafts-Beziehungen Hypothesen aufgestellt werden, welche Strukturelemente von ionischen Flüssigkeiten (IL) einen positiven Effekt auf die Schmierleistung zweier synthetischer Grundöle (ein Perfluoropolyalkyletheröl Aflunox 25V und ein Silikonöl Wacker AK 100) aufweisen könnten. Diese Hypothesen konnten nicht wie geplant überprüft werden, weil keine der 55 untersuchten ionischen Flüssigkeiten über eine echte Löslichkeit verfügt - weder in dem Silikonöl noch in dem Perfluoropolyalkyletheröl -, obwohl ein chemisch sehr großes Spektrum an unterschiedlichen Strukturen untersucht worden ist.

Die am Projektende durchgeführten Versuche zur Herstellung von Nanoemulsion mit einem Hochdruckhomogenisator haben gezeigt, dass die Mischtechnik einen wesentlichen Einfluss auf das Phasensystem Öl /IL haben kann und dass dadurch transparente Mischungen zugänglich sind. Allerdings haben die tribologischen Untersuchungen dieser Proben im Vergleich mit reinem Silikonöl kein verbessertes Lasttragevermögen (Reibpaarung Stahl/Stahl) aufgewiesen.

Da die Mischung weiterer Substanzen im **Hochdruckhomogenisator** mit zusätzlichen Kosten verbunden wäre, **erscheint es nicht möglich, innerhalb dieses Projektes zu einer genügend großen Probenanzahl für die weitere Testung zu kommen**. So ist nach Einschätzung von Klüber Lubrication wenig Aussicht gegeben, auf diesem Wege das Lasttragevermögen von Silikonölen zu verbessern.

Neben den Untersuchungen zur technologischen Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv konnten wichtige Ergebnisse hinsichtlich der stoffbedingten Gefahrenpotenziale von ionischen Flüssigkeiten gesammelt werden.

Auch wenn ein technologischer Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv nicht möglich scheint, können die gewonnenen Erkenntnisse in anderen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit ionischen Flüssigkeiten genutzt werden und damit einen Beitrag zum nachhaltigen Produkt- und Prozess-Design leisten.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung des Berichtes.....	2
Inhaltsverzeichnis.....	3
Abbildungsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	4
Liste der verwendeten Abkürzungen.....	4
Einführung.....	6
Zielsetzung.....	7
Projektverlauf	7
Arbeitspakete 1 und 2: Substanzauswahl und Löslichkeitsscreening	9
Substanzauswahl für erste Löslichkeitsversuche (IoLiTec, Klüber, UFT).....	9
Methoden zum Löslichkeitsscreening 1 (UFT).....	11
Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 1 (UFT).....	11
Methoden zum Löslichkeitsscreening 2 (UFT).....	13
Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 2 (UFT).....	14
Schlussfolgerungen aus dem Löslichkeitsscreening 2 (IoLiTec, Klüber, UFT).....	14
Methoden zum Löslichkeitsscreening 3 (UFT), zur Quantifizierung (UFT) und zur Synthese (IoLiTec)	17
Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 3 (UFT, IoLiTec).....	17
Schlussfolgerungen aus dem Löslichkeitsscreening 3 (IoLiTec, Klüber, UFT).....	19
Arbeitspaket 3: Toxizitätsscreening und Lipophiliebestimmung (UFT).....	20
Theoretischer Hintergrund zu den Testsystemen	20
Enzyminhibition	20
Zytotoxizität.....	21
Lipophilie-Bestimmung.....	21
Ergebnisse aus dem Toxizitätsscreening	22
Enzyminhibition.....	22
Zytotoxizität.....	22
Lipophilie-Bestimmung.....	23
Schlussfolgerungen aus dem Toxizitätsscreening.....	23
Arbeitspaket 5: Reibungs-, Verschleiß- und Korrosionsprüfungen (Klüber).....	23
Methoden zur Untersuchung der Schmiereigenschaften	23
Ergebnisse aus den Untersuchungen.....	24
Folgerungen aus den Untersuchungen der Schmiereigenschaften	24
Abschließende Diskussion und Ausblick (IoLiTec, Klüber, UFT).....	24
Literaturverzeichnis	26
Anhang: Datensammlung für IL als Schmieröladditive	28

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Arbeitspakete im Überblick (Zeitplan vor der kostenneutralen Verlängerung)	8
Abbildung 2: Strukturformel des Perfluoropolyalkyletheröl (PTFE) Aflunox 25V und des Silikonöls (Si-Öl) Wacker AK 100	9
Abbildung 3: Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kopfgruppe im „testkit“	10
Abbildung 4: Pyridinium-, Piperidinium- und Ammonium-Kopfgruppen im „testkit“ ...	10
Abbildung 5: Exemplarische Darstellung eines 2-Phasensystems und einer Emulsion.	11
Abbildung 6: Ionische Flüssigkeiten mit Phosphonium-Kopfgruppen in der „testkit“-Erweiterung	13
Abbildung 7: Ionische Flüssigkeiten mit Pyrrolidinium-, Sulfonium- und Pyridinium-Kopfgruppen in der „testkit“-Erweiterung	13
Abbildung 8: Ionische Flüssigkeiten mit sehr lipophilen Anionen in der „testkit“-Erweiterung	15
Abbildung 9: Ionische Flüssigkeiten u.a. mit Etherfunktionalitäten in der „testkit“-Erweiterung	16
Abbildung 10: Ionische Flüssigkeiten mit einem Bor-Cluster als Anion in der „testkit“-Erweiterung	16
Abbildung 11: Hochdruckhomogenisator (Serendip)	17
Abbildung 12: Emulsionen vor und nach der Hochdruckhomogenisation	18
Abbildung 13: Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten	19
Abbildung 14: Zusammenhang zwischen dem log EC ₅₀ -Wert im Zytotoxizitätstest und der Lipophilie (log k _o).	22

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Überblick zum Projektverlauf	8
--	---

Liste der verwendeten Abkürzungen

EC ₅₀ :	Effektkonzentration 50
HPLC:	High Performance Liquid Chromatography
IL:	Ionische Flüssigkeit (im Englischen: ionic liquids)
IoLiTec:	Ionic Liquids Technologies GmbH & Co KG
MHZ:	Megahertz
PTFE:	Perfluoropolyalkyletheröl
QSAR:	Quantitative Structure-Activity Relationship
rpm:	round per minute
SRV:	Verschleiß
UFT:	Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Umwelttechnologien
UV:	Ultraviolettstrahlung
VKA:	Vierkugelapparat
w/w %:	Gewichtsprozent

Projektpartner

Prof. Dr.-Ing. Jorg Thöming
Verfahrenstechnik der Wertstoffrückgewinnung
Zentrum für Umweltforschung und nachhaltige Umwelttechnologien (UFT)
Universität Bremen
Leobener Str. UFT
Postfach 330440
28359 Bremen

Dr. Stefan Grundei
Klüber Lubrication München KG
Geisenhausenerstr. 7
81379 München

Dienstleister und Berater:

Dr. Thomas Schubert
Ionic Liquids Technologies GmbH & Co KG (IoLiTec)
Ferdinand-Porsche Str. 5
179211 Denzlingen

Einführung

Schmierstoffe stellen eine Produktklasse dar, die über lange Jahre vielfach sehr empirisch gewachsen ist. Sie bestehen aus einem oder mehreren Grundölen und meist mehreren Additiven. Die Additive tragen der jeweiligen Anwendung Rechnung und übernehmen für den Schmierstoff wesentliche Aufgaben. Sie haben entscheidenden Einfluss auf die Schmierwirkung und die Standzeiten der geschmierten Bauteile. Auch sind sie mit für die Bedingungen des Arbeits- und Umweltschutzes ausschlaggebend.

Das in diesem Projekt anvisierte umweltentlastende Potenzial liegt in erster Linie in der Möglichkeit einer drastischen **Senkung des Schmiermittelverbrauchs um etwa eine Größenordnung**. Das soll durch Formulierung neuartiger Hochleistungsschmierstoffe auf der Basis synthetischer Grundöle möglich werden, die deutlich höhere Standzeiten aufweisen können als konventionelle Schmierstoffe. Für Grundöle, die hierfür geeignet wären, beispielsweise ein Silikonöl oder ein Perfluoropolyalkyletheröl, sind die bislang verwendeten Additive meist nicht oder nur deutlich weniger gut geeignet. Wenn die Additivierung der Grundöle mit ionischen Flüssigkeiten möglich ist, und so in 1 % der Anwendungen eine Verminderung des Verbrauchs um eine Größenordnung erzielt werden könnte, könnte der Verbrauch an meist mit wassergefährdenden Stoffen additivierten Schmiermitteln pro Jahr um ca. 10 000 t reduziert werden.

Ionische Flüssigkeiten¹ (engl. *ILs* für ionic liquids), d.h. unter 100°C flüssige Salzschnmelzen, haben für Schmierstoffe besonders positive Eigenschaften²: ihre Zersetzung bei hohen Temperaturen (sie haben im Allgemeinen keine Siedepunkte) liefert häufig für die Schmierung vorteilhafte Produkte, und ihre Zersetzungstemperatur, Dichte und Viskosität, aber auch ihre chemische Struktur und damit ihr Einfluss auf Arbeits- und Umweltschutz (Toxizität/Ökotoxizität^{3,4}) lassen sich ähnlich wie mit einem Baukasten anpassen, da ihre Flüssigkeitsbereiche, Dichten, Viskositäten und Toxizitäten in weiten Bereichen variabel sind (task-specific ionic liquids⁵).

Über die Erprobung ionischer Flüssigkeiten im Schmierstoffbereich wurde bisher in etwa dreißig Publikationen berichtet. Sowohl die ersten Tests als Basisöle für Schmierstoffe^{6,7} als auch als Additive für Schmierstoffe⁸ sowie als Basisöle für Motorenöle⁹ waren viel versprechend. Die Schmierwirkung aller bisher als Additive oder Schmierstoffe getesteten ionischen Flüssigkeiten war hervorragend – auch auf Grund ihres meist sehr hohen Fluorgehaltes (dadurch bilden sich auf der Werkstoffoberfläche abriebfestere Schichten aus beispielsweise FeF_2).

Das Spektrum der verwendeten ionischen Flüssigkeiten bzw. der verwendeten Grundstrukturen ionischer Flüssigkeiten ist bis jetzt jedoch noch sehr klein. Untersuchungen zur Additivierung synthetischer Grundöle mit ionischen Flüssigkeiten sind bisher noch nicht bekannt¹⁰. Auch fehlen Analysen im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Arbeits- und Umweltschutz durch den Einsatz einer ionischen Flüssigkeit als Schmierstoff/ Schmierstoffadditiv.

Zielsetzung

Übergeordnete, **langfristige Ziele**, die durch den Ersatz von ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv erreicht werden sollen:

- a) Ersatz der bisher verwendeten meist mineralischen Grundöle durch synthetische Grundöle mit höherer Oxidations- und Temperaturstabilität und mit dadurch verlängerten Standzeiten.
- b) Bereitstellung von IL-Additiven für solche synthetischen Grundöle, für die es bislang keine Additive gibt.
- c) Ersatz der bisher verwendeten Additive durch neuartige Additive basierend auf solchen ionischen Flüssigkeiten, die deutlich umweltfreundlicher sind.
- d) Ersatz der bisher verwendeten Vielstoffgemische durch leichter rezyklierbare Oligo- oder Zweistoffgemische.

Die **Ziele dieses Projektes** beziehen sich zunächst auf Grundsätzliche Fragestellungen. Welche Struktur einer ionischen Flüssigkeit:

- a) eine hinreichende Additivwirkung erwarten lässt?
- b) sich wie und warum in welchem Grundöl löst?
- c) welchen Effekt in der Schmierung aufweist?
- d) welche vorhersehbaren Stoffrisiken bedingen könnte?

Basierend auf diesen Untersuchungen war ein Nachfolgeprojekt geplant, in dem neue ionische Flüssigkeiten mit guter Löslichkeit, guter Schmierwirkung und besserem Effekt auf Arbeits- und Umweltschutz unter Berücksichtigung herkömmlicher Additivstrukturen entwickelt werden.

