



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

Dr. Marc Uerdingen
Juni 2008

Solvent Innovation

Firma



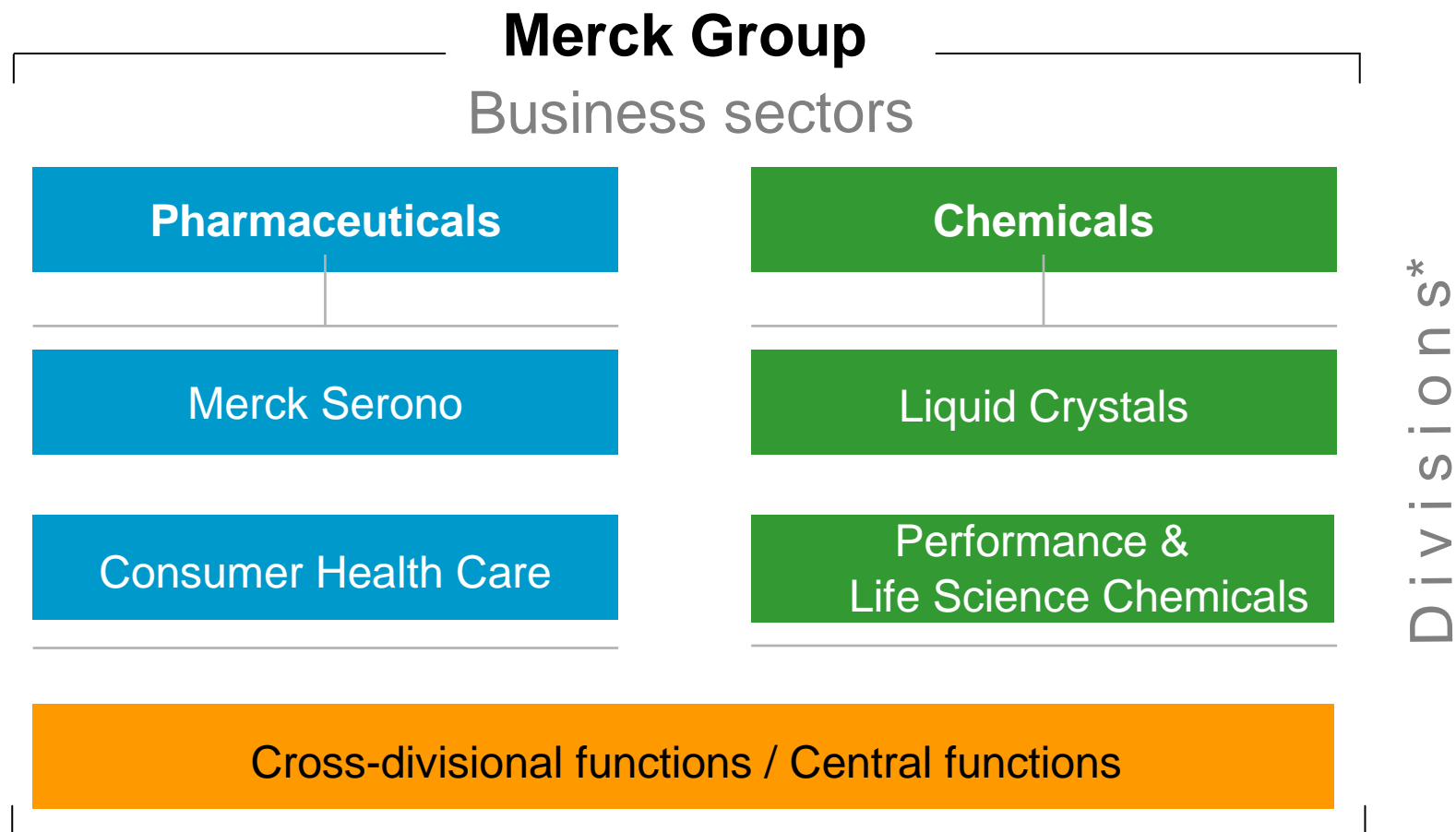
- 1999: Spin-Off der Technischen Universität Aachen von C. Hilgers und P. Wasserscheid
- 2004: Firmensitz im BioCampus Cologne
- Forschungs-und Produktionskapazität von kg bis einstelligen Tonnenmaßstab
- Dez. 2007: Gesellschaft der MERCK KGaA, Darmstadt



