

Mischungen mit niedriger Übergangstemperatur (LTTMs) – eine neue Generation von Designer-Lösungsmitteln

*Maria Francisco, Adriaan van den Bruinhorst und Maaike C. Kroon**

Grüne Lösungsmittel · Lösungsmittel-Design ·
Tiefeutektische Lösungsmittel · Trennverfahren ·
Wasserstoffbrücken

Im Laufe der letzten zehn Jahre trat eine neue Generation von Designer-Lösungsmitteln als vielversprechendes grünes Medium für viele Anwendungen, einschließlich Trennverfahren, in Erscheinung: Mischungen mit niedriger Übergangstemperatur (LTTMs, low-transition-temperature mixtures). Hergestellt werden sie durch Vermischen natürlicher, hochschmelzender Ausgangsmaterialien, die infolge von H-Brücken-Bindungen eine Flüssigkeit bilden. Die zu ihnen zählenden tiefeutektischen Lösungsmittel (DESs) werden als aussichtsreiche Alternative zu konventionellen ionischen Flüssigkeiten (ILs) vorgestellt. LTTMs können einige Grenzen der ILs überwinden und zeichnen sich zudem durch eine günstige und einfache Herstellung aus natürlichen und leicht verfügbaren Ausgangsmaterialien, Bioabbaubarkeit sowie Nachhaltigkeit aus.

1. Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten erhielt die Umweltverträglichkeit – das Konzept „grün“ – einen neuen Stellenwert in der Chemie. Die Definition von nachhaltiger Entwicklung und grüner Chemie veränderte die Denkweise in der Verfahrenstechnik und im Chemieingenieurwesen.^[1,2] Die zwölf neuen Leitlinien der grünen Chemie wurden auf das „neugeborene“ grüne Ingenieurwesen übertragen. Dabei wurde die Verringerung der ökologischen Belastung durch Lösungsmittel aus der chemischen Produktion zum vorrangigen Ziel und damit die Aufgabe, grüne Lösungsmittel als Ersatz für jegliche nichtgrünen Lösungsmittel zu entwickeln.^[3] Es wurde nach sichereren Alternativen mit umweltfreundlicheren Eigenschaften gesucht, und das führte unter anderem zur

Verwendung von „Bio-Lösungsmitteln“, die aus leicht verfügbaren, erneuerbaren Ressourcen hergestellt werden, zum Ersatz flüchtiger organischer Lösungsmittel durch überkritisches CO₂ und zur Verwendung von ILs mit vernachlässigbarem Dampfdruck und damit ohne mögliche Emissionen in die Atmosphäre.^[4] Doch bei der Umsetzung im großtechnischen Maßstab erweisen sich die Abschätzung des Lebenszyklus eines Prozesses, die Verfügbarkeit bestimmter Chemikalien oder Materialien sowie die Kosten und der Grad der Wiederverwendbarkeit des Lösungsmittels als Engpässe.

In einem kürzlich erschienenen Editorial in *Organic Process Research and Development*^[5] wird Chemikern davon abgeraten, Lösungsmittel zu verwenden, die als giftig, gefährlich für großmaßstäbliche Anwendungen oder teuer zu entsorgen gelten. Im Lösungsmittelbereich wurden unter anderem mit Wasser,^[6] Glycerol,^[7] Polyethylenglycol,^[8] perfluorierten Lösungsmitteln,^[9] Ethyllactat,^[10] überkritischen Flüssigkeiten^[11] und ILs^[12] vielversprechende Ergebnisse erzielt.

2003 präsentierten Abbott et al.^[13] einen neuen Typ von Lösungsmittel, der durch Vermischen von Harnstoff und Cholinchlorid – beides Materialien mit hohem Schmelzpunkt – hergestellt wird. Damit wurde ein neuartiges Lösungsmittelsystem aus natürlichen und erneuerbaren Ausgangsmaterialien eingeführt. Diese Mischungen bilden ein Eutektikum mit einem breiten Flüssigkeitsbereich und interessanten Eigenschaften als Lösungsmittel. Wasserstoffbrücken sind die Haupttriebkraft für dieses Phänomen. Das Studium der H-Brücken-Donor/Akzeptor-Kombinationen ermöglicht es, die

[*] Prof. Dr. M. C. Kroon
Faculteit Scheikundige Technologie
Technische Universiteit Eindhoven
Den Dolech 2, 5612 AZ, P.O. Box 513, STO 1.22
Eindhoven (Niederlande)
E-Mail: M.C.Kroon@tue.nl
Homepage: <http://www.tue.nl>
Dr. M. Francisco, M.Sc. A. van den Bruinhorst
Faculteit Scheikundige Technologie
Technische Universiteit Eindhoven, STO 1.21 (Niederlande)

Beschaffenheit, die physikalischen Eigenschaften und das Phasenverhalten dieser neuen Familie von Designer-Lösungsmitteln maßzuschneidern.