Projektverlauf

Der Verlauf des Projektes "Entwicklung von Additiven für synthetische Schmieröle auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten" ist in Tabelle 1 grob skizziert. Einen Überblick zu den Arbeitspaketen ist in Abbildung 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Überblick zum Projektverlauf

25.05.2007	Kickoff-Meeting der Projektbeteiligten bei IoLiTec in Denzlingen.
Juni bis September 2007	Löslichkeitsscreening mit 5 % w/w mit einer Auswahl ionischer Flüssigkeiten in zwei Grundölen
25.09.2007	Projekttreffen im UFT in Bremen
Oktober-Dezember 2007	Erweiterung der Löslichkeitsuntersuchungen um systematisch ergänzte Strukturen. Nutzung von unterschiedlichen Mischtechniken zur Herstellung von Mikroemulsionen.
13.12.2007	Projekttreffen bei Klüber Lubrication in München.
Januar 2008	Antrag auf eine kostenneutrale Verlängerung um sechs Monate / Bewilligung dieses Anliegens durch die DBU.
Januar bis Mai 2008	Erprobung einer Methode zur Quantifizierung von geringen Gewichtsprozenten ionischer Flüssigkeiten in Ölen. Löslichkeitsscreening mit <1 w/w % ausgewählter ionischer Flüssigkeiten in den Grundölen. Erneute Erweiterung des Strukturraums der ILs für die Experimente.
15.05.2008	Abbruch der experimentellen Phase und Erstellung eines Endberichts.

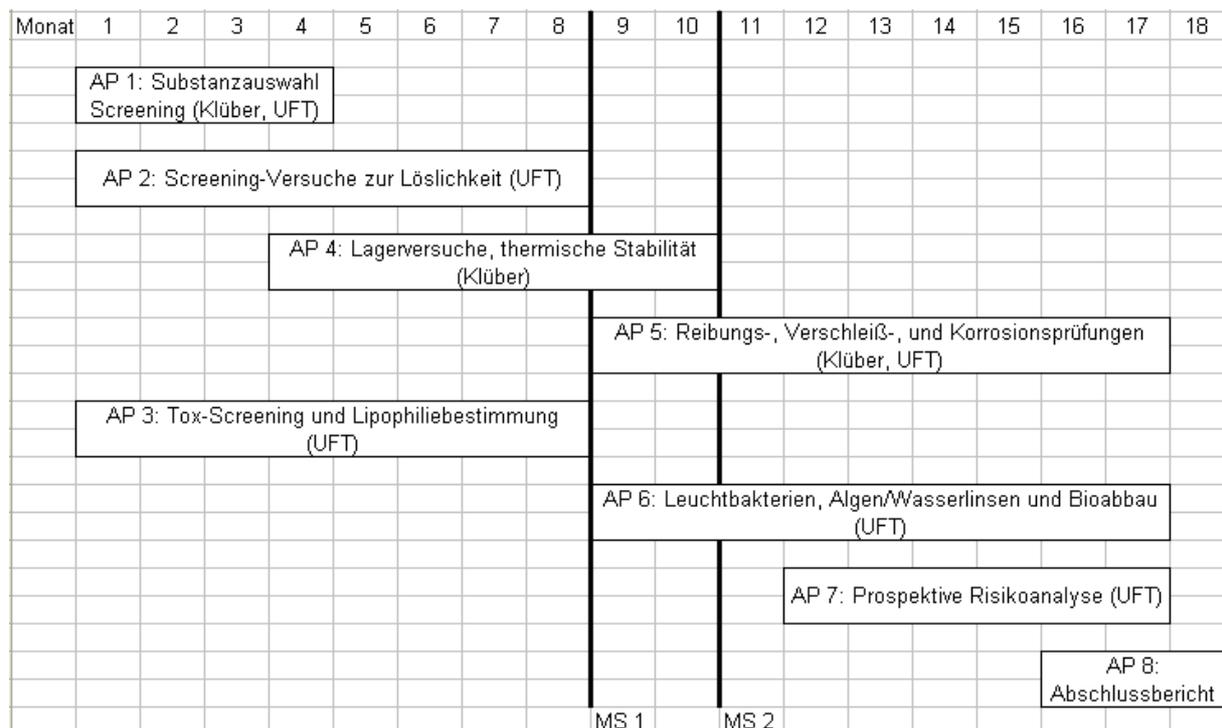


Abbildung 1: Arbeitspakete im Überblick (Zeitplan vor der kostenneutralen Verlängerung)

Arbeitspakete 1 und 2: Substanzauswahl und Löslichkeitsscreening

Substanzauswahl für erste Löslichkeitsversuche (IoLiTec, Klüber, UFT)

In einem Kickoff-Meeting bei der Firma IoLiTec in Denzlingen wurden von den Projektbeteiligten die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Additivwirkung und Löslichkeit) von den zwei zu additivierenden synthetischen Schmierölen (Abbildung 2) und von einzelnen Strukturelementen ionischer Flüssigkeiten erörtert.



Abbildung 2: Strukturformel des Perfluoropolyalkyletheröl (PTFE) Aflunox 25V und des Silikonöls (Si-Öl) Wacker AK 100

Hinsichtlich der Additivwirkung wurde festgehalten, dass ein IL-Additiv die Schmierwirkung von Ölen verbessern könnte, wenn

- Fluor-, Bor-, Sauerstoff-, oder Phosphoratom enthalten sind. Dieser Effekt basiert auf Oberflächenmodifikationen von metallischen Oberflächen bei hohen Temperaturen und Drücken, die mit der Bildung von Fe_2P , Fe_nB , Fe_2O_3 und FeF_2 Schichten einhergehen, die wiederum zu einem geringeren Abrieb und Verschleiß der Metalle bei Belastung führen¹¹.
- längere Alkylseitenkette eingesetzt werden. Im Vergleich zu kurzkettigen Verbindungen zeigen langkettige Verbindungen ein größeres Vermögen zur Filmbildung an metallischen Oberflächen. Dadurch wird die im Punkt zuvor beschriebene Chemisorption erhöht¹¹⁻¹⁴.

Die Löslichkeit / Mischbarkeit der ionischen Flüssigkeiten in den Grundölen (Abbildung 2) wurde auf der Basis von "Similia similibus solvuntur" ("Gleiches löst sich in Gleichem") von den Projektpartnern diskutiert. Dadurch konnten Strukturelemente von ionischen Flüssigkeiten identifiziert werden, die potenziell zu einer guten Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten in den beiden Grundölen führen könnten. Dazu zählten besonders lipophile Kationen und (fluorierte) Anionen.

Um den großen Strukturraum der ionischen Flüssigkeiten möglichst gut abzudecken wurden zunächst 20, strukturell sehr unterschiedliche Substanzen für ein Löslichkeitsscreening aus dem Substanzportfolio der IoLiTec GmbH & Co KG ausgesucht. Dieses "testkit" umfasste Verbindungen mit Imidazolium-Kopfgruppen (Abbildung 3) und mit Piperidinium-, Pyridinium- und Ammonium-Kopfgruppen (Abbildung 4) die in unterschiedlichen Positionen mit verschiedenen Alkylseitenketten substituiert waren. Als Gegenionen wurden zunächst acht unterschiedliche (zumeist fluorierte) Anionen ausgewählt, die einen großen Lipophilie-Bereich abdecken, wie beispielweise das Methylsulfat als sehr hydrophiles und das Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid als sehr lipophiles Anion. Ausgeschlossen wurden Verbindungen, die Halogenide als Gegen-

on enthalten (auf Grund deren Korrosivität), die bekanntermaßen toxisch sind* und die eine geringe Temperaturbeständigkeit aufweisen (kleiner als 100-150°C).

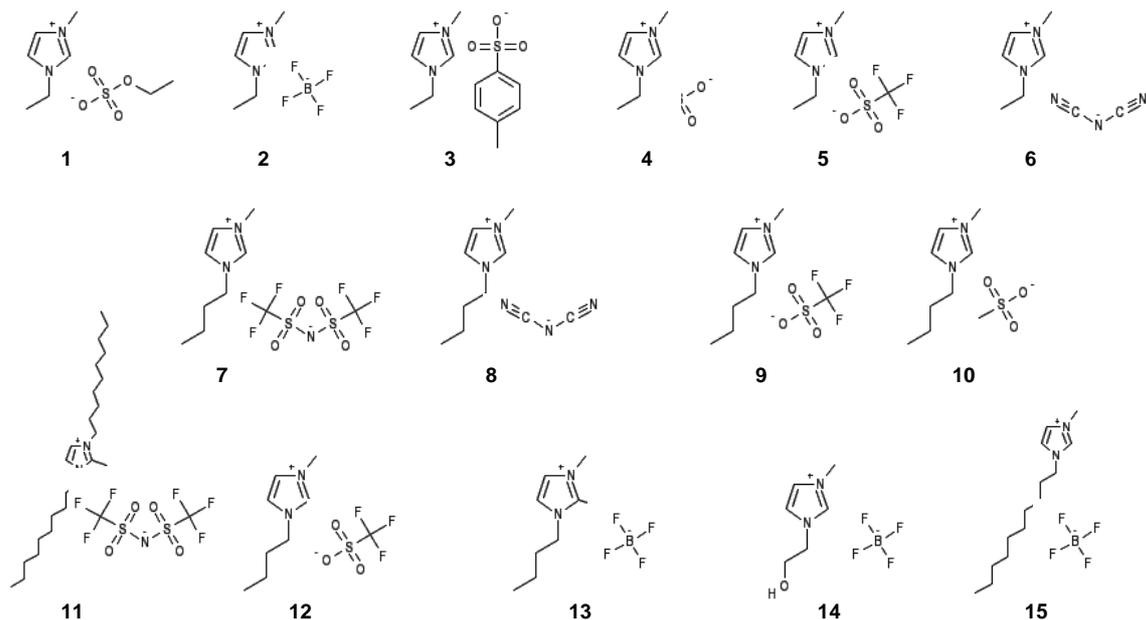


Abbildung 3: Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kopfgruppe im „testkit“

1) 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat 2) 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluorborat 3) 1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylat 4) 1-Ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonat 5) 1-Ethyl-3-methylimidazolium triflat 6) 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid 7) 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 8) 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamid 9) 1-Butyl-3-methylimidazolium triflat 10) 1-Butyl-3-methylimidazolium methanesulfonat 11) 1,3-Didecyl-2-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 12) 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium triflat 13) 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluorborat 14) 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluorborat 15) 1-Decyl-3-methylimidazolium tetrafluorborat.

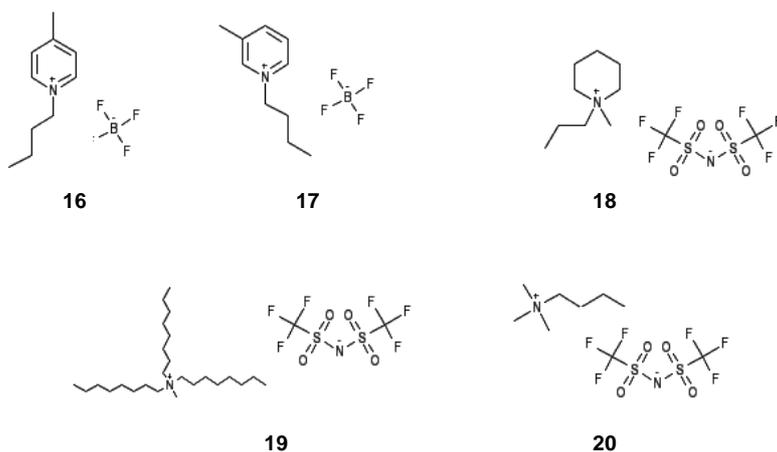


Abbildung 4: Pyridinium-, Piperidinium- und Ammonium-Kopfgruppen im „testkit“

16) 1-Butyl-3-methylpyridinium tetrafluorborat 17) 1-Butyl-4-methylpyridinium tetrafluorborat 18) 1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 19) Methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid 20) Butyltrimethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.

* Von Verbindungen mit Alkylseitenkettenlängen \geq -Hexyl ist eine deutliche Toxizität speziell gegenüber Algen (wichtiges Testsystem bei der Einstufung von Wassergefährdungsklassen) bekannt. Die in dem "testkit" enthaltenen langkettigen Verbindungen (Nr. 11, 15 und 19 in Abbildung 3 und Abbildung 4) wurden aufgenommen, um Struktur-Mischbarkeits-Zusammenhänge ableiten zu können. Eine detaillierte Darstellung der stoffbedingten Risiken findet sich in Arbeitspaket 3.

Methoden zum Löslichkeitsscreening 1 (UFT)

Es werden jeweils je **250 mg** ionische Flüssigkeit in ein 20 mL Gaschromatographie-Headspace-Vial eingewogen. Dazu werden **5 mL** der beiden Öle (Aflunox Öl 25V oder Wacker Silikonöl AK100) gegeben. Die Lösungen (je 5 % w/w) werden zunächst manuell gemischt. Anschließend werden sie mittels eines Ultraschallbades (90 Minuten) oder mittels eines Ultrathurraxes (2 Minuten bei 45000 rpm mit einem Heidolph, Silent Crusher S) gemischt. Um die Temperaturstabilität dieser Mischung zu untersuchen wurden diese Proben 90 Minuten bei 80°C erhitzt und Veränderungen (Phasenbildung, Trübung etc.) dieser Lösungen dokumentiert.

Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 1 (UFT)

Keine der untersuchten in Abbildung 3 und in Abbildung 4 aufgeführten ionischen Flüssigkeiten führte bei 5 % w/w zu einer transparenten, homogen gelösten Mischung in den Grundölen. Für alle Verbindungen konnte entweder eine sofortige Phasentrennung mit den Ölen festgestellt werden (Abbildung 5, links), oder es bildete sich eine getrübbte Emulsion (Abbildung 5, rechts), die dann nach und nach ein Zwei-Phasen-System ausbildete (spätestens nach dem Erhitzen auf 80°C).

Ein Unterschied zwischen den beiden angewendeten Mischtechniken (Ultraschallbad und Ultrathurrax) konnte nicht beobachtet werden.

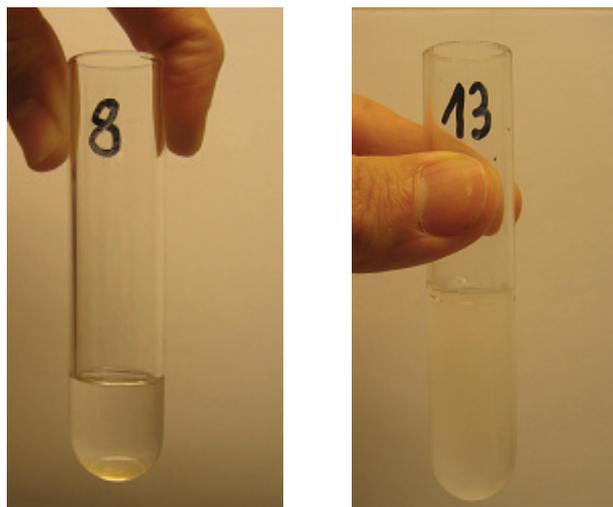


Abbildung 5: Exemplarische Darstellung eines 2-Phasensystems und einer Emulsion.

Links ein 2 Phasen-System bestehend aus dem Silikonöl und der IL mit der Substanznummer 2 (untere Phase) zu 5 % w/w. Rechts eine milchig trübe Emulsion aus dem Silikonöl und der IL Nummer 19 zu 5 % w/w.

Schlussfolgerungen aus dem Löslichkeitsscreening 1 (IoLiTec, Klüber, UFT)

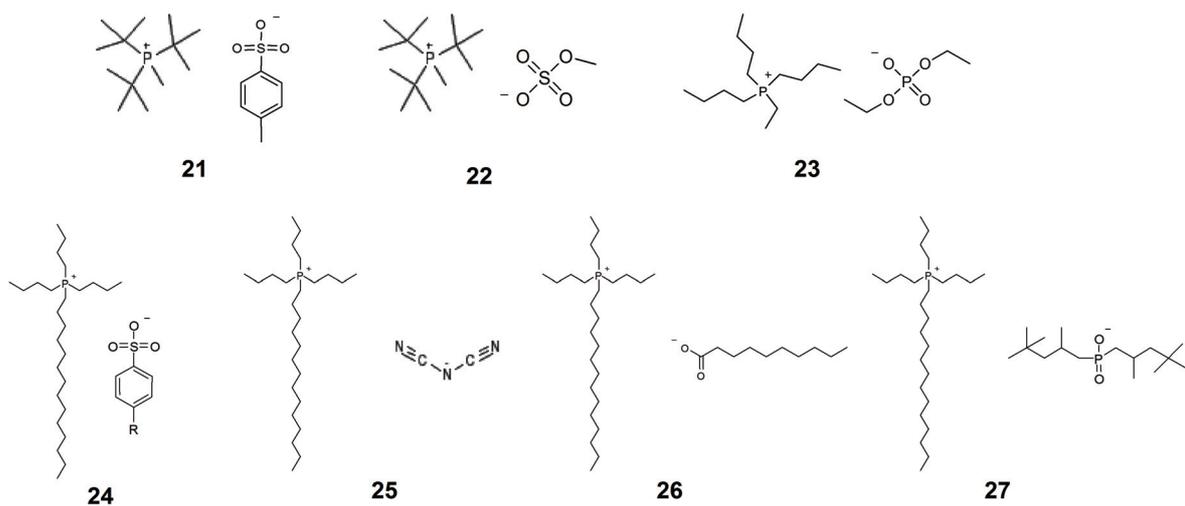
In einem Projekttreffen am UFT in Bremen wurden diese ersten Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening vorgestellt und diskutiert. Unabhängig von der Versuchsme-

thodik konnte für keine der untersuchten ionischen Flüssigkeiten eine ausreichende Löslichkeit in dem Silikonöl oder in dem Perfluoropolyalkyletheröl festgestellt werden. Ein Übergang in die zweite Projektphase, die Voruntersuchung zu Lagerstabilität der Öl/IL-Gemische (Arbeitspaket 4) sowie Reibungs-, Verschleiß-, und Korrosionsprüfungen beinhalten sollte, konnte daher nicht erreicht werden.

Die Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening waren für alle getesteten Substanzen gleich oder zumindest sehr ähnlich. Eine Identifizierung von Strukturelementen ionischer Flüssigkeiten, die tendenziell zu einer verbesserten Löslichkeit in den Ölen führen könnte, war daher nicht ableitbar. Um systematisch Struktur-Mischbarkeits-Beziehungen aufstellen zu können wurden für das weitere Vorgehen folgende Lösungskonzepte aufgestellt:

- Erweiterung des Strukturraums der ionischen Flüssigkeiten um Substanzen mit Phosphonium-, Sulfonium-, und Pyrrolidinium-Kopfgruppe (Abbildung 6 und Abbildung 7).
- Verkleinerung des Gewichtprozentanteil auf 1 % w/w ionische Flüssigkeit in den zwei Grundölen um Unterschiede in der Löslichkeit zwischen den einzelnen Verbindungen identifizieren zu können. Ziel ist die Ableitung von Trends, welche Strukturelemente zu einer verbesserten bzw. geringeren Löslichkeit in den Schmierölen führen.
- Erprobung verschiedener Mischtechniken (mittels Mikromischer und Ultraschallfänger mit dem Ziel langzeitstabile (und transparente) Emulsionen aus Schmieröl und IL herzustellen.*

* Durch die Verwendung spezieller Mischtechniken soll die Tröpfchengröße der IL in der Ölphase gezielt verkleinert werden. Wird durch den Mischvorgang eine Tröpfchengröße von $< 100 \mu\text{M}$ erreicht, so sollte die Lösung transparent - als kolloidale Lösung bzw. Nanoemulsion¹⁵ - vorliegen. Nanoemulsionen sind im Unterschied zu Mikroemulsionen dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen die Tröpfchengröße der emulgierten Phase im mittleren Nanometerbereich liegt und damit klein genug ist, um diese Phase durch Brownsche Molekularbewegung im metastabilen Zustand zu halten und so auch langfristig eine Phasentrennung zu verhindern. Gleichzeitig sind diese Nanoemulsionen leicht opak bis transparent. Da mit abnehmender Teilchengröße der Laplacedruck steigt, muss bei der Herstellung von Nanoemulsionen zur weiteren Tröpfchenzerkleinerung zunehmend hohe mechanische Arbeit geleistet werden. Gleichzeitig ist für eine Emulsionsstabilität eine enge Tröpfchengrößenverteilung erforderlich, da es sonst bei Diffusion der kleinen Tröpfchen in Richtung der großen durch Koaleszenz und somit Vergrößerung der Tröpfchen zur Reduzierung diesen Drucks kommt (Minimierung der freien Enthalpie durch Ostwald-Reifung).



* R= Mix aus Decyl, Undecyl und Dodecyl

Abbildung 6: Ionische Flüssigkeiten mit Phosphonium-Kopfgruppen in der „testkit“-Erweiterung

21) Triisobutylmethylphosphonium tosylat **22)** Triisobutylmethylphosphonium methyl sulfat **23)** Ethyltributylphosphonium diethylphosphat **24)** Tributyltetradecylphosphonium tosylat **25)** Trihexyltetradecylphosphonium dicyanamid **26)** Trihexyltetradecylphosphonium decanoat **27)** Trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat.

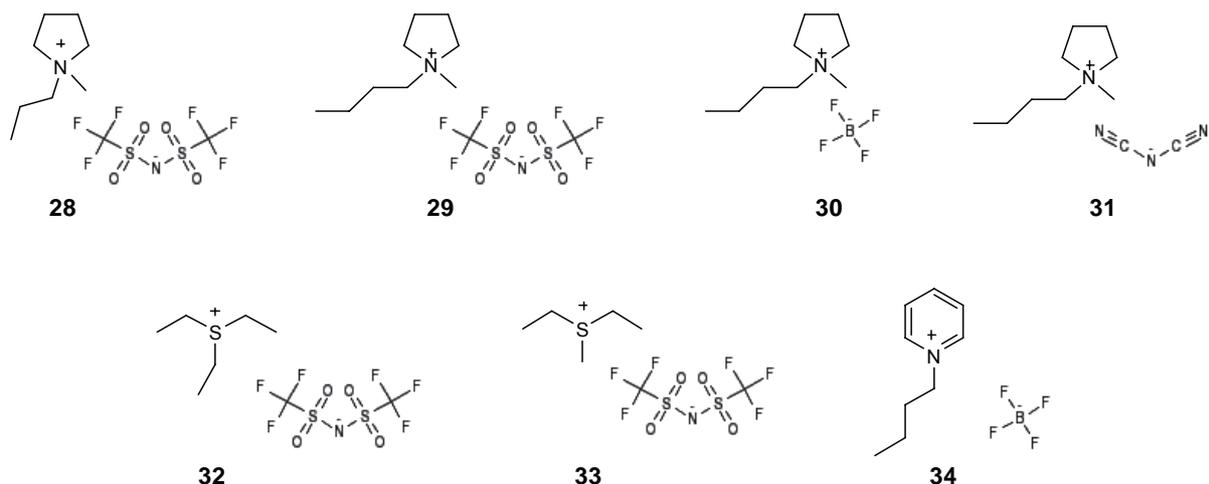


Abbildung 7: Ionische Flüssigkeiten mit Pyrrolidinium-, Sulfonium- und Pyridinium-Kopfgruppen in der „testkit“-Erweiterung

28) 1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **29)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **30)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborat **31)** 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamid **32)** Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **33)** Diethylmethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **34)** 1-Butylpyridinium tetrafluoroborat

Methoden zum Löslichkeitsscreening 2 (UFT)

Es werden jeweils **50 mg** ionische Flüssigkeit in ein 20 mL Gaschromatographie-Headspace-Vial eingewogen. Dazu werden **5 mL** der beiden Öle (Aflunox Öl 25V oder Wacker Silikonöl AK100) gegeben. Manuelles Mischen der je 1 % w/w Lösung mit anschließendem Mischens mittels eines:

- **Mikromischers** (Institut für Mikrotechnik; Mainz GmbH. Standard Slit Interdigital Micro Mixer), durch den mit unterschiedlichen Flussraten eine Auswahl an ionische Flüssigkeiten und eines der Öle gepumpt wurde.
- **Ultraschallfingers** (Branson Sonic Power Company; Danbury) für 10 Minuten mit 50 bis 60 Watt

Die Homogenität einer Lösung nach dem Mischen wurde über die Lichtstreuung eines Laserstrahls unter Verwendung eines handelsüblichen Laserpointers bestimmt.

Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 2 (UFT)

Für keine der in Abbildung 3 bis Abbildung 7 aufgeführten ionischen Flüssigkeiten konnte bei 1 % w/w ein transparentes Öl/IL-Gemisch festgestellt werden. Einige Verbindungen bildeten mit beiden Ölen über mehrere Tage (teils >20 d) stabile Emulsionen (2, 14, 23), wobei die besten Ergebnisse mit dem Silikonöl erzielt wurden. Speziell Phosphonium-Kationen kombiniert mit einem Diethylphosphat-Anion zeigten die stärksten Tendenzen zur Emulsionsbildung.

Generell hat sich dabei das Mischen der Komponenten mit einem Ultraschallfinger als am effektivsten herausgestellt, aber auch mit dieser Technik ließen sich keine transparenten Lösungen herstellen.