German Innovation Industry Award



Firmenstruktur



* The Generics division was sold on October 2, 2007

Performance & Life Science Chemicals



Life Science Solutions subdivision

- **Products and services for the entire process chain of drug development and manufacture**
 - chemical synthesis and biotechnological processes, analysis, isolation and purification of chemical and biotechnologically produced substances
 - formulation development
- **Cosmetic active ingredients**
 - for sun protection products (Eusolex[®])
 - for skincare products (RonaCare[®])
- **Innovative applications for technical industries**
 - Optics, Organics, **Ionic Liquids**
- **Products and services for the biological enhancement of plant health & vigor**

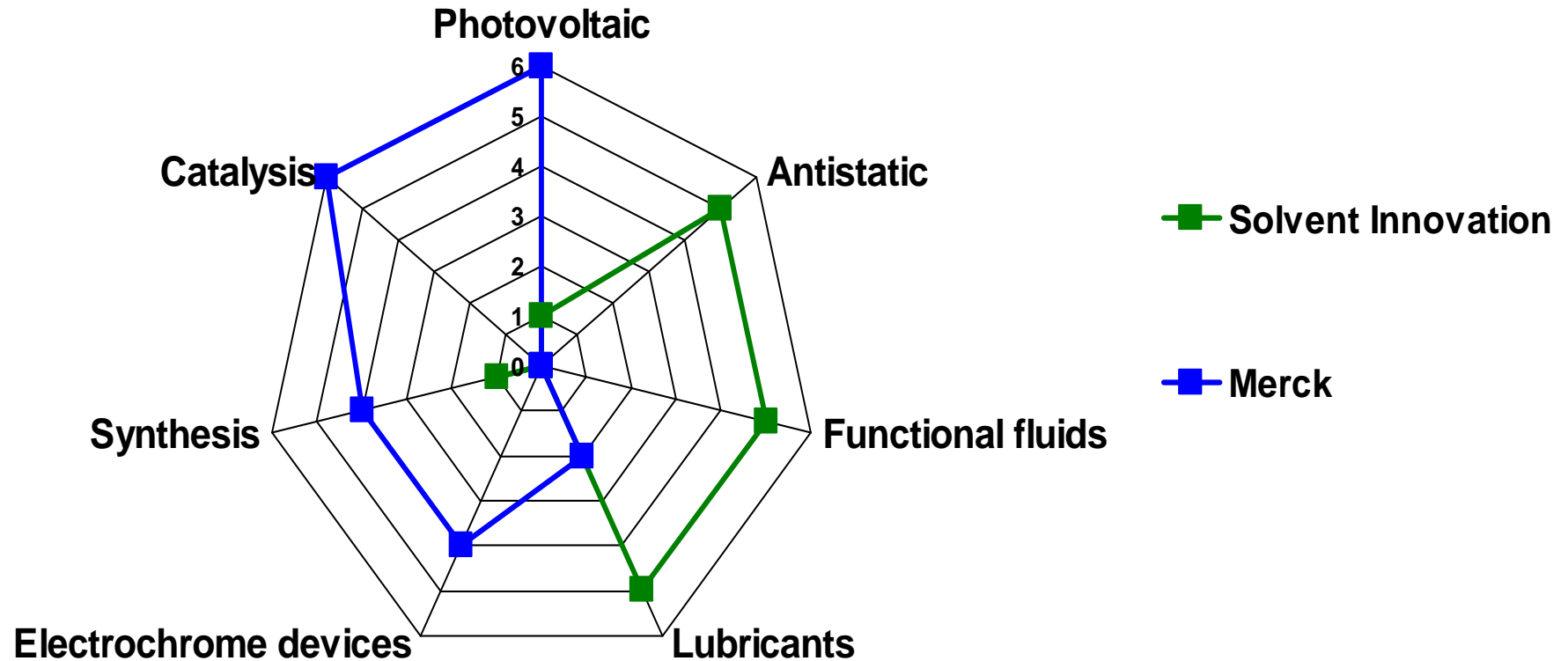


Strategischer Fit

Komplementäre Anwendungen



Relative Strengths in different Applications



Ionische Flüssigkeiten eine faszinierende Klasse neuer flüssiger Materialien....