2. Tiefeutektische Mischungen als Lösungsmittel

Der Begriff „tiefeutektisches Lösungsmittel“ (DES, deep-eutectic solvent) wurde von Abbott et al. 2003 geprägt.^[13] Sie hatten die Idee, durch das Vermischen zweier fester Materialien mit hohem Schmelzpunkt eine Flüssigkeit zu erhalten. Seitdem hat die Zahl an Veröffentlichungen über DESs deutlich zugenommen: Bis Oktober 2012 gab es im ISI Web of Science etwa 200 Treffer für den Begriff „deep-eutectic solvent“.

Das Wesentliche an der Entdeckung von Abbott et al. ist die Wechselwirkung von quartären Ammoniumsalzen mit Harnstoff (Schmelzpunkt 133 °C). Das am häufigsten verwendete Salz ist (2-Hydroxyethyl)trimethylammoniumchlorid (Cholinchlorid, Schmelzpunkt 302 °C). Diese Kombination aus festen Ausgangsmaterialien ergibt eutektische Mischungen, die bei Umgebungstemperatur flüssig sind (Schmelzpunkt 12 °C bei einem Molverhältnis von 2:1) und ungewöhnliche Lösungsmittelleigenschaften haben.^[13,14] Allerdings war die Idee nicht neu; eutektische Mischungen waren bereits bekannt und wurden beispielsweise eingesetzt, um den Schmelzpunkt von Salzen durch Bildung von Metall-Halogenid-Komplexen zu verringern.^[15,16] Zusätzlich war beschrieben worden, dass Harnstoff mit einigen Halogenidsalzen^[17] eine eutektische Mischung bildet, indem er die Gitterenergie und damit den Schmelzpunkt des Systems herabsetzt. Mehrere Theorien wurden zur Erklärung der Bildung stabiler Flüssigkeiten entwickelt. Einige Autoren unterstützen die Idee einer Clusterbildung, während andere das eutektische Phänomen als eine mechanische Mischung zweier Komponenten erklären.^[18,19]

Abbott et al. schlugen Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoff und dem Chlorid-Ion des Cholinsalzes als Hauptgrund für die starke Gefrierpunkterniedrigung der Mischung vor. Ein DES wäre prinzipiell das Ergebnis einer richtigen Kombination eines H-Brücken-Donors (HBD) mit einem H-Brücken-Akzeptor (HBA; Abbildung 1). Selbstassoziation von HBD und HBA verringerte dann die Entropiedifferenz des Phasenübergangs.^[20]

Viele unterschiedliche Kombinationen von Ausgangsmaterialien zeigen eutektisches Verhalten. Welche Wechselwirkungen vorliegen, hängt jedoch vom Typ der Partner ab: die

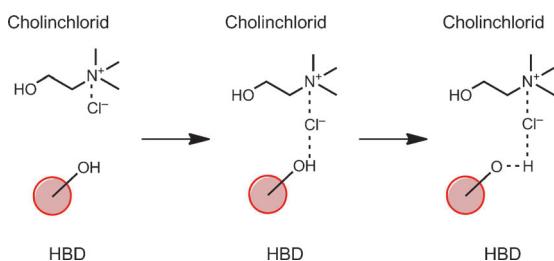


Abbildung 1. Wechselwirkung eines HBD mit dem quartären Ammoniumsalz Cholinchlorid.^[20]



Maaike Kroon erhielt ihren M.Sc. with honors in Chemieingenieurwesen von der TU Delft (2004) und den 1. Preis der DSM Science & Technology Awards sowie den Umweltchemiepreis der königlichen holländischen chemischen Gesellschaft für ihre Promotionsarbeit (2006). Sie war als Gastwissenschaftlerin am MATGAS-Forschungszentrum in Barcelona (2007) und an der Stanford University in Palo Alto (2008–2009). Mit 29 Jahren wurde sie auf eine ordentliche Professur an die Technische Universität Eindhoven (TU/e) berufen und leitet dort seit März 2011 ihre eigene Forschungsgruppe. Ihr Schwerpunkt liegt in der Entwicklung neuartiger Agentien für hochselektive Trennverfahren nach dem Affinitätsprinzip.