Schlussfolgerungen aus dem Löslichkeitsscreening 2 (IoLiTec, Klüber, UFT)

Die bisher erzielten Ergebnisse wurden auf einem Projektreffen bei Klüber Lubrication in München als weiterhin unzureichend erachtet, um den Übergang in die zweite Projektphase zu rechtfertigen. Aus den Ergebnissen wurden folgende Lösungskonzepte für das weitere Vorgehen erarbeitet:

- Systematische Untersuchung von unterschiedlich substituierten Phosphonium-Diethylphosphat-Verbindungen, um systematisch den Einfluss des Substitutionsmusters auf die Löslichkeit zu untersuchen. Ein "testkit" von etwa 10 Substanzen soll von der IoLiTec GmbH & Co KG synthetisiert werden. Da für die Neusynthese etwa vier Monate veranschlagt werden, wurde eine kostenneutrale Verlängerung des Projektes beantragt und von der DBU bewilligt.
- Zusätzliche Erweiterung der Substanzauswahl um Verbindungen, die im UFT vorrätig sind. Dabei wurden extrem lipophile Anionen wie das Trifluorotris(pentafluorethyl)phosphat, das Bis(pentafluorethyl)phosphinat und das Tris[(trifluormethyl)sulfonyl]-methan ausgewählt (Abbildung 8). Bei den Kationen wurden ebenfalls überwiegend Substanzen mit sehr lipophilen Seitenketten (bei einer Verbindung auch fluoriert) oder u.a. mit Etherfunktionalitäten in den "testkit" aufgenommen (Abbildung 9).
Aus der Arbeitsgruppe von Prof. Gabel (UFT) wurden ionische Flüssigkeiten mit einem Borcluster als Anion (Abbildung 10) mit in das Löslichkeitsscreening 3 integriert. Diese Anionen werden als vielversprechend hinsichtlich ihres inte-

ressanten Lösungsverhaltens und auf Grund des sehr hohen Bor-Gehalts bewertet. Dieser lässt auf eine sehr gute Additivwirkung schließen, speziell in Kombination mit langen Alkylketten.

- Verkleinerung des IL-Anteils in der Öl-Phase 1 % w/w. Dafür ist es notwendig eine Möglichkeit zu finden eine ionische Flüssigkeit in der Öl-Phase zu quantifizieren (über UV, Leitfähigkeit oder Lichtstreuung). Über eine solche Methodik könnte genau die Löslichkeitsgrenze der IL in dem Öl bestimmt werden.
- Versuche mit einem Co-Tensid (beispielsweise mit Oktanol oder einer zweiten ionischen Flüssigkeit), um die Oberflächenspannung der IL-Tröpfchen in der Öl-Emulsion zu senken, und so die Tröpfchengröße zu verkleinern. Dies könnte zu einem transparenten Produkt führen.
- Erprobung eines Hochdruckhomogenisators in Zusammenarbeit mit der Firma AC Serendip. Dieser Homogenisator wird beispielsweise genutzt um polare Substanzen in lipophile Medien (z.B. in Cremes der Kosmetikindustrie) einzubringen.

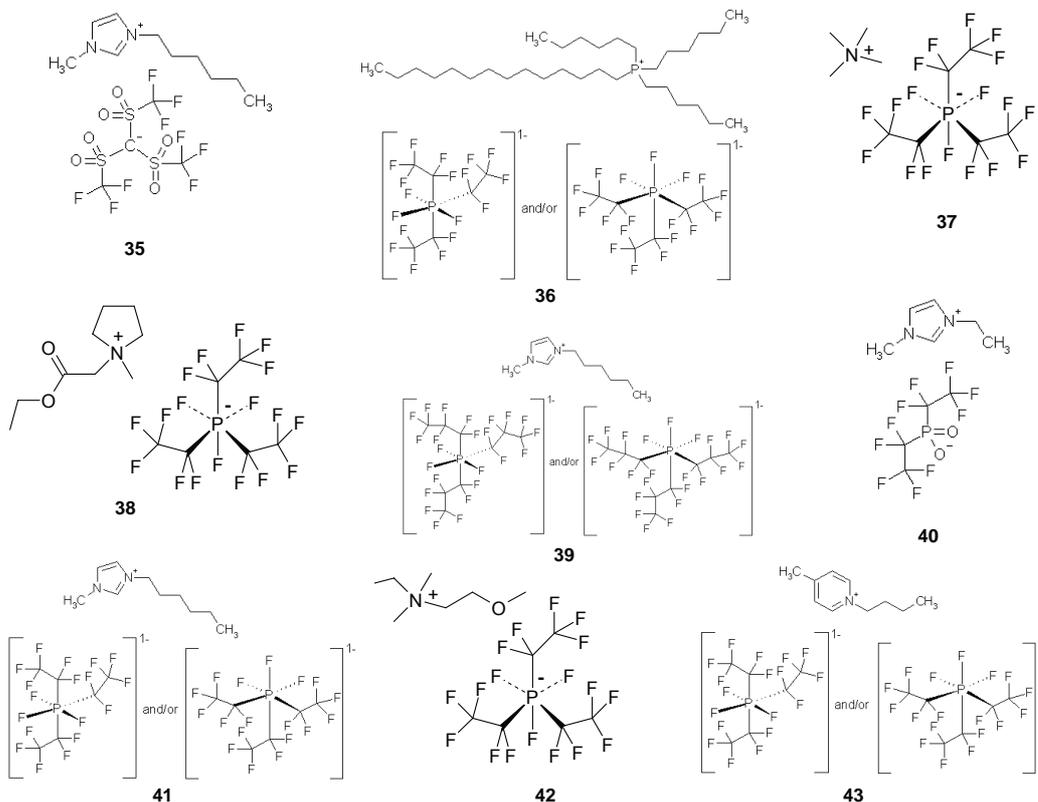


Abbildung 8: Ionische Flüssigkeiten mit sehr lipophilen Anionen in der „testkit“-Erweiterung

35) 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium tris[(trifluormethyl)sulfonyl]methan **36)** Trihexyl(tetradecyl)phosphonium [trifluorotris(pentafluorethyl)phosphat] **37)** N,N,N-Trimethylmethanaminium [trifluorotris(pentafluorethyl)phosphat] **38)** 1-Ethoxycarbonylmethyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate **39)** 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium [trifluorotris(heptafluoropropyl)phosphat] **40)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium [bis(pentafluorethyl)phosphinat] **41)** 1-Hexyl-3-methyl-1H-imidazolium [trifluorotris(pentafluorethyl)phosphat] **42)** Ethyl-(2-methoxyethyl)-dimethylammonium tris(pentafluoroethyl)-trifluorophosphate **43)** 1-Butyl-4-methylpyridinium [trifluorotris(pentafluorethyl)phosphat]

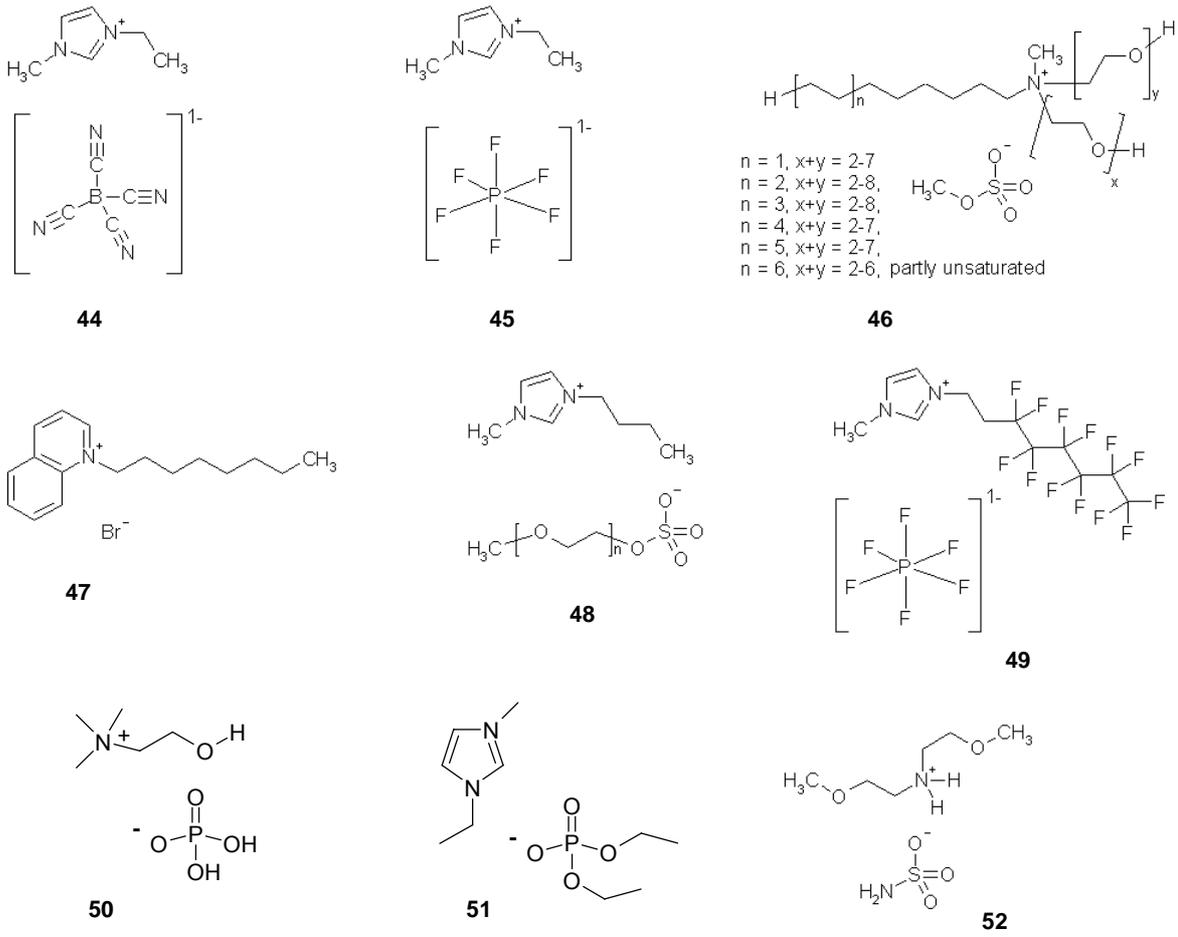


Abbildung 9: Ionische Flüssigkeiten u.a. mit Etherfunktionalitäten in der „testkit“-Erweiterung

44) 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium tetracyanoborat **45)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium hexafluorophosphat **46)** ECOENG 500 **47)** 1-Octylpyrrolidinium bromid **48)** 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium alpha-Methyl-omega-(sulfoxy)poly(oxy-1,2-ethandiyl) **49)** 1-Methyl-3-(tridecafluorooctyl)-1H-imidazolium hexafluorophosphat **50)** 2-Hydroxy-N,N,N-trimethylethanaminium dihydrogenphosphat **51)** 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium diethylphosphat **52)** 2-Methoxy-N-(2-methoxyethyl)ethanaminium sulfamat

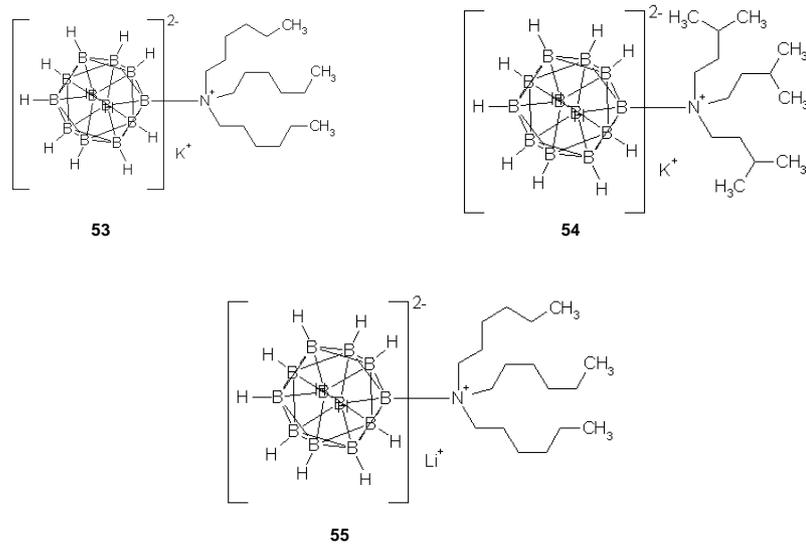


Abbildung 10: Ionische Flüssigkeiten mit einem Bor-Cluster als Anion in der „testkit“-Erweiterung

53) Kalium[(trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborat] **54)** Kalium[[tris(4-methylbutyl)ammonio]dodecahydro-closo-dodecaborat] **55)** Lithium[(trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborat]

Methoden zum Löslichkeitsscreening 3 (UFT), zur Quantifizierung (UFT) und zur Synthese (IoLiTec)

Wie in den Versuchen zuvor wurden die zwei Schmieröle mit 1 % w/w mit den in Abbildung 8 bis Abbildung 10 aufgeführten ionischen Flüssigkeiten versetzt und mittels eines Ultraschallfingers (Branson Sonic Power Company; Danbury) für 10 Minuten mit 50 bis 60 Watt durchmischt.