- schwer entflammbar
- praktisch nicht flüchtig
- flüssig unter 100°C
- mit einzigartigen Eigenschaften für



Antistatika

**Dispergier-
mittel**



**Schmier-
stoffe**

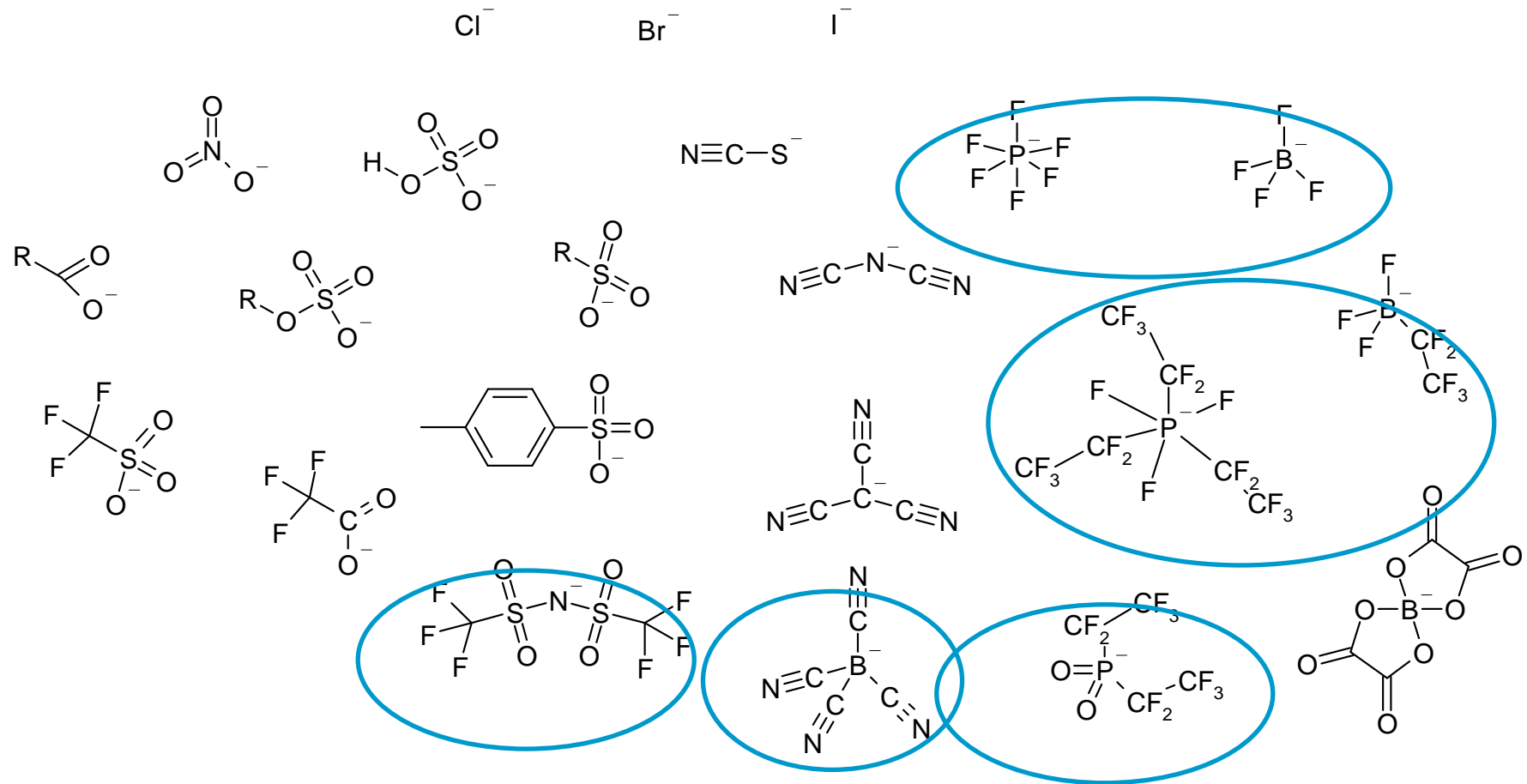


**Prozess-
chemikalien**



Betriebsmittel

Strukturelle Vielfalt - Hydrophobizität



Hydrophobizität durch: Anionen - Fluorierung; Kation - Kettenverlängerung

Synthese der $\text{Alkyl}_2\text{PO}_4$ - IL Bibliothek

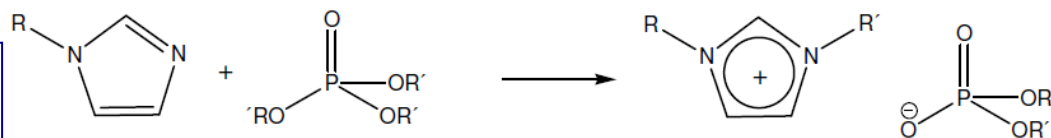


Synthese der R_2PO_4 -ILs erfolgt über zwei Routen:

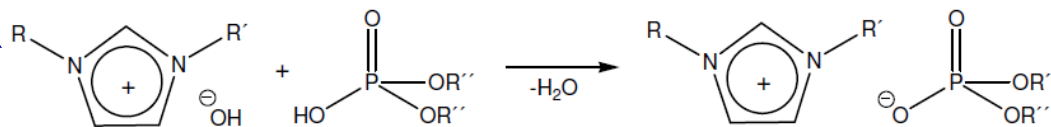
- A) Direktalkylierung
- B) Neutralisationsreaktion
- C) Anionenaustausch über $[\text{Bu}_4\text{P}][\text{R}_2\text{PO}_4]$ - Zwischenstufen

(a) Synthese von Dialkylimidazolium Dialkylphosphat ILs durch Quarternierungsreaktion:

aus vorhergehenden
DBU - Projekt über
Elektrodialyse zugänglich



(b) Synthese von Dialkylimidazolium Dialkylphosphat ILs durch Neutralisation:



→ Substanzbibliothek von insgesamt 32 Verbindungen hergestellt

Charakterisierung der Alkyl₂PO₄- IL Bibliothek



