

Verstehen wir die Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten?**

Ralf Ludwig* und Udo Kragl*

Stichwörter:

Dampfdruck · Effusion · Ionische Flüssigkeiten · Siedepunkte · Verdampfungsenthalpien

Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) sind organische Salze mit außergewöhnlich niedrigen Schmelzpunkten, die deutlich unter 100°C liegen. Diese Substanzen werden als möglicher umweltfreundlicher Ersatz für traditionelle molekulare Lösungsmittel gehandelt, da sie nicht flüchtig, nicht entflammbar, thermisch stabil und wiederverwendbar sind. Weiterhin lassen sich mit ionischen Flüssigkeiten neue Methoden erschließen, die mit klassischen Lösungsmitteln nicht möglich sind. Während bei der Synthese ionischer Flüssigkeiten sowie ihrer Anwendung in der Katalyse, bei Trennprozessen und in der Elektrochemie letzthin beachtliche Fortschritte zu verzeichnen waren, wurden die physikochemischen Eigenschaften bisher nicht systematisch untersucht; dies gilt besonders für die thermochemischen Eigenschaften reiner ionischer Flüssigkeiten.^[1-3] Dies ist verwunderlich, weil die praktisch nicht vorhandene Flüchtigkeit der ILs der entscheidende Grund für ihre Popularität ist.

Dieses Merkmal ermöglicht die Manipulation ionischer Flüssigkeiten und erleichtert ihren Einsatz in Mehrfachreaktionen und Extraktionsprozessen. Letztlich führt die geringe Flüchtigkeit zur Charakterisierung der ILs als umweltfreundliche, „grüne“ Lösungsmittel – allerdings erschwert genau dieses Merkmal ein molekulares Verständnis der makroskopischen Eigenschaften. Der Dampfdruck, die Verdampfungsenthalpie und die Verdampfungsentropie gehören zu den wichtigen Eigenschaften bei der Entwicklung und Testung akkurate molekularer Modelle. Dies gilt besonders

für die Gültigkeit neuer Kraftfelder in Moleküldynamik-(MD-)Simulationen, bei denen die Natur und die Stärke der Wechselwirkungen angepasst werden (Abbildung 1).

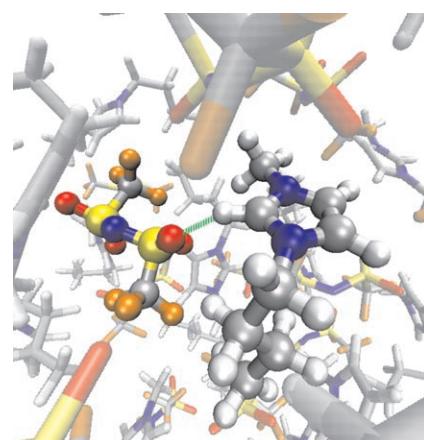


Abbildung 1. Eine Momentaufnahme der ionischen Flüssigkeit $[C_8MIM][NTf_2]$ aus MD-Simulationen in der kondensierten Phase (graue C, weiße H, blaue N, rote O, orangefarbene F, gelbe S). Jüngste Experimente zeigen, dass sich die Gasphase ausschließlich aus Ionenpaaren zusammensetzt, wie hier für ein Beispiel hervorgehoben.

Neue Experimente geben nun Aufschluss über Dampfdrücke, Verdampfungsenthalpien und Siedepunkte ionischer Flüssigkeiten. In der Praxis stehen die Forscher zwei wesentlichen Problemen gegenüber: Bei Raumtemperatur sind die Dampfdrücke so gering, dass sie nicht messbar sind, während sich bei hohen Temperaturen einige ionische Flüssigkeiten bereits zersetzen. Dies kann geschehen durch die Abgabe einer Alkylgruppe oder, im Fall protischer ILs, durch Deprotonierung. Aus diesem Grund wurden die meisten Experimente, über die hier berichtet wird, mit 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden $[C_nMIM][NTf_2]$ ($n = 2-8$) durchgeführt. Diese Familie ionischer Flüssigkeiten wurde wegen ihrer thermischen Stabilität ausgewählt, die Messungen bis zu einer Temperatur von 600 K ermöglicht.