Die Versuche mit einem Co-Tensid wurden exemplarisch am Beispiel von 23 und 36 durchgeführt. Dabei wurde der Anteil des Co-Tensids (Oktanol, ionische Flüssigkeit Nr. 23 und 36) auf 1 % w/w eingestellt.

Die Versuche zur Quantifizierung wurden am Beispiel der Substanzen mit den Nummern 2 und 16 durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurden Verdünnungsreihen der jeweiligen IL von 0,025 bis 1 % w/w in dem Aflunox Öl 25V und dem Wacker Silikonöl AK100 erstellt.

Die Öl/IL-Gemische wurden mittels eines Photometers (Beckman DU[®] 640 Spectrophotometer) auf UV-Absorbanz und hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit (MI-905 Conductivity Electrode, Microelectrodes, Inc., Bedford, USA) überprüft.

Für die Substanzen mit den Nummern 23 und 55 (zu 0,025 bis 1 % w/w) wurden Experimente zur dynamischen Lichtstreuung durchgeführt (He-Ne-Laser, 2MHz, Streuwinkel 90°).

Der Versuch mit dem **Hochdruckhomogenisator** (Omni Mixer 17220; DU PONT instruments Sorvall, zur Verfügung gestellt von der Firma Serendip, Bremen; siehe Abbildung 11) wird mit 11 Passagen bei 700 bar für 120 Minuten durchgeführt. Ausgangspunkt ist eine 0,5 % w/w Lösung der Substanz Nr. 23 in **4 Liter Silikonöl**. Nach 60 Minuten wurde die Substanz 1-Dezyl-3-Methylimidazolium Bromid als Co-Tensid zugegeben (IL-Gehalt insgesamt: 0,8 % w/w).



Abbildung 11: Hochdruckhomogenisator (Serendip)

Die Neusynthesen der unterschiedlichen Phosphonium-Derivate mit Diethylphosphat wurden von IoLiTec übernommen. Als Synthesevorschrift wurde eine Methode von Vu et al.¹⁶, die zur Synthese von Imidazolium Dialkylphosphaten entwickelt wurde, adaptiert. Zur Erprobung des Syntheseweges sollten zunächst das Tributyltetradecylphosphonium Diethylphosphat, das Trihexyltetradecylphosphonium Diethylphosphat, das Tetrabutyltetradecylphosphonium Diethylphosphat und das Tetraoctyltetradecylphosphonium Diethylphosphat synthetisiert werden.

Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 3 (UFT, IoLiTec)

Für keine der Strukturen aus Abbildung 8 bis Abbildung 10 konnte eine Mischbarkeit zu 1 % w/w in den Grundölen festgestellt werden. Alle Verbindungen bildeten spontan ein Zweiphasen-System aus, oder es bildeten sich trübe Emulsionen, die sich binnen weniger Stunden/Tage entmischten.

Durch die Zugabe eines Co-Tensids konnte im Vergleich zur Einzelsubstanz kein anderes Lösungsverhalten festgestellt werden.

Eine Quantifizierung des IL-Gehalts in der Ölphase (0,025 - 1 % w/w) war nicht erfolgreich. Beide Öle sind zu wenig UV transparent, als dass eine Absorption bei 210 nm (für Imidazolium-Verbindungen) oder bei 280 nm (für Pyridinium-Verbindungen) hätte festgestellt werden können.

Ebenfalls war ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des IL / Öl- Gemisches mit ansteigendem IL-Anteil nicht nachweisbar.

Die Versuche in der Lichtstreuung, bei der eine Vergrößerung der Tröpfchengröße einer Emulsion mit wachsendem IL-Anteil festgestellt werden sollte, lieferten keine auswertbaren Ergebnisse. Schon bei 0,025 % w/w war der hydrodynamische Radius der IL-Tröpfchen (für Substanzen mit den Nummern 2, 16 und 55) sehr viel größer als 100 μm und außerhalb des Messbereiches.

Für alle drei Testsubstanzen war bei 0,025 % w/w die Lösung leicht getrübt und der Laserstrahl des Laserpointers wurde stark gebrochen (vergleichbar mit einer 1 % w/w Lösung).

Die Versuche mit dem Hochdruckhomogenisator haben zu transparenten, leicht opaken Lösungen geführt siehe Abbildung 12.



Abbildung 12: Emulsionen vor und nach der Hochdruckhomogenisation

Links: 0,5 % w/w IL mit der Nr. 23 im Silikonöl nach mechanischem Mischen (vor der Hochdruckhomogenisation). Es haben sich sofort weiße Schlieren abgesetzt.

Das Foto in der Mitte zeigt 0,5 % w/w IL (Nr. 23) nach der Hochdruckhomogenisation.

Rechts: Eine opake Mischung der IL 23 und 1-Dezyl-imidazolium Bromid nach der Hochdruckhomogenisation (IL-Gehalt insgesamt: etwa 0,8 % w/w). Die Lösungen erscheinen trotz der höheren Konzentration deutlich weniger opak und ist als **Nanoemulsion** echt **transparent**, was auf die 0,3 % w/w 1-Dezyl-imidazolium Bromid als „Emulgator“ zurückgeführt werden kann.

Keine der Synthesen von Phosphonium-Verbindungen mit Diethylphosphat-Anion durch die IoLiTec A GmbH & Co KG lieferte das gewünschte Produkt in einer notwendigen Reinheit. Auch nach mehrwöchiger Reaktionszeit betragen die Umsätze nur zwischen 10 und 50 %, so dass keine zusätzlichen, prinzipiell geeigneten Phosphonium-Verbindungen getestet werden konnten.

Es wurden zudem Studien zum Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei konnte ermittelt werden, dass Spuren von Wasser einen starken Einfluss auf das Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten haben¹⁷ (siehe Abbildung 13). Für hydrophobe Medien (wie es die Grundöle sind) ist daraus ein größerer zweiphasiger Bereich mit der IL (also eine schlechtere Löslichkeit der IL in dem Öl) abzuleiten. Da die meisten ionischen Flüssigkeiten hygroskopisch sind, und in den meisten Anwendungen von Schmierölen Wasserfreiheit nicht gewährleistet werden kann, könnte dies die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv weiter einschränken.

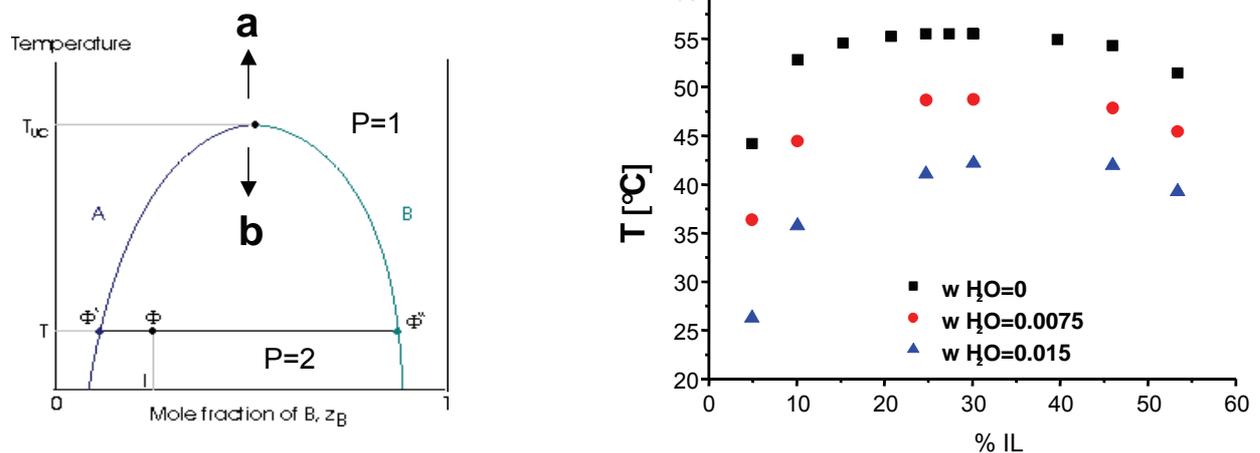


Abbildung 13: Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten.

Links: allgemeines Phasendiagramm für ein Zwei-Komponenten-System bestehend aus Substanz A und Substanz B (mit P1= einphasiger Bereich; P2= zweiphasiger Bereich). Durch Spuren von Wasser kann die Koexistenzkurve verschoben werden. In Richtung **a** (also größerer zweiphasiger Bereich), wenn es sich um eine hydrophobe IL und ein hydrophobes Medium handelt (beispielsweise Nonan). In Richtung **b** (also größerer einphasiger Bereich) im Falle von hydrophilen ILs in einem polaren Medium (beispielsweise einem Alkohol). Rechts: Darstellung der Abhängigkeit des Wassergehalts eines Systems aus 1-Hexyl-3-methyl-imidazolium-tetrafluoroborat und Hexanol (aus Saracsan, 2006).

Schlussfolgerungen aus dem Löslichkeitsscreening 3 (IoLiTec, Klüber, UFT)

Die Ergebnisse aus dem Löslichkeitsscreening 3 haben gezeigt, dass die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten aus Abbildung 8 bis Abbildung 10 in den zwei Grundölen gering ist (< 1 % w/w). Für einige daraufhin detaillierter untersuchte Verbindungen konnte zusätzlich festgestellt werden, dass sich sogar weniger als 0,025 % w/w der IL in den Ölen löst.

Die Versuche mit dem Hochdruckhomogenisator scheinen eine Reduzierung der IL-Tröpfchengrößen in Richtung Nanoemulsion in dem Silikonöl verursacht zu haben. Einschränkend ist zu bemerken, dass eine Quantifizierung der IL in dem Öl wie oben beschrieben nicht möglich war. Ob 0,8 % w/w IL in dem Grundöl vollständig kolloidal gelöst sind, bleibt daher offen. Proben dieses Versuches sind zu Klüber Lubrications kurz vor Ablauf der ersten Projektphase (Mitte Mai) zur Testung der Schmiereigenschaften übergeben worden (siehe Arbeitspaket 5).

Das Lösungsverhalten der als vielversprechend erachteten Phosphonium-Verbindungen mit dem Diethylphosphat-Anion konnte nicht überprüft werden, weil die Neusynthesen nicht erfolgreich waren. Die für die Imidazolium Dialkylphosphate

entwickelte Synthesevorschrift ist demnach nicht auf die Phosphonium-Derivate übertragbar. Die Entwicklung von neuen Syntheserouten für diese ILs war nicht Gegenstand dieses Projektes und hätte generell den zeitlichen und finanziellen Rahmen des Dienstleisters IoLiTec deutlich überschritten.

Arbeitspaket 3: Toxizitätsscreening und Lipophiliebestimmung (UFT)

Die parallele Erforschung von technisch relevanten Eigenschaften und von Kenndaten zur (Öko-)Toxizität ist ein zentraler Bestandteil des nachhaltigen Chemikalien-Designs. Speziell bei der strukturell so vielfältigen Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten ist es so möglich, in einer frühen Phase der Entwicklung auf Substanzen mit einem möglichst geringen Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt zu fokussieren. Dieser Ansatz soll helfen, dass zeitaufwendige und teure Entwicklungsarbeiten nicht vergeblich getätigt werden, wenn die verwendeten Chemikalien ein regulatorisch nicht vertretbares Risiko aufweisen.

Für die erste Abschätzung des Gefahrenpotenzials einer ionischen Flüssigkeit haben sich die Screeningtests zur Lipophiliebestimmung^{18,19}, zur Acetylcholinesterase-Hemmung^{20,21} und ein Zellvitalitätstest mit IPC-81 Zellen^{22,23} bewährt. In diesen Tests werden ionische Flüssigkeiten vergleichend analysiert, wodurch Strukturelemente von ionischen Flüssigkeiten identifiziert werden können, die günstige / ungünstige Eigenschaften hinsichtlich ihres Gefahrenpotenzials (als erste grobe Einschätzung) aufweisen.

Theoretischer Hintergrund zu den Testsystemen

Enzyminhibition

Die Acetylcholinesterase katalysiert die Hydrolyse des Neurotransmitters Acetylcholin und ist nahezu ubiquitär bei Vertebraten und Invertebraten vorhanden. Die Nutzung dieses Enzyms als molekulares Testsystem beruht auf Grund folgender Punkte:

- Das Enzym hat eine lebenswichtige Funktion im Organismus. Wird diese Funktion gehemmt, kommt es im Organismus zu Störungen. Die untersuchten molekularen Wechselwirkungen können also mit physiologischen Prozessen im Organismus bis hin zum Tod korreliert werden. Aufgrund des Vorkommens des Enzyms in vielen Organismen und der hohen strukturellen Ähnlichkeit des Enzyms in den verschiedenen Organismen stellt eine *in vitro* beobachtete Hemmung des Enzyms ein Gefährdungspotential für viele Organismen dar.
- Da die Struktur des Enzyms und seine Interaktionspotentiale bekannt sind, kann der Effekt von Chemikalien auf die Acetylcholinesterase durch Struktur-Wirkungsbeziehungen auf der chemischen Ebene untersucht, verstanden und z.T. vorhergesagt werden. Somit ist ein mechanistisches Verständnis der Wirkung der Chemikalie möglich.