Maria Francisco erhielt 2006 ihren Chem.-Eng.-Abschluss von der Universität in Santiago de Compostela. 2010 promovierte sie in Chemie- und Umwelttechnik und wurde mit dem EFCE Excellence Award in Thermodynamik und Transporteigenschaften ausgezeichnet. Sie ging mit einem Marie-Curie-Stipendium an die Universität in Las Palmas de Gran Canaria und an das QUIL (an der Queen's University of Belfast). 2010 arbeitete sie als Postdoc am EBI der University of Berkeley. Zurzeit ist sie Postdoc in der Arbeitsgruppe für Trenntechnologie der TU/e. Ihre Schwerpunkte sind die angewandte Thermodynamik und Trennmethoden.



Adriaan van den Bruinhorst erhielt 2009 seinen B.Sc. und 2012 seinen M.Sc. with honors in Chemieingenieurwesen an der Tu/e. Seine Masterarbeit „Processing Lignocellulosic Biomass with Natural Low Transition Temperature Mixtures (LTTMs)“ wurde mit dem Taminco Green Footsteps Award 2012 für das Thema grüne Lösungsmittel ausgezeichnet. Das Projekt wurde in der Arbeitsgruppe für Trenntechnologie der TU/e entwickelt, der er sich im September 2012 anschloss. Seine Schwerpunkte sind Trennverfahren, grüne Technologien und Reaktortechnik.

„Magie“, Flüssigkeiten durch das Mischen von zwei oder mehr Feststoffen zu bilden. Wasserstoffbrücken oder sogar Van-der-Waals-Kräfte beeinträchtigen das Kristallisierungsvermögen der ursprünglichen Verbindungen. In der Umgebung bestimmter HBDs bilden Halogenidsalze DESs durch Abschirmung der Ladung. Diese H-Brücken-Wechselwirkungen zeigen sich in den ¹H-NMR-Spektren, den kristallographischen Daten oder den FAB-MS-Analysen der Mischungen, wie bereits berichtet wurde.^[21] Die Stärke der Wasserstoffbrücken kann mit der Phasenübergangstemperatur, der Stabilität und den Lösungsmittelleigenschaften der jeweiligen Mischung korreliert werden. Allgemein gilt: Je größer die Fähigkeit zur H-Brücken-Bildung bei den Partnern (dem HBD und dem Salzanion) ist, desto größer ist die Erniedrigung des Gefrierpunktes. Deshalb beeinflusst die Symmetrie des Salzkations auch die Verläufe bei den Übergangstemperaturen.^[13]

Seit der ersten Veröffentlichung über DESs 2003 wurden weitere Kombinationen von DES-Paaren erforscht. Auf der Suche nach erneuerbaren und umweltfreundlichen Lösungsmitteln setzten sich Harnstoff (Donor) und Cholinchlorid (Akzeptor) an die Spitze der Kandidatenliste für natürliche und „trinkbare“ Bestandteile von DESs. Das quartäre Ammoniumsalz Cholinchlorid gilt als essentieller Nährstoff, der aus Biomasse extrahiert werden kann, und wird häufig den Vitaminen des B-Komplexes zugeordnet.^[22] Harnstoff spielt eine wichtige Rolle im Metabolismus stickstoffhaltiger Verbindungen durch Säugetiere und ist der am meisten verkaufte Stickstoffdünger. Cholin-Kationen und verwandte Kationen, z.B. Betain-Kationen, können mit geeigneten Anionen wie Saccharinat, Lactat und Hexanoat zu „trinkbaren“ Lösungsmitteln kombiniert werden.^[23,24] 2011 beschrieben Choi et al.^[25] die Entdeckung von 30 Kombinationen mit Cholinchlorid, natürlichen Carbonsäuren, verschiedenen Zuckern und sogar Wasser, die viskose, als „natürliche tiefeutektische Lösungsmittel“ (NADESs) bezeichnete Flüssigkeiten bilden.