Entgegen der allgemeinen Auffassung, dass ionische Flüssigkeiten nicht flüchtig sind, konnten Earle et al. kürzlich zeigen, dass sich ILs unter Vakuum destillieren lassen.^[4,5] Bei

[*] Prof. Dr. R. Ludwig
Institut für Chemie
Abteilung Physikalische Chemie
Universität Rostock
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6524
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

Prof. Dr. U. Kragl
Institut für Chemie
Abteilung Analytische, Technische und Umweltchemie
Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6452
E-Mail: udo.kragl@uni-rostock.de

[**] Finanzielle Unterstützung gewährte die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1191 „Ionenische Flüssigkeiten“.

Temperaturen von unter 500 K konnten die Forscher nicht nur ILs verdampfen und wieder kondensieren, sondern sogar zwei ILs durch Destillation voneinander trennen. Zuvor hatten Swiderski et al. die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten einer Diels-Alder-Reaktion dazu genutzt, den Hildebrandschen Löslichkeitsparameter zu bestimmen.^[6] Dieser Parameter spiegelt die kohäsive Energiedichte wider und kann durch die Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{Verd}}H$ ausgedrückt werden. Die erhaltenen Werte von etwa 200 kJ mol⁻¹ lagen deutlich oberhalb der Verdampfungsenthalpien gewöhnlicher organischer Lösungsmittel, aber auch deutlich unterhalb der für ionische Flüssigkeiten geschätzten Werte bis zu 300 kJ mol⁻¹.^[7]

Kurz danach führten Rebelo et al. bei moderaten Temperaturen einstufige Destillationen unter Vakuum für die ionischen Flüssigkeiten [C_nMIM][NTf₂] durch.^[7] Diese Flüssig-Dampf-Gleichgewichte wurden für die Vorhersage von Siedepunkten (T_{sdp}) verwendet. Sie basiert auf gemessenen Oberflächenspannungen und Dichten, die eine Abschätzung der kritischen Temperatur (T_{krit}) und damit der Siedetemperatur verschiedener ILs ermöglichen. Die abgeschätzten Werte für T_{sdp} können in der Weise interpretiert werden, dass die längeren aliphatischen Ketten in den 1-Alkyl-3-methyimidazolium-Kationen die Bedeutung der Coulomb-Kräfte herabsetzen und so zu niedrigeren Siedepunkten führen. Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmender Temperatur ab und verschwindet schließlich bei der kritischen Temperatur T_{krit} – so sagt es die Regel nach Eötvös, mit der die kritische Temperatur und damit der Siedepunkt abgeschätzt werden können. Die Eötvös-Regel liegt in Modellen für korrespondierende Zustände begründet. Allerdings ist nicht ganz sicher, ob solche Modelle einfach auf ionische Flüssigkeiten übertragen werden können, auch wenn sie für Alkalimetallhalogenide erfüllt zu sein scheinen.

Zaitasau et al. haben die Dampfdrücke für verschiedene Homologe von [C_nMIM][NTf₂] mithilfe der Knudsen-Effusionsmethode gemessen.^[8] Für Temperaturen zwischen 450 und 550 K resultierten Dampfdrücke von 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ bar. Die Extrapolation der Dampfdrücke auf Normaldruck ergab abgeschätzte Siedepunkte zwischen 850 und 930 K. Diese Werte liegen um etwa 200 K über den von Rebelo et al. aus den Oberflächenspannungen abgeschätzten.^[7] Eine Standardauswertung der Dampfdruckkurven ergibt molare Verdampfungsenthalpien und -entropien für die mittleren Messtemperaturen T_{av} . Mithilfe der Wärmekapazitäten können die Werte auf die Temperatur von 298 K extrapoliert werden.