→ Substanzbibliothek von insgesamt 32 Verbindungen hergestellt

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

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

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

**Bis auf die in 2-Position
substituierten IL's liegen alle bei
RT flüssig vor!**

Charakterisierung der Alkyl₂PO₄- IL Bibliothek

Dichte, Viskosität und Zersetzungspunkt (Auswahl)

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

	Dichte [g·ml ⁻¹]	Viskosität [mPa·s]	Zersetzungstemperatur [°C]
[MMIM][Me ₂ PO ₄]	1,26	363	300
[EMIM][Me ₂ PO ₄]	1,21	394	270
[BMIM][Me ₂ PO ₄]	1,18	696	282
[HMIM][Me ₂ PO ₄]	1,11	638	290
[OMIM][Me ₂ PO ₄]	1,08	1182	292
[(MeEG)MIM][Me ₂ PO ₄]	1,23	769	289
[(MeEG ₂)MIM][Me ₂ PO ₄]	1,21	398	274
[(MeEG ₃)MIM][Me ₂ PO ₄]	1,19	324	302
[EMIM][Et ₂ PO ₄]	1,14	457	263
[EEIM][Et ₂ PO ₄]	1,12	518	242
[BEIM][Et ₂ PO ₄]	1,08	1115	239
[EHIM][Et ₂ PO ₄]	1,06	1068	281
[EOIM][Et ₂ PO ₄]	1,04	1212	284
[MMIM][Bu ₂ PO ₄]	1,07	1436	249
[EMIM][Bu ₂ PO ₄]	1,07	901	256
[EEIM][Bu ₂ PO ₄]	1,06	853	256
[BMIM][Bu ₂ PO ₄]	1,04	1896	266
[BEIM][Bu ₂ PO ₄]	1,03	2377	253