- Für die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten repräsentiert das aktive Zentrum der Acetylcholinesterase ein potenzielles "target", weil dort Bindungsstellen für positiv geladene und lipophile Strukturelemente vorhanden sind.

Es wurde hier Acetylcholinesterase aus dem Zitteraal (*Electrophorus electricus*) verwendet. Im Test wird die Aktivität der Acetylcholinesterase photometrisch bestimmt. Ein aktives Enzym setzt das Substrat Acetylthiocholin zu einem gelben Thiol um, was zu einer Änderung der optischen Dichte führt, die bestimmt wird. Durch Zugabe von Testchemikalien kann die Aktivität des Enzyms konzentrationsabhängig reduziert werden (Inhibition). Die Konzentration, bei der eine Testchemikalie eine halbmaximale Hemmung des Enzyms aufweist, wird als EC_{50} -Wert bezeichnet. Je kleiner der EC_{50} , desto größer ist der verursachte Effekt einer Chemikalie.

Zytotoxizität

Der Zytotoxizitätstest soll eine Aussage darüber ermöglichen, ob eine Zelle durch die Einwirkung einer Chemikalie Schaden nimmt. Durch die Ermittlung des integralen Parameters "metabolische Aktivität" wird die Vitalität der Zellen im Test bestimmt. Metabolisch aktive Zellen sind in der Lage den hellroten WST-1 Farbstoff zu einem gelben Formazan zu reduzieren - dieser Prozess wird photometrisch verfolgt. Sollte die Vitalität / metabolische Aktivität durch dazugegebene Chemikalien sinken, so wird der Farbstoff WST-1 nicht, oder nur vermindert (im Vergleich zu Zellen ohne Chemikalienzusatz) reduziert.

Als Zelllinie wird die promyelocytische Leukämie Zelllinie aus der Ratte genutzt. Diese wird seit einiger Zeit im UFT für die Bestimmung der Zytotoxizität von Umweltchemikalien^{22,24,25} verwendet. Vergleiche mit anderen Zelllinien zeigten dabei, dass diese Zelllinie sehr empfindlich auf Umweltchemikalien reagiert.

Lipophilie-Bestimmung

Die Lipophilie einer Chemikalie ist in der Regel direkt an deren Toxizität gekoppelt. Es gilt: je lipophiler die Substanz, desto toxischer ist die Substanz. Dieser Effekt wird in der Toxikologie als "Narkosis" und in der aquatischen Ökotoxikologie als "Basislinien-toxizität" bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Lipophilie und Toxizität konnte auch für IL-Kationen belegt werden^{18,19,26} (siehe auch Abbildung 14). Als Maß für die Lipophilie wurde nach Ranke et al.¹⁸ ein Lipophilie-Parameter ($\log k_o$) genutzt, welcher sich aus den Retentionszeiten der Testsubstanzen in der HPLC (High Performance Liquid Chromatography) berechnen lässt. Mit dem Lipophilie-Parameter können dann, z.B. Daten aus den Zytotoxizitätsstudien, korreliert werden um QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship) Gleichungen aufzustellen. Die QSARs können dann wiederum zur Abschätzung von Toxizitäten - bei bekanntem $\log k_o$ - ohne biologisches Experiment genutzt werden.

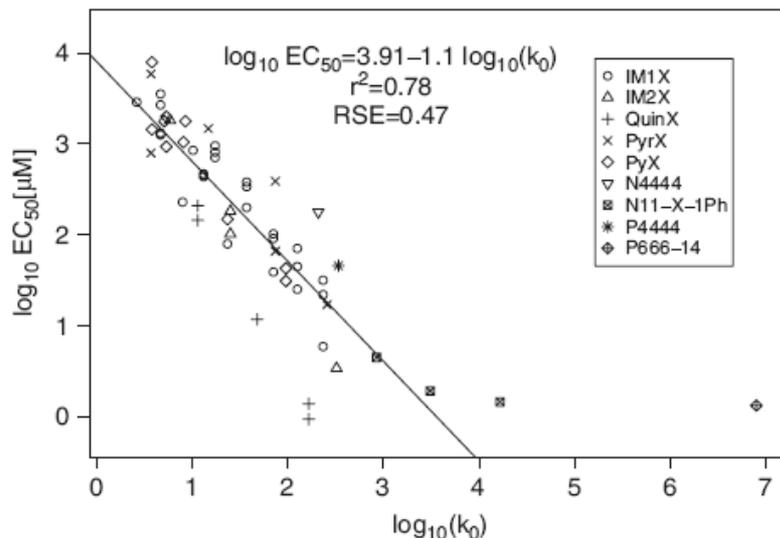


Abbildung 14: Zusammenhang zwischen dem \log_{10} EC_{50} -Wert im Zytotoxizitätstest und der Lipophilie ($\log k_0$).

Die Korrelation zeigt für unterschiedliche Kationen (mit einem Halogenid oder Tetrafluoroborat als Anion), dass mit größer werdendem $\log k_0$ die Zytotoxizität steigt (kleiner werdende EC_{50} -Werte). Grafik entnommen aus Ranke et al. 2007¹⁸.

Ergebnisse aus dem Toxizitätsscreening

Die Ergebnisse sind im Anhang tabellarisch aufgeführt und werden in den folgenden Abschnitten summarisch diskutiert.

Enzyminhibition

In Tabelle 2 des Anhangs sind die EC_{50} -Werte von 35 im Acetylcholinesterase Hemmtest untersuchten ionischen Flüssigkeiten aufgeführt. Die Substanzen zeigen ein breites Spektrum in ihren Inhibitionspotenziale. Beispielsweise zeigen langkettige Verbindungen wie das IM1-10 BF_4 (Substanznummer 15) und das Quin8 Br (Substanznummer 47) sehr kleine EC_{50} -Werte von $< 2 \mu M$ und $12 \mu M$ und liegen damit in der Größenordnung des Insektizids Aldicarb ($EC_{50} = 5 \mu M^{21}$), welches ein sehr potenter Acetylcholinesterase-Inhibitor ist.

Hingegen zeigen kurzkettige Verbindungen und Phosphonium-Verbindungen generell ein geringes Inhibitionspotenzial (zum Teil kein Effekt bei $3000 \mu M$).

Ein Einfluss des Anions auf die Inhibition der Acetylcholinesterase ist nicht festzustellen und war auf Grund von Struktur-Wirkungs-Beziehungen nicht zu erwarten (das aktive Zentrum der Acetylcholinesterase hat Bindungsstellen für Kationen).

Zytotoxizität

In der Tabelle 3 des Anhangs sind die EC_{50} -Werte aus dem Zytotoxizitätstest der in Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 6 bis Abbildung 10 aufgeführten Substanzen zusammengestellt.

Auch in diesem Test unterscheiden sich die ionischen Flüssigkeiten sehr stark in ihren Effekten gegenüber den Zellen. Ausgeprägte Zytotoxizitäten ($< 10 \mu M$) können

Verbindungen mit langen Alkylseitenketten (ab C8) wie beispielweise dem IM1-10-10-2Me (CF₃SO₂)₂N, dem IM1-10 BF₄, dem N1888 (CF₃SO₂)₂N und dem Quin8 Br (Substanznummer 11, 15, 19 und 47) zugeordnet werden. Ebenfalls einen starken Effekt auf die Zellen haben ionische Flüssigkeiten mit sehr lipophilem Anion wie z.B. das (C₂F₅)₃PF₃ (siehe Substanzen mit den Nummern 36 und 39).

Hingegen zeigen Verbindungen mit kurzen oder funktionalisierten Seitenketten (z.B. Substanz Nr. 45 und Nr. 50) einen geringen Effekt auf die IPC-81 Zellen (EC₅₀-Werte > 10000 µM).

Lipophilie-Bestimmung

Aus den log k₀ Werten (Anhang; Tabelle 2) lässt sich der allgemeine Trend ableiten, dass Kationen, die einen großen log k₀ Wert aufweisen (z.B. das IM1-10 und Quin8) über einen kleinen EC₅₀-Wert in der Acetylcholinesterase oder im Zytotoxizität-Assay aufweisen. Kationen mit einem kleinen log k₀-Wert hingegen zeigen ein geringes Inhibitions Potenzial im Acetylcholinesterase-Hemmtest (dort spielt das Anion keine Rolle). Im Zytotoxizitätstest haben Kationen mit kleinen log k₀ Wert allerdings nur dann einen geringen Effekt, wenn das Anion untoxisch ist (z.B. im Fall von Tetrafluoroborat oder Ethylsulfat). Sollte ein wenig lipophiles (= wenig toxisches) Kation mit einem toxischen Anion kombiniert sein (z.B. mit (C₂F₅)₃PF₃), dann wird der Effekt durch das Anion bestimmt. Die geringe intrinsische Toxizität des Kations ist dann nicht ausschlaggebend.

Schlussfolgerungen aus dem Toxizitätsscreening

Generell konnte ein Zusammenhang zwischen der Lipophilie der Kationen und deren Toxizität bestätigt werden. Die Abhängigkeit stellt ein wichtiges Instrument bei dem Design bzw. der Auswahl von ionischen Flüssigkeiten mit einem reduzierten Gefahrenpotenzial für Mensch und Umwelt dar. Je länger die Alkylseitenkette des Kations, desto ausgeprägter sind die Effekte in biologischen Systemen (siehe auch Matzke et al.²⁷). Ionische Flüssigkeiten mit kurzen Seitenketten und Ketten, die funktionelle Gruppen tragen (also weniger lipophile Kationen), zeigen demnach eine geringe Toxizität (siehe auch Stolte et al.²⁶).

Diese Aussagen gelten nur, wenn ein wenig toxisches Kation mit einem wenig toxischen Anion, wie beispielsweise Tetrafluoroborat, Ethylsulfat oder Dicyanamid (siehe auch Stolte et al.²³), kombiniert wird. Anionen, die eine hohe intrinsische Toxizität aufweisen, wie z.B. das (C₂F₅)₃PF₃ oder das (CF₃SO₂)₂N Anion, können die Toxizität einer ionischen Flüssigkeit stark erhöhen^{23,27}.

Arbeitspaket 5: Reibungs-, Verschleiß- und Korrosionsprüfungen (Klüber)

Methoden zur Untersuchung der Schmiereigenschaften

Die im Löslichkeitsscreening 3 erstellten Silikonöl-IL Emulsionen wurden hinsichtlich ihres Lasttragevermögens (in der Paarung Stahl/Stahl) über Schwing-Reib-Verschleiß (SRV) und Vierkugelapparat (VKA) Prüfungen untersucht.

Folgende Methoden wurden verwendet:

- VKA Schweißkraft in Anlehnung an DIN 51350 T2
- VKA Dauerverschleiß in Anlehnung an DIN 51350 T 3, Dauer 1 h, 400 N
- SRV Prüfungen in Anlehnung an DIN 51834
Hier wurden als Prüfkörper Kugel gegen Scheibe aus 100Cr6 Stahl verwendet. Es sollten zum einen Laststeigerungsläufe beginnend bei 100 N bis 1000 N gefahren werden („Stufenlauf“).
Zum anderen sollten Läufe bei 200 N Last gefahren werden („Dauerläufe“), wobei als Einlauf eine Belastung von 50 N für 30 sec gefahren wird.
Beide Arten von Läufen sollten bei Temperaturen von 50°C und 140°C gefahren werden. Weitere Parameter: 50 Hz Oszillationsfrequenz bei einer Weglänge von 1,2 mm.

Ergebnisse aus den Untersuchungen

Für beide Proben ergab sich eine Schweißkraft von < 1800 N. Dies stellt die minimale Last in dem Versuch nach DIN 51350 T2 dar.

Die Überprüfung des VKA Dauerverschleißes in Anlehnung an der DIN 51350 T3 musste ohne Ergebnis abgebrochen werden, da es aufgrund des mangelnden Trägervermögens aller Proben zu Schwingungen kam.

Bei den SRV-Prüfungen schaltete sich die Maschine, bei allen Läufen, innerhalb der ersten Minute ab, da keine ausreichende Tragfähigkeit gegeben war und sehr hohe Reibwerte verzeichnet wurden (um 0,5 bis 0.7).