Santos et al. setzten mikrokalorimetrische Methoden für die Bestimmung der Verdampfungsenthalpien von [C_nMIM][NTf₂] ein.^[9] Die gesamte Enthalpieänderung während des Erhitzen der flüssigen Probe wird durch die Integration über die Zeit des im Kalorimeter eintreffenden Wärmeflusses gemessen. Die Enthalpieänderung, die mit der Verdampfung der Probe einhergeht, kann leicht abgetrennt werden von dem Beitrag, der für die Erwärmung der Probe in der flüssigen Phase von anfänglich 298 auf 577.8 K in der heißen Zone erforderlich ist.

Die gemessenen Daten werden mit Ergebnissen aus MD-Simulationen verglichen. Dabei argumentieren die Autoren, dass trotz der Überschätzung der Messwerte um 5–15 % die Vorhersagbarkeit durch das Modell sehr gut sei, da keine experimentellen Daten in die Parametrisierung des Kraftfeldes eingegangen seien.

Abbildung 2 zeigt den Anstieg der Verdampfungsenthalpien mit der Länge der Alkylkette des Kations. Dieser Befund steht im Gegensatz zum Verlauf der Siedepunkte, den die gleichen Autoren aus den Oberflächenspannungen abge-

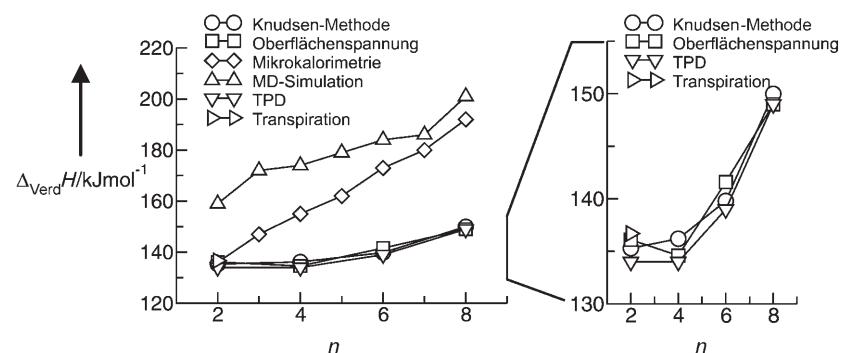


Abbildung 2. Molare Verdampfungsenthalpien $\Delta_{\text{Verd}}H_{298}$ von [C_nMIM][NTf₂], aufgetragen gegen die Alkylkettenlänge n des Kations. Die Verdampfungsenthalpien wurden mit der Knudsen-Effusionsmethode, durch Messungen der Oberflächenspannung, durch mikrokalorimetrische Untersuchungen, durch MD-Simulationen, mit der TPD-Methode und mit der Transpirations-Methode bestimmt. Rechts sind die sehr ähnlichen Ergebnisse von vier der sechs Methoden vergrößert dargestellt.

schätzt hatten.^[7] Wenn die Troutonsche Regel unter der Annahme, dass die Verdampfungsentropie definitiv größer als 85 J mol⁻¹ K⁻¹ ist (Troutonsche Konstante für nichtassozierende Flüssigkeiten), auch für ionische Flüssigkeiten gilt, dann sollten die Verdampfungsenthalpien und die Siedepunkte die gleiche Abhängigkeit von der Kettenlänge zeigen.