Dichte zwischen 1,0 und 1,3 g/ml

**Viskosität: von
320 mPa*s [(MeEG₃)MIM][Me₂PO₄]
bis 11 Pa*s [MMIM][Ph₂PO₄]**

**Zersetzung: 250-300°C
stabilste ab 327°C (Onset)**

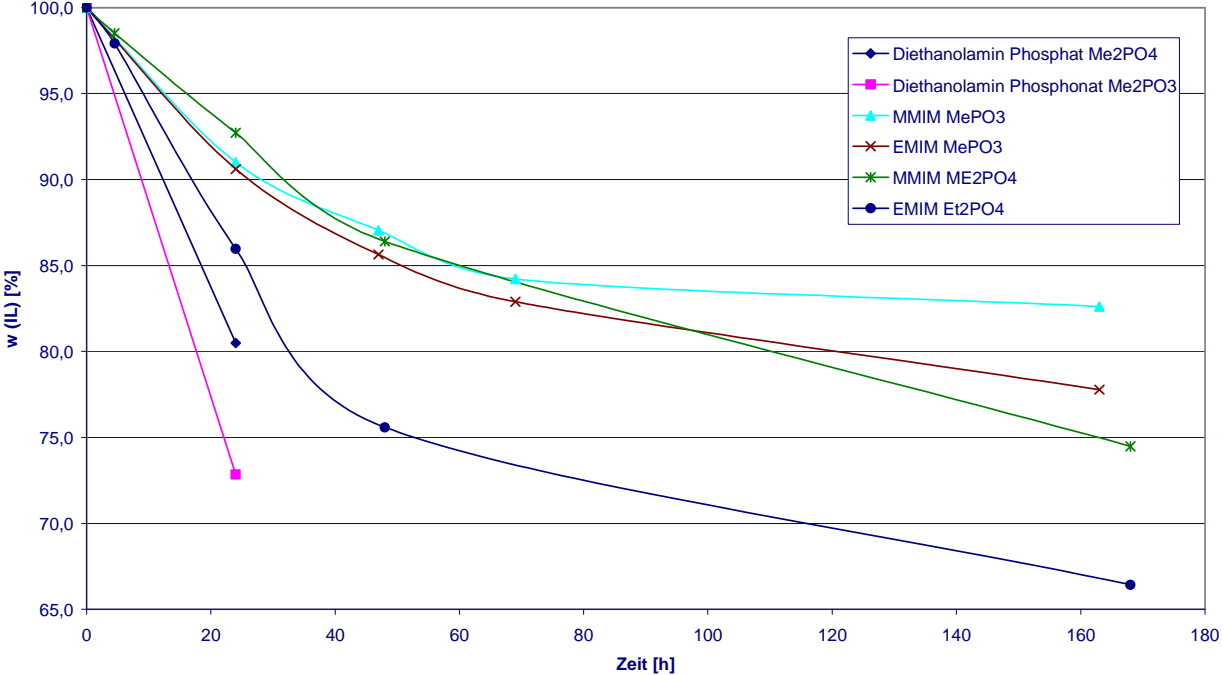
Alle Wasser-mischbar!