Folgerungen aus den Untersuchungen der Schmiereigenschaften

Die getesteten IL -Silikonöle zeigen nach den Maßstäben der Tribologie keine ausreichende bzw. nennenswerte Tragfähigkeit. Es ist bei den beiden einzig verfügbaren Proben keine Verbesserung verglichen mit reinem Silikonöl zu erkennen. Womöglich könnte bei einer weiteren Reduktion der verwendeten Lasten oder anderer Parameter eine Verbesserung durch Zugabe der IL gefunden werden.

Abschließende Diskussion und Ausblick (IoLiTec, Klüber, UFT)

In diesem Projekt "Entwicklung von Additiven für synthetische Schmieröle auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten" wurden Hypothesen entwickelt, welche Strukturelemente einer ionischen Flüssigkeit mit einer hinreichenden Additivwirkung einhergehen sollte. Speziell von Substanzen, die Fluor-, Bor-, Sauerstoff-, oder Phosphor- atome enthalten und von Verbindungen mit längeren Alkylseitenketten, ist eine Additivwirkung zu erwarten. Die Additivwirkung beruht auf bekannten Oberflächenmodifikationen von metallischen Oberflächen. Dabei werden Schichten von Fe_2P , Fe_nB , Fe_2O_3 und FeF_2 gebildet, die wiederum zu einem geringeren Abrieb und Verschleiß der Metalle bei Belastung führen sollten. Der Effekt, dass Substanzen mit längeren Alkylseitenketten eine bessere Additivleistung aufweisen sollten, beruht

auf einer - postulierten - verbesserten Filmbildung an metallischen Oberflächen. Dadurch sollte die zuvor beschriebene Chemisorption erhöht werden.

Diese Hypothesen konnten in diesem Projekt bisher noch nicht bestätigt werden, weil keine der 55 untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit über einem Gewichtsprozent in den beiden Grundölen Perfluoropolyalkyletheröl Aflunox 25V und Silikonöl Wacker AK 100 echt löslich war.

In den Löslichkeitstest wurden sehr unterschiedliche Strukturelemente von ionischen Flüssigkeiten untersucht. So wurden acht verschiedene Kopfgruppen, die an unterschiedlichen Positionen mit unterschiedlichen Seitenketten substituiert waren, analysiert. Als Seitenketten wurden Alkylseitenketten unterschiedlicher Länge (C1 bis C14) und mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Ester, Ether, Allyle und Hydroxyle) ausgewählt. Insgesamt umfasste das "testkit" 23 verschiedene Anionen (Sulfate, Sulfonate, Borate, Amide, Imide, Phosphinate, Phosphate, Methane, Carbonsäuren, Sulfamate).

Das chemisch sehr große Spektrum an unterschiedlichen Strukturen - verbunden mit sehr unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften - **hat keine Substanz beinhaltet, die sich in den Grundölen echt löst** (zu 0,025 bis 1 w/w %). Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass die Ladung der vorhandenen ionischen Flüssigkeiten generell für die schwere oder nicht messbare Löslichkeit in den Ölen verantwortlich zu sein scheint. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die relativ schwachen Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den sterisch abgeschirmten Kationen (deren Ladung im Falle der Aromaten noch delokalisiert ist) und den oft schwach koordinierenden Anionen scheinen zu ausgeprägt zu sein, um eine Löslichkeit in den vollständig unpolaren Ölen zu erhalten. Diese intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der IL scheinen für die Zweiphasigkeit mit dem Öl verantwortlich zu sein. Für ionische Flüssigkeiten, die Emulsionen mit dem Öl gebildet haben, gilt Entsprechendes, nur dass die Phase dann "zerteilt" und metastabil in dem Öl vorliegt. Die Ausbildung des Zweiphasen-Systems ist in diesen Fällen eine Frage der Kinetik der Koaleszenz. Spuren von Wasser haben zudem einen starken Einfluss auf das Phasenverhalten von ionischen Flüssigkeiten. Im hier betrachteten Fall hydrophober Systeme bedeutet das eine deutliche Verringerung der Löslichkeit.

Die am Projektende durchgeführten Versuche mit einem Hochdruckhomogenisator haben gezeigt, dass die Mischtechnik einen wesentlichen Einfluss auf das Phasensystem Öl /IL haben kann und dass aufgrund des hohen Energieeintrags durch extreme Scherung in der Expansionsdüse **transparente Mischungen zugänglich** sind (Nanoemulsionen), die durch kolloidale Löslichkeit erklärt werden können. Tribologisch wurden bisher zwei solcher IL-Silikonöl-Nanoemulsionen untersucht, die allerdings keine nach Maßstäben der Tribologie ausreichende bzw. nennenswerte Tragfähigkeit in der Reibpaarung Stahl/Stahl aufwiesen.

Nanoemulsionen können nur dann langzeitstabil sein (zwei Jahre und mehr), wenn die Tröpfchen nanoskalig und nahezu monodispers vorliegen. Diese Bedingung konnte aus Zeitgründen nicht mehr überprüft werden. Alternativ besteht eine nicht geringe Chance, ionische Flüssigkeiten auf Löslichkeit in den entsprechenden Grundölen hin zu designen, sobald Werkzeuge zur Quantifizierung und Vorhersage von Wechselwirkungsparametern zur Verfügung stehen.

Gegenwärtig scheinen sich ionische Flüssigkeiten besser in der Reinstoffform als Schmierstoff oder als Additiv für Mineralöle zu eignen. Hinsichtlich dieser Anwendungen scheinen die in diesem Projekt verwendeten Bor-Cluster (von welchen eine besonders gute Schmiermittelleistung erwartet wird) als besonders interessant.

Neben den Untersuchungen zur technologischen Anwendbarkeit von ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv konnten **wichtige Ergebnisse hinsichtlich der stoffbedingten Gefahrenpotenziale** von ionischen Flüssigkeiten gesammelt werden, die in anderen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten mit ionischen Flüssigkeiten genutzt werden können und damit einen Beitrag zum nachhaltigen Produkt- und Prozess-Design leisten.

Auch wenn ein technologischer Einsatz von den bisher untersuchten ionischen Flüssigkeiten als Schmierstoffadditiv noch nicht absehbar ist, besteht die Möglichkeit, dass durch bestimmte Mischtechniken oder durch neue - bzw. bisher noch nicht untersuchte Strukturelemente - Bedingungen geschaffen werden können, die zu stabilen und transparenten Nanoemulsionen führen.

Literaturverzeichnis

1. Wilkes, J. S. *Green Chemistry* **2002**, 4(2), 73-80.
2. Wilkes, J. S. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2004**, 214(1), 11-17.
3. Jastorff, B.; Störmann, R.; Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F.; Oberheitmann, B.; Hoffmann, W.; Hoffmann, J.; Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Filser, J. *Green Chemistry* **2003**, 5(2), 136-142.
4. Jastorff, B.; Mölter, K.; Behrend, P.; Bottin-Weber, U.; Filser, J.; Heimers, A.; Ondruschka, B.; Ranke, J.; Schaefer, M.; Schröder, H.; Stark, A.; Stepnowski, P.; Stock, F.; Störmann, R.; Stolte, S.; Welz-Biermann, U.; Ziegert, S.; Thöming, J. *Green Chemistry* **2005**, 7 362-372.
5. Davis, J. H. *Chemistry Letters* **2004**, 33(9), 1072-1077.
6. Wang, H. Z.; Lu, Q. M.; Ye, C. F.; Liu, W. M.; Cui, Z. J. *Wear* **2004**, 256(1-2), 44-48.
7. Ye, C. F.; Liu, W. M.; Chen, Y. X.; Yu, L. G. *Chemical Communications* **2001**,(21), 2244-2245.
8. Phillips, B. S.; Zabinski, J. S. *Tribology Letters* **2004**, 17(3), 533-541.
9. Reich, R. A.; Stewart, P. A.; Bohaychick, J.; Urbanski, J. A. *Lubrication Engineering* **2003**, 59(7), 16-21.
10. Qu, J.; Truhan, J. J.; Dai, S.; Luo, H.; Blau, P. J. *Tribology Letters* **2006**, 22(3), 207-214.
11. Weng, L. J.; Liu, X. Q.; Liang, Y. M.; Xue, Q. J. *Tribology Letters* **2007**, 26(1), 11-17.
12. Jimenez, A. E.; Bermudez, M. D.; Carrion, F. J.; Martinez-Nicolas, G. *Wear* **2006**, 261(3-4), 347-359.

13. Jimenez, A. E.; Bermudez, M. D.; Iglesias, P.; Carrion, F. J.; Martinez-Nicolas, G. *Wear* **2006**, 260(7-8), 766-782.
14. Jimenez, A. E.; Bermudez, M. D. *Tribology Letters* **2007**, 26(1), 53-60.
15. Morales, D.; Gutierrez, J. M.; Garcia-Celma, M. J.; Solans, Y. C. *Langmuir* **2003**, 19(18), 7196-7200.
16. Vu, P. D.; Boydston, A. J.; Bielawski, C. W. *Green Chemistry* **2007**, 9(11), 1158-1159.
17. Saracsan, D. Thermodynamische und laserspektroskopische Untersuchungen von Phasenübergängen in ionischen Flüssigkeiten, Doktorarbeit, Universität Bremen, 2006.
18. Ranke, J.; Müller, A.; Bottin-Weber, U.; Stock, F.; Stolte, S.; Arning, J.; Stormann, R.; Jastorff, B. *Ecotoxicol. Environ. Saf* **2007**, 67(3), 430-438.
19. Stolte, S.; Arning, J.; Bottin-Weber, U.; Müller, A.; Pitner, W. R.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. *Green Chemistry* **2007**, 9(8), 760-767.
20. Arning, J.; Stolte, S.; Bösch, A.; Stock, F.; Pitner, W. R.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. *Green Chemistry* **2008**, 10 47-58.
21. Stock, F.; Hoffmann, J.; Ranke, J.; Stormann, R.; Ondruschka, B.; Jastorff, B. *Green Chemistry* **2004**, 6(6), 286-290.
22. Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F.; Bottin-Weber, U.; Poczobutt, J.; Hoffmann, J.; Ondruschka, B.; Filser, J.; Jastorff, B. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2004**, 58(3), 396-404.
23. Stolte, S.; Arning, J.; Bottin-Weber, U.; Matzke, M.; Stock, F.; Thiele, K.; Uerdingen, M.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. *Green Chemistry* **2006**, 8(7), 621-629.
24. Doose, C. A.; Ranke, J.; Stock, F.; Bottin-Weber, U.; Jastorff, B. *Green Chemistry* **2004**, 6(5), 259-266.
25. Siol, A. , Ph.D. Thesis, University of Bremen, 2002.
26. Stolte, S.; Matzke, M.; Arning, J.; Boschen, A.; Pitner, W. R.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. *Green Chemistry* **2007**, 9(11), 1170-1179.
27. Matzke, M.; Stolte, S.; Thiele, K.; Juffernholz, T.; Arning, J.; Ranke, J.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B. *Green Chemistry* **2007**, 9(11), 1198-1207.

Anhang: Datensammlung für IL als Schmieröladditive

Tabelle 1 des Anhanges: Berichtsnummern, Substanznamen und Kürzel.

Bericht No.	UFT Acronym	IUPAC Name
1	IM12 2OSO3	1-ethyl-3-methylimidazolium 1-ethylsulfate
2	IM12 BF4	1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
3	IM12 4MePhSO3	1-ethyl-3-methylimidazolium toluene-4-sulfonate
4	IM12 ISO3	1-ethyl-3-methylimidazolium 1-methanesulfonate
5	IM12 CF3SO3	1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
6	IM12 N(CN)2	1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide
7	IM14 (CF3SO2)2N	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
8	IM14 N(CN)2	1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide
9	IM14 CF3SO3	1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate
10	IM14 ISO3	1-butyl-3-methylimidazolium 1-methanesulfonate
11	IM-10-10-2Me (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
12	IM14-2Me CF3SO3	NA trifluoromethanesulfonate
13	IM14-2Me BF4	NA tetrafluoroborate
14	IM12OH BF4	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
15	IM1-10 BF4	1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
16	Py-4-4Me BF4	1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate
17	Py-4-3Me BF4	1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate
18	Pip13 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
19	N1888 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
20	N1114 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
21	P14444 4MePhSO3	NA toluene-4-sulfonate
22	P14444 1OSO3	NA 1-methylsulfate
23	P2444 (2O)2PO2	NA diethylphosphate
24	P444-14 DDBS	NA NA
25	P666-14 N(CN)2	triethyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide
26	P666-14 9COO	triethyl(tetradecyl)phosphonium decanoate
27	P666-14 (244Me3Pen)2PO2	triethyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate
28	Py113 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
29	Py114 (CF3SO2)2N	1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
30	Py114 BF4	1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetrafluoroborate
31	Py114 N(CN)2	1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide
32	S222 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
33	S122 (CF3SO2)2N	NA bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
34	Py-4 BF4	1-butylpyridinium tetrafluoroborate
35	IM16 (CF3SO2)3C	1-hexyl-3-methylimidazolium tris(trifluoromethylsulfonyl)methide
36	P666-14 (C2F5)3PF3	triethyl(tetradecyl)phosphonium trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
37	N1111 (C2F5)3PF3	NA trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
38	Py11COO2 (C2F5)3PF3	1-(ethoxycarbonylmethyl)-1-methylpyrrolidinium trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
39	IM16 (C3F7)3PF3	1-hexyl-3-methylimidazolium trifluorotris(heptafluoropropyl)phosphate

Tabelle 1 des Anhangs (Fortsetzung): Berichtsnummern, Substanznamen und Kürzel.