Armstrong et al. haben die erste aussagekräftige Untersuchung der Gasphase verschiedener ILs mithilfe der Massenspektrometrie durchgeführt.^[10] Die Forscher bestimmten die Zusammensetzung der Gasphase und die Verdampfungsenthalpien der Flüssigkeiten. Sie entwickelten ein elektrostatisches Modell, das die Verdampfungsenthalpien und die Molvolumina der ionischen Flüssigkeiten in Beziehung zueinander setzt. Dabei stellte sich heraus, dass ionische Flüssigkeiten als Ionenpaare verdampfen. Die Verdampfungsenthalpien hängen in erster Linie von den elektrostatischen Wechselwirkungen in der flüssigen Phase und denen eines Ionenpaares in der Gasphase ab. Dazu haben Armstrong et al. die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) von acht ionischen Flüssigkeiten gemessen und die desorbierten Spezies mithilfe der Massenspektrometrie (engl. sight mass spectrometry, LOSMOS) detektiert. Ergebnis war ein exponentieller Anstieg von Ionenpaaren, die den dünnen IL-Film verlassen hatten.^[10] Bei Annahme eines Prozesses erster Ordnung kann mithilfe einer einfachen Arrhenius-Auftragung der logarithmischen Counts (der LOS-Intensität) gegen die inverse Temperatur eine Aktivierungsenergie bestimmt werden. Da die Verdampfung in ein Vakuum erfolgt, verzichtet das sich ausdehnende Gas keine Arbeit, und die Ak-

Tabelle 1: Verdampfungsenthalpien $\Delta_{\text{Verd}}H_{298}$ (in kJ mol^{-1}) für $[\text{C}_n\text{MIM}-\text{NTf}_2]$ ($n=2, 4, 6, 8$) aus verschiedenen Experimenten und mit theoretischen Methoden.

n	Knudsen ^[8]	Oberflächen- spannung ^[8]	TPD ^[10]	Mikro- kalori- metrie ^[9]	MD- Simu- lation ^[9]	Trans- piration ^[11]
2	135.3	136.1	134	136	159 ± 10	136.7 ± 3.4
4	136.2	134.6	134	155	174 ± 11	
6	139.8	141.6	139	173	184 ± 7	
8	150.0	149	149	192	201 ± 6	

tivierungsenergie beschreibt die innere Verdampfungsenergie. Addition des Terms RT_{av} , wobei T_{av} die mittlere Temperatur der Desorption ist, liefert die gewünschten Verdampfungsenthalpien. Eine Abschätzung der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten bei konstantem Druck für die IL in der flüssigen Phase und in der Gasphase ermöglicht die Berechnung von $\Delta_{\text{Verd}}H_{298}$. Die erhaltenen Werte stimmen ausgezeichnet mit den Resultaten aus der Knudsen-Effusion von Zaitsev et al. überein, liegen aber deutlich unter den Verdampfungsenthalpien von Santos et al., die mit der Mikrokalorimetrie gewonnen wurden (Tabelle 1).^[8,9]

Der Befund, dass sich die Gasphase einer ionischen Flüssigkeit ausschließlich aus Ionenpaaren zusammensetzt, wird gestützt durch jüngste thermochemische Experimente wie die Verbrennungskalorimetrie und die Transpirationsmethode. Emel'yanenko et al. bestimmten erstmals die Bildungsenthalpie in der Gasphase basierend auf gemessenen Verdampfungsenthalpien und Verbrennungsenthalpien einer ionischen Flüssigkeit.^[11] Quantenchemische Berechnungen der Bildungsenthalpie in der Gasphase bestätigen den experimentellen Befund und stützen die thermodynamische Konsistenz des Verfahrens.

Damit ergibt sich die Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten zu destillieren und Aussagen über ihre Flüchtigkeit zu treffen. Durch die Bestimmung der Bildungsenthalpie wurde der Nachweis erbracht, dass die Gasphase einer IL ausschließlich aus Ionenpaaren bestehen muss. Zudem liegen endlich verlässliche Messungen von Verdampfungsenthalpien vor, die mit 120–200 kJ mol^{-1} deutlich unter den in der Vergangenheit angenommenen Werten liegen.