Stabilität der $\text{Alkyl}_2\text{PO}_4^-$ ILs



A) Langzeit - Temperaturstabilität

Temperaturstabilitäten bei 200°C

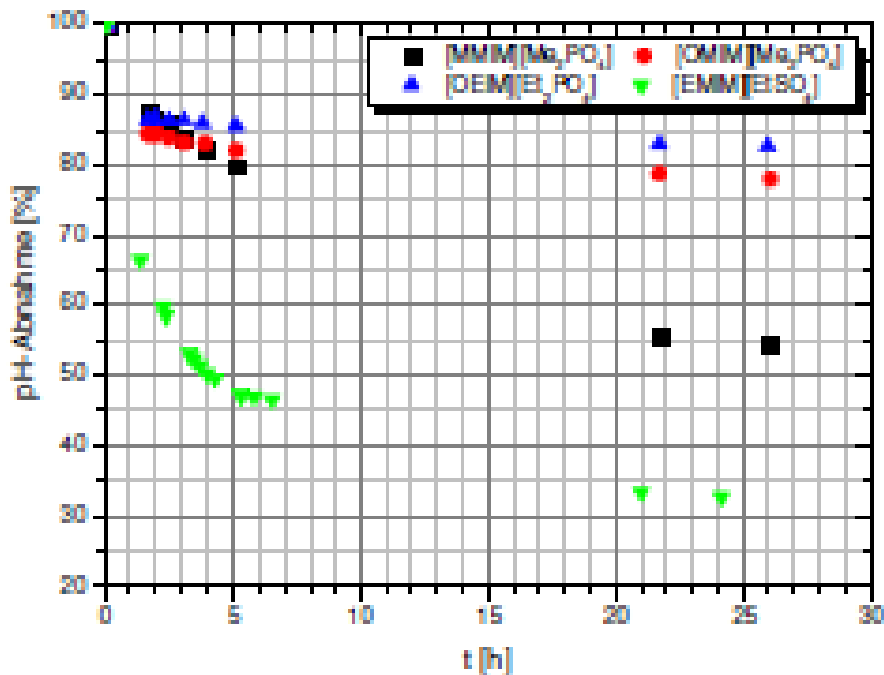


Stabilität der Alkyl₂PO₄- ILs

B) Hydrolysestabilität

Hydrolyse ausgewählter Dialkylphosphat-ILs
Vergleich zu [EMIM][EtSO₄].

Molenverhältnis IL:Wasser von 1:1000 bei T=95 °C



	pH-Abnahme über 25h
EMIM EtSO ₄	68%
OMIM Me ₂ PO ₄	10%
[OEM] Et ₂ PO ₄	10%
MMIM Me ₂ PO ₄	45%

→ **Erhöhte Stabilität
gegenüber Sulfaten**

Stabilität der Alkyl₂PO₄- ILs



C) Korrosion

Korrosionsverhalten ist abhängig von:

- Temperatur
- Reinheit der IL (pH-Wert, Fremdionen z.B. Cl⁻ od. SO₄²⁻)
- Metallkontakt
- Fluidität



IL: MMIM Me₂PO₄
EMIM Et₂PO₄

Metall: 100Cr6
ST 52-3
42erMo8
Cu

Bedingung: 150°C, 24h und 100h

Stabilität der Alkyl₂PO₄⁻ ILs



C) Korrosion

Versuch	ionische Flüssigkeit	Polymer	Metallspäne	visuelle Prüfung nach 0h	visuelle Prüfung nach 24h	visuelle Prüfung nach 100h
SD015-96	MMIM Me ₂ PO ₄	-	-	ok	ok	-
SD015-97	MMIM Me ₂ PO ₄	-	100 lv 6	Ok	ok	-
SD015-98	MMIM Me ₂ PO ₄	-	Cu	ok	Korrosion, grüne Färbung der IL	-
SD015-99	MMIM Me ₂ PO ₄	-	St52-3	ok	leichte Korrosion	-
SD015-100	MMIM Me ₂ PO ₄	-	42erMo4	ok	ok	-
SD037-76	MMIM Me ₂ PO ₄	SD-31	-	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-77	MMIM Me ₂ PO ₄	SD-31	04 lv 6	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-78	MMIM Me ₂ PO ₄	SD-31	Cu	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-79	MMIM Me ₂ PO ₄	SD-31	St52-7	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD037-80	MMIM Me ₂ PO ₄	SD-31	42erMo8	Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst	ok, Polymer nicht vollständig gelöst
SD005-36	EMIM Et ₂ PO ₄	-	-	ok	ok	ok
SD005-37	EMIM Et ₂ PO ₄	-	100 lv 6	ok	ok	ok
SD005-38	EMIM Et ₂ PO ₄	-	Cu	ok	starke Korrosion, grüne Färbung der IL	-
SD005-39	EMIM Et ₂ PO ₄	-	St52-3	ok	ok	ok
SD005-40	EMIM Et ₂ PO ₄	-	42erMo4	ok	ok	ok
SD033-56	EMIM Et ₂ PO ₄	SD-32	-	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelbe Färbung der IL, Additiv flockt aus
SD033-57	EMIM Et ₂ PO ₄	SD-32	04 lv 6	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelbe Färbung der IL, Additiv flockt aus, minimale Korrosion
SD033-58	EMIM Et ₂ PO ₄	SD-32	Cu	ok	orange Färbung der IL	olive-grüne Färbung der IL
SD033-59	EMIM Et ₂ PO ₄	SD-32	St52-7	ok	hellorange Färbung der IL	hellorange Färbung der IL
SD033-60	EMIM Et ₂ PO ₄	SD-32	42erMo8	ok	hellgelbe Färbung der IL	hellgelb Färbung der IL



24 h:



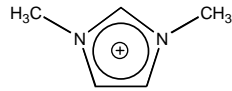
100 h:



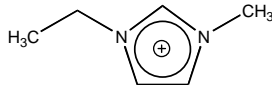
Toxikologische Potential der Alkyl₂PO₄-ILs