Bericht No.	UFT Acronym	IUPAC Name
40	IM12 (C2F5)2FO2	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(pentafluoroethyl)phosphinate
41	IM16 (C2F5)3PF3	1-hexyl-3-methylimidazolium trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
42	N1122O1 (C2F5)3PF3	ethyl(2-methoxyethyl)dimethylammonium trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
43	Py4-4Me (C2F5)3PF3	1-butyl-4-methylpyridinium trifluorotris(pentafluoroethyl)phosphate
44	Py3SO2OH CF3SO3	NA trifluoromethanesulfonate
45	IM12 PF6	1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
46	ECOENG 500	NA NA
47	Quin8 Br	1-octylquinolinium bromide
48	IM14 1OPEGOSO3	1-butyl-3-methylimidazolium methylpolyethylenglycolsulfate
49	IM1-2C6F13 PF6	NA hexafluorophosphate
50	N1142OH H2PO3	NA dihydrogenphosphate
51	IM12 (2O)2PO2	1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate
52	N00(2O1)2O1 N00SO3	NA sulfamate
53	K N(B12H11)666	NA (trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborate
54	K N(B12H11)(4MeBu)3	NA NA
55	Li N(B12H11)666	NA (trihexylammonio)dodecahydro-closo-dodecaborate

Tabelle 2 des Anhanges: Hemmung der Acetylcholinesterase

	mtype	EC ₅₀		log EC ₅₀	sigma	a	b
ECOENG 500	probit	28	μM	1.44 ± 0.089	0.1128	1.444	1.444
IM1-10 BF4	probit	12	μM	1.08 ± 0.032	0.03779	1.084	1.084
IM1-2C6F13 PF6	probit	460	μM	2.66 ± 0.063	0.05014	2.664	2.664
IM12 (C2F5)2PO2	probit	120	μM	2.09 ± 0.035	0.0504	2.09	2.09
IM12 2OSO3	probit	120	μM	2.07 ± 0.022	0.04339	2.067	2.067
IM12 4MePhSO3	probit	170	μM	2.22 ± 0.029	0.04263	2.222	2.222
IM12 BF4	probit	110	μM	2.05 ± 0.031	0.04465	2.046	2.046
IM12 CF3SO3	probit	140	μM	2.13 ± 0.018	0.0348	2.132	2.132
IM12 PF6	probit	110	μM	2.05 ± 0.029	0.03944	2.05	2.05
IM14 (CF3SO2)2N	probit	92	μM	1.96 ± 0.021	0.02857	1.964	1.964
IM14 1OPEGOSO3	probit	110	μM	2.04 ± 0.041	0.05392	2.044	2.044
IM14 1SO3	probit	97	μM	1.99 ± 0.032	0.04431	1.988	1.988
IM14 CF3SO3	probit	85	μM	1.93 ± 0.043	0.05606	1.93	1.93
IM14 N(CN)2	probit	85	μM	1.93 ± 0.051	0.06438	1.932	1.932
IM16 (C2F5)3PF3	inactive	> 250	μM	> 2.4			
IM16 (C3F7)3PF3	inactive	> 250	μM	> 2.4			
IM16 (CF3SO2)3C	inactive	> 250	μM	> 2.4			
K N(B12H11)666	probit	30	μM	1.48 ± 0.065	0.06324	1.484	1.484
Li N(B12H11)666	probit	37	μM	1.56 ± 0.031	0.06294	1.563	1.563
N00(2O1)2O1 N00SO3	inactive	> 1000	μM	> 3			
N1114 (CF3SO2)2N	probit	400	μM	2.6 ± 0.039	0.053	2.604	2.604
P444-14 DDBS	inactive	> 3000	μM	> 3.48			
P666-14 (244Me3Pen)2PO2	inactive	> 2000	μM	> 3.3			
P666-14 (C2F5)3PF3	inactive	> 1000	μM	> 3			
P666-14 9COO	inactive	> 4000	μM	> 3.6			
P666-14 N(CN)2	inactive	> 2000	μM	> 3.3			
Py3SO2OH CF3SO3	inactive	> 1000	μM	> 3			
Py4 BF4	probit	63	μM	1.8 ± 0.035	0.05562	1.799	1.799
Py4-3Me BF4	probit	19	μM	1.27 ± 0.035	0.04942	1.269	1.269
Py4-4Me (C2F5)3PF3	probit	44	μM	1.64 ± 0.087	0.09544	1.639	1.639
Py4-4Me BF4	probit	35	μM	1.54 ± 0.02	0.03575	1.541	1.541
Pyr14 (CF3SO2)2N	probit	130	μM	2.13 ± 0.044	0.05944	2.127	2.127
Pyr14 BF4	probit	80	μM	1.91 ± 0.045	0.07115	1.905	1.905
Pyr14 N(CN)2	probit	95	μM	1.98 ± 0.03	0.04611	1.976	1.976
Quin8 Br	active	< 2	μM	< 0.291			

Tabelle 3 des Anhanges: Ergebnisse aus den Zytotoxizitätsstudien

	mtype	EC ₅₀	log EC ₅₀	sigma	a	b	c
IM-10-10-2Me (CF3SO2)2N	linlogit	0.74 μ M	-0.129 \pm 0.069	0.1653	-0.1286	-0.1286	0.3196
IM1-10 BF4	linlogit	5.9 μ M	0.77 \pm 0.085	0.2988	0.7697	0.7697	0.4581
IM1-2C6F13 PF6	linlogit	87 μ M	1.94 \pm 0.11	0.3163	1.939	1.939	0.04183
IM12 (C2F5)2PO2	linlogit	680 μ M	2.83 \pm 0.068	0.2171	2.831	2.831	0.0005401
IM12 ISO3	linlogit	9400 μ M	3.97 \pm 0.049	0.142	3.972	3.972	2.578e-05
IM12 2OSO3	linlogit	8500 μ M	3.93	0.1559	3.929	3.929	-3.519e-05
IM12 4MePhSO3	linlogit	6500 μ M	3.81 \pm 0.046	0.1173	3.81	3.81	-1.25e-06
IM12 BF4	logit	2700 μ M	3.44 \pm 0.062	0.1387	3.436	3.436	
IM12 CF3SO3	linlogit	12000 μ M	4.09 \pm 0.049	0.2178	4.088	4.088	1.448e-05
IM12 N(CN)2	linlogit	6600 μ M	3.82 \pm 0.055	0.1662	3.818	3.818	-4.292e-05
IM12 PF6	probit	8300 μ M	3.92	0.1336	3.918	3.918	
IM12OH BF4	linlogit	3000 μ M	3.48 \pm 0.048	0.1251	3.483	3.483	-4.655e-05
IM14 (CF3SO2)2N	linlogit	480 μ M	2.68 \pm 0.054	0.1941	2.682	2.682	0.001878
IM14 IOPEGOSO3	linlogit	1100 μ M	3.05 \pm 0.032	0.1688	3.053	3.053	5.576e-06
IM14 ISO3	linlogit	3200 μ M	3.51 \pm 0.097	0.1624	3.511	3.511	0.0001343
IM14 CF3SO3	linlogit	1000 μ M	3.02 \pm 0.031	0.1243	3.02	3.02	0.0004132
IM14 N(CN)2	linlogit	1400 μ M	3.15 \pm 0.088	0.1502	3.153	3.153	0.0006091
IM14-2Me BF4	linlogit	23 μ M	1.37	0.1725	1.368	1.368	-0.007895
IM14-2Me CF3SO3	active	< 1 μ M	< 0				
IM16 (C2F5)3PF3	linlogit	27 μ M	1.43 \pm 0.046	0.189	1.428	1.428	0.02096
IM16 (C3F7)3PF3	active	< 1 μ M	< 0				
IM16 (CF3SO2)3C	probit	2800 μ M	3.44 \pm 0.16	0.1758	3.44	3.44	
K N(B12H11)(4MeBu)3	linlogit	59 μ M	1.77 \pm 0.022	0.07183	1.769	1.769	-0.002394
K N(B12H11)666	probit	53 μ M	1.73	0.05633	1.727	1.727	
Li N(B12H11)666	probit	51 μ M	1.71	0.091	1.707	1.707	
N00(2O1)2O1 N00SO3	linlogit	3500 μ M	3.55	0.1044	3.55	3.55	-1.667e-05
N1111 (C2F5)3PF3	linlogit	110 μ M	2.03 \pm 0.13	0.3203	2.03	2.03	0.02383
N1112OH H2PO3	inactive	> 20000 μ M	> 4.3				
N1114 (CF3SO2)2N	linlogit	4100 μ M	3.61 \pm 0.073	0.2216	3.611	3.611	-6.03e-06
N1122O1 (C2F5)3PF3	active	< 1 μ M	< 0				
N1888 (CF3SO2)2N	linlogit	1.7 μ M	0.232 \pm 0.037	0.0943	0.2318	0.2318	0.2
P1i4i4i4 4MePhSO3	linlogit	1400 μ M	3.15 \pm 0.41	0.3232	3.155	3.155	0.002078
P444-14 DDBS	linlogit	0.54 μ M	-0.267	0.1486	-0.2668	-0.2668	-0.08368
P666-14 (C2F5)3PF3	active	< 1 μ M	< 0				
Pip13 (CF3SO2)2N	linlogit	1400 μ M	3.15 \pm 0.11	0.3114	3.155	3.155	0.0006755
Py3SO2OH CF3SO3	linlogit	8000 μ M	3.9 \pm 0.064	0.0969	3.903	3.903	-3.681e-05
Py4 BF4	linlogit	4000 μ M	3.6 \pm 0.31	0.2291	3.603	3.603	0.0008021
Py4-3Me BF4	linlogit	2000 μ M	3.3 \pm 0.078	0.116	3.301	3.301	0.0001169
Py4-4Me (C2F5)3PF3	linlogit	440 μ M	2.64 \pm 0.068	0.238	2.642	2.642	0.0004588
Py4-4Me BF4	probit	950 μ M	2.98 \pm 0.063	0.1826	2.977	2.977	
Pyr11COO2 (C2F5)3PF3	linlogit	810 μ M	2.91 \pm 0.34	0.2862	2.908	2.908	0.01886
Pyr14 (CF3SO2)2N	linlogit	1000 μ M	3.01 \pm 0.052	0.227	3.006	3.006	1.591e-05
Pyr14 BF4	linlogit	790 μ M	2.9 \pm 0.038	0.1087	2.899	2.899	0.001282
Pyr14 N(CN)2	linlogit	17000 μ M	4.23 \pm 0.067	0.1674	4.233	4.233	0.0001988
Quin8 Br	linlogit	0.93 μ M	-0.0327 \pm 0.056	0.161	-0.03266	-0.03266	1.213
S122 (CF3SO2)2N	linlogit	3000 μ M	3.48 \pm 0.067	0.2312	3.481	3.481	7.928e-05
S222 (CF3SO2)2N	probit	2500 μ M	3.4 \pm 0.089	0.2981	3.399	3.399	

Tabelle 4 des Anhanges: Lipophilie des Kations (Hydrophobieparameter $\log k_0$)

UFT Acronym	Chemischer Name	$\log k_0$
IM1-10	1-decyl-3-methylimidazolium	2.37
IM12	1-ethyl-3-methylimidazolium	0.22
IM12OH	1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	-0.28
IM13	1-methyl-3-propylimidazolium	0.42
IM14	1-butyl-3-methylimidazolium	0.67
IM16	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.24
N1122O1	ethyl(2-methoxyethyl)dimethylammonium	0.24
P666-14	trihexyl(tetradecyl)phosphonium	6.9
Py4	1-butylpyridinium	0.58
Py4-3Me	1-butyl-3-methylpyridinium	0.73
Py4-4Me	1-butyl-4-methylpyridinium	0.73
Pyr11COO2	1-(ethoxycarbonylmethyl)-1-methylpyrrolidinium	0.48
Pyr14	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	0.57
Quin8	1-octylquinolinium	2.22