Diese Fakten eröffnen neue Möglichkeiten für Gasphasenprozesse mit ionischen Flüssigkeiten, einschließlich ihrer Reinigung, Hochtemperaturkristallisation und neuen Synthesewegen. Es gibt auch theoretische Implikationen: Die Natur der Gasphase muss vollständig bekannt sein, und der Dampfdruck sowie die Verdampfungsenthalpien müssen verlässlich bestimmt sein, damit sie für eine saubere Parametrisierung bei MD-Simulationen und als „Anker“ für Parameter von Zustandsgleichungen eingesetzt werden können.

Es gibt allerdings noch einige Schwachpunkte in den bisherigen Arbeiten: Im Prinzip gibt es eine Million binärer ionischer Flüssigkeiten, für die physikochemische Eigenschaften so eingestellt werden müssen, dass die Temperatur, die Löslichkeit des Substrats, die Ausbeute und die Selektivität in chemischen Reaktionen optimiert werden können. Bis heute gibt es jedoch nur wenige thermisch wirklich stabile ILs, die Experimente im Temperaturbereich zwischen 500

und 600 K und damit die Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften ermöglichen. Die breit streuenden Werte der bisher gemessenen Verdampfungsenthalpien sind für eine akkurate Parametrisierung neuer Kraftfelder ungeeignet. Beispielsweise liegen die gemessenen Werte für $[\text{C}_8\text{MIM}-\text{NTf}_2]$ zwischen 150 und 192 kJ mol^{-1} (siehe Abbildung 2). Mit anderen Worten: Nachdem eine Reihe von direkten und indirekten Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften zur Verfügung steht, müssen wir nun deren Qualität und Genauigkeit diskutieren, um bei der Entwicklung neuer Kraftfelder voranzukommen. Zu den weiteren Schwachpunkten gehört der nur abgeschätzte Wert der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten bei konstantem Druck zwischen der Gasphase und der Flüssigkeit, der benötigt wird, um die Verdampfungsenthalpie bei 298 K zu bestimmen. Leider sind diese Werte experimentell nicht bekannt. In den meisten Fällen wird ein abgeschätzter Wert von 100 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ für alle ionischen Flüssigkeiten eingesetzt.^[11]

Dampfdrücke, Verdampfungsenthalpien und Siedepunkte sind physikochemische Eigenschaften, die natürlich von der spezifischen Zusammensetzung aus Kationen und Anionen in der ionischen Flüssigkeit abhängen. Bis heute müssen diese Eigenschaften für jede neue IL vermessen werden. Ein Abgleich dieser Eigenschaften sollte fester Bestandteil der Suche nach der besten IL für eine spezifische Anwendung sein. In dieser Hinsicht scheint eine Kombination der Massenspektrometrie mit einer weiteren Methode (Knudsen, thermogravimetrische Analyse (TGA)) der vielversprechendste Weg zur Bestimmung verlässlicher Dampfdrücke und Verdampfungsenthalpien zu sein. Dennoch sind wir heute noch weit davon entfernt, die physikochemischen Eigenschaften (hier die Dampfdrücke und Verdampfungsenthalpien) durch einfache Routinemessungen bestimmen und damit das Design ionischer Flüssigkeiten vorantreiben zu können.

Online veröffentlicht am 14. August 2007

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, im Druck.
- [2] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792–793.
- [3] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116.
- [4] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widgren, *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [5] P. Wasserscheid, *Nature* **2006**, *439*, 797.
- [6] K. Swiderski, A. E. McLean, C. M. Gordon, D. H. Vaughn, *Chem. Commun.* **2004**, 2178–2179.
- [7] L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperança, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6040–6043.
- [8] D. H. Zaitsev, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, A. Tschersich, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303–7306.
- [9] L. M. N. B. F. Santos, J. N. C. Lopes, J. A. P. Coutinho, J. M. S. S. Esperança, L. R. Gomes, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 284–285.
- [10] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, I. J. Villar-Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 982–990.
- [11] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930–3937.