Auswahl der Alkyl₂PO₄-ILs:

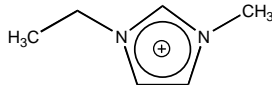
MMIM Me₂PO₄



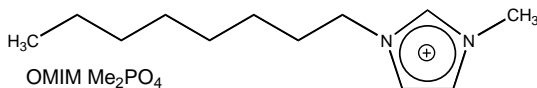
EMIM Me₂PO₄



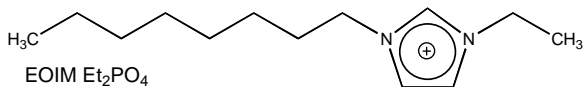
EMIM Et₂PO₄



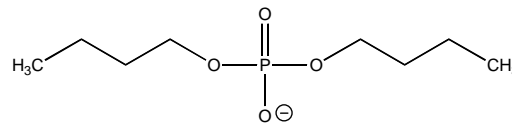
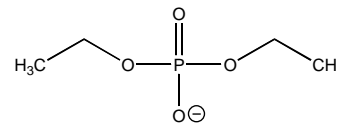
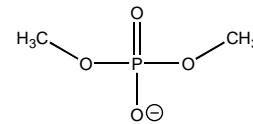
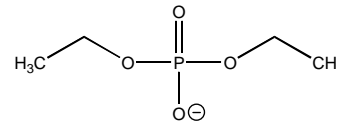
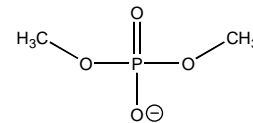
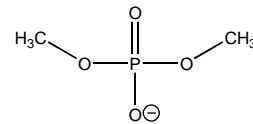
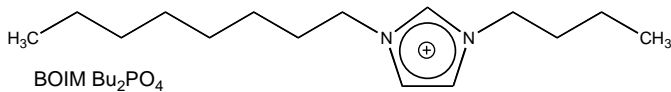
OMIM Me₂PO₄



EOIM Et₂PO₄



BOIM Bu₂PO₄



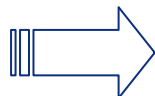
FH Neubrandenburg:

- **Gentoxizität nach Ames**
- **Reizpotential**
(roten Blutkörperchentest)
- **Leuchtbakterientest**

Toxikologische Potential der Alkyl₂PO₄- ILs



Gentoxizität nach Ames mit *Salmonella* Zelllinie:

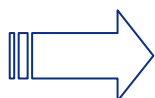


Keine für [MMIM][Me₂PO₄] / [EMIM][Et₂PO₄]
beobachtbar
mit zunehmender Kettenlänge steigt
die Inhibierung

control	dose (mg/plate)	No. of revertants (mean)	stand. dev.	M ^{a)}
H ₂ O	100.0	17.3	4.7	
2-nitrofluorene ^{b)}	0.008	687.0	55.7	39.6
DMSO ^{b)}	100.0	23.7	3.8	1.4
ionic liquid				
MMIM Me ₂ PO ₄	1.0	23.3	4.5	1.3
	5.0	19.7	8.3	1.1
	20.0	20.3	3.5	1.2
EMIM Me ₂ PO ₄	1.0	23.3	3.5	1.3
	5.0	21.0	3.5	1.2
	20.0	21.3	8.7	1.2
EMIM Et ₂ PO ₄	1.0	23.3	1.5	1.3
	5.0	19.3	3.1	1.1
	20.0	25.3	3.8	1.5

Augenreizung nach Invitox Protocol No. 37

(Kosmetikindustrie):



Keine für [MMIM][Me₂PO₄] / [EMIM][Et₂PO₄]
beobachtbar
mit zunehmender Kettenlänge steigt
die Reizung

ionic liquid	^{a)} H ₅₀ (mg/mL)	^{b)} D ₁ (%)	L/D ratio	classification
MMIM Me ₂ PO ₄	no hemolysis	1.00		non-irritant
EMIM Me ₂ PO ₄	no hemolysis	1.00		non-irritant
EMIM Et ₂ PO ₄	no hemolysis	1.00		non-irritant
OMIM Me ₂ PO ₄	15.50	6.06	2.56	moderately irritant
EOIM Et ₂ PO ₄	7.10	-0.83	-8.53	moderately irritant
BOIM Bu ₂ PO ₄	4.60	-0.65	-7.03	moderately irritant
C ₁₈ MIM-DCA (RS 250)	0.01	-1.06	-0.01	very irritant

^{a)} concentration, which results in a 50% hemolysis of cells

^{b)} Denaturation index according to ³⁾

Toxikologische Potential der Alkyl₂PO₄- ILs

Leuchtbakterientests von *Vibrio fischeri* :

Luminescence inhibition was determined according to ⁵. A: *V. fischeri* luminescence activity was determined at different ILs concentrations according to ⁵. Data represent the IL molar concentrations conferring the half maximal luminescence inhibition after 30 min. B: Inhibition data (EC₅₀ values) from ILs previously tested and from common organic solvents (data taken from ⁶ and ⁷).

A		B	
IL	EC ₅₀ (30 min)	IL/ organic solvent	EC ₅₀ (30 min)
MMIM Me ₂ PO ₄	6.5*10 ⁻³	[EMIM] [CF ₃ SO ₃]	1.3*10 ⁻²
EMIM Me ₂ PO ₄	6.0*10 ⁻³	[BMIM] Br	3.0*10 ⁻³
EMIM Et ₂ PO ₄	1.6*10 ⁻²	[EMIM] [EtSO ₄]	5.8*10 ⁻³
OMIM Me ₂ PO ₄	4.5*10 ⁻⁶	MeEtPy [EtSO ₄]	7.1*10 ⁻³
EOIM Et ₂ PO ₄	7.5*10 ⁻⁶	[EMIM] Cl	1.0*10 ⁻²
BOIM Bu ₂ PO ₄	3.0*10 ⁻⁵	Methanol	1.0*10 ⁻¹
C ₁₆ DMIM-DCA ^{dl}	103 ppm	Acetone	3.0*10 ⁻¹
		Acetonitril	5.9*10 ⁻¹
		MTBE	7.8*10 ⁻³

- Sehr geringe EC₅₀ Werte für [MMIM][Me₂PO₄] / [EMIM][Et₂PO₄]
- Methyl zu Ethyl erfolgt eine Reduzierung
- kleiner als für EMIM EtSO₄, (eingestuft als WGK 1)
- im Bereich von MTBE
- Zunahme des ökotoxikologischen mit steigender Kettenlänge

Zusammenfassung



- Substanzbibliothek von 32 Alkyl₂PO₄-ILs über kostenattraktiv Wege in technischer Qualität synthetisiert
- Physikochemische Charakterisierung ergab das diese für halogenfreie ILs gute thermische und hydrolytische Stabilitäten aufweisen
- Viskositäten im Bereich von > 300 mPa*s besitzen und alle Wasser mischbar sind
- Niedrige Korrosionsneigung zeigen und leicht additivierbar sind
- Kurzkettige Alkyl₂PO₄-ILs sehr gute toxikologische Eigenschaften aufweisen und somit eine Alternative zu den SO₄-ILs darstellen bzw. Anwendung in offenen Systemen ermöglichen könnten

Ausblick

- Im weiteren Projektverlauf werden die beiden anderen Ansätze weiter verfolgt um Wasser nicht mischbare Systeme zu identifizieren



Kooperationspartner
Prof. Peter Wasserscheid

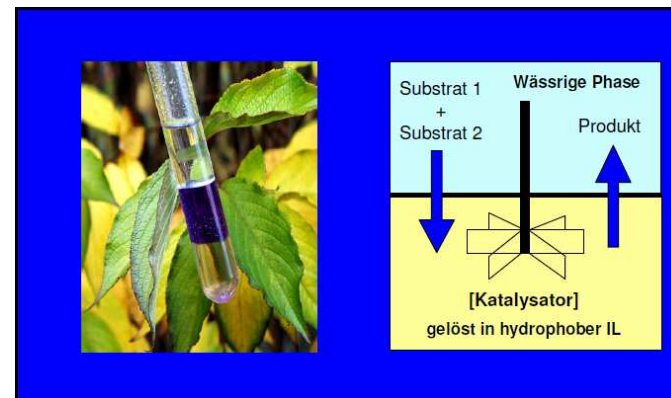
gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de

finanzielle Unterstützung



Danke für Ihre Aufmerksamkeit!