NADESs sollen Metabolite in Pflanzen auflösen können. Auch andere Autoren entwarfen neue „grüne“ Lösungsmittel nach dieser Strategie.^[26,27] Neue natürliche LTTMs, die sich aus Cholinchlorid, Aminosäuren, verschiedenen natürlichen Carbonsäuren und anderen umweltfreundlichen Ausgangsmaterialien zusammensetzen, wurden auch von unserer Arbeitsgruppe eingeführt,^[28] doch die Bildungsprinzipien sind noch immer nicht gut verstanden. Die Angleichung der Protonenaffinität (PA) durch den pK_a -Wert spielt eine Rolle bei der Stärkung von Wasserstoffbrücken, sodass zur Auswahl der H-Brücken-Partner die pK_a -Verschiebungsregel herangezogen werden kann.^[29] Abbildung 2 zeigt gängige Beispiele von HBDs und HBAs, die zu einer LTTM kombiniert werden können.

Bevor die Mischung aus Harnstoff und Cholinchlorid als „tiefeutektisches Lösungsmittel“ eingeführt wurde, hatten die beschriebenen LTTMs keinen Namen. Die Eignung dieser Kombinationen für eine Vielzahl an Anwendungen und der Mangel an standardisierter Literatur erschweren es, wissen-

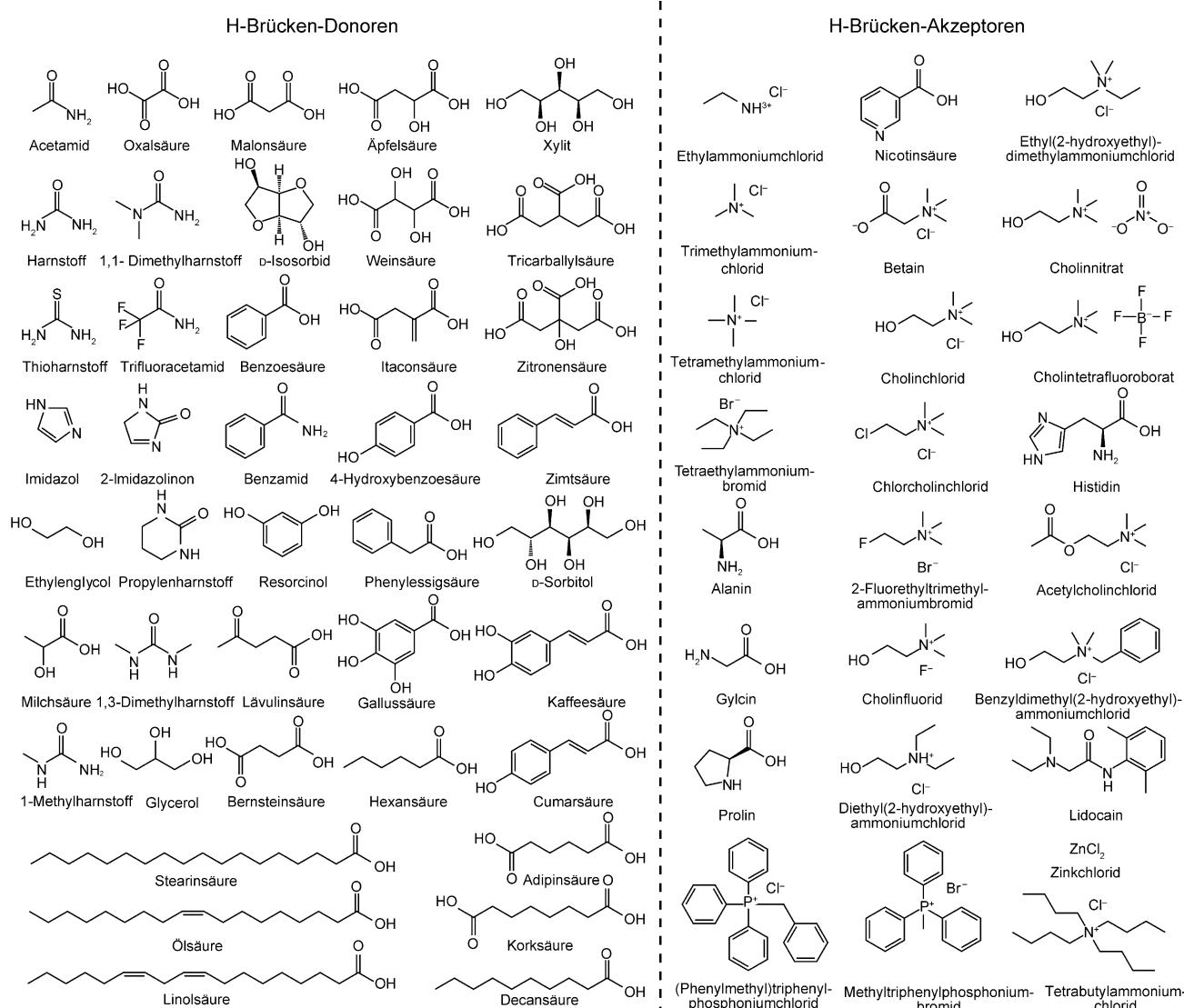


Abbildung 2. Molekulare Strukturen von HBDs und HBAs, die zu einer LTTM oder einem DES kombiniert werden können.

schaftliche Publikationen zu finden, in denen sie erwähnt werden. So beansprucht ein Patent von 2002^[30] bereits die Möglichkeit der Bildung zahlreicher eutektischer Flüssigkeiten für kosmetische Anwendungen. Arbeiten über LTTMs, die aus ungewöhnlichen Verbindungen wie Phosphonium-, Imidazolium- oder Pyridiniumsalzen bestehen, sind ebenfalls schwierig aufzuspüren.^[31-33]

Dank der vielfältigen Möglichkeiten, die Ausgangsmaterialien zu kombinieren, ist es sehr einfach, die physikalischen Eigenschaften und das Phasenverhalten der LTTMs sowie ihre Fähigkeit, zahlreiche Stoffe unterschiedlicher Natur zu lösen, maßzuschneidern. Neben ihrer einstellbaren Zusammensetzung haben die meisten LTTMs weitere vorteilhafte Qualitäten als Lösungsmittel. Dazu gehören ein breiter Flüssigkeitsbereich, Wasserverträglichkeit, niedriger Dampfdruck, Nichtentflambarkeit, Bioverträglichkeit und -abbaubarkeit. Eine ihrer nützlichsten Eigenschaften ist jedoch die einfache Herstellung. LTTMs können einfach durch Mischen der Ausgangsmaterialien bei mäßigen Temperaturen gebildet werden, ohne dass eine weitere Reinigung notwendig ist. Viele von ihnen können aus günstigen, leicht verfügbaren und toxikologisch gut charakterisierten Ausgangsstoffen hergestellt werden, was zugleich niedrige Kosten bedeutet.^[28] DESs gelten als vielseitige Alternative zu konventionellen ILs, da sie die meisten Vorteile der ILs teilen und zugleich einige ihrer Einschränkungen überwinden.^[34] Zudem scheint es wahrscheinlich, dass die Ausgangsmaterialien der LTTMs durch Zerstörung oder Veränderung der Komplexstrukturen in ihrer Matrix leicht zurückzugewinnen sind. Diese Rückgewinnung beruht auf dem Fehlen chemischer Reaktionen bei der Bildung der LTTMs. Lösungsmittel, die keine Wasserstoffbrücken bilden, können die Ladungsverschiebung der Komponenten stören, wodurch Keimbildungsprozesse zur Rekristallisation der Ausgangsverbindungen eingeleitet werden. Abbildung 3 zeigt in unserem Labor hergestellte flüssige Mischungen.



Abbildung 3. Von links nach rechts: Milchsäure (fest), Milchsäure/Prolin-Mischung (flüssig), Prolin (fest), Oxalsäure/Prolin-Mischung (flüssig) und Oxalsäure (fest) bei Raumtemperatur.

3. Physikochemische Eigenschaften von LTTMs und DESs als Designer-Lösungsmittel

Im Allgemeinen machen einige ihrer Eigenschaften flüssige Lösungsmittel mehr oder weniger als Reaktions-, Trenn-

oder Wärmeübertragungsmedien geeignet. Diese Eigenschaften schließen physikalische Größen wie Dichte, Viskosität, Flüssigkeitsbereich, Dampfdruck, Brechungsindex, relative Dielektrizitätskonstante und Wärmekapazität ein. Die ebenfalls zu diskutierenden „chemischeren“ Eigenschaften umfassen unter anderem Polarität, Fähigkeit zur Wasserstoffbrückenbildung und Strukturbildung.^[35] Für jede Anwendung gibt es zahlreiche Auswahlkriterien. Es muss ein Kompromiss zwischen den Lösungsmittelleigenschaften, der Umweltfreundlichkeit und der ökonomischen Bewertung des Prozesses erzielt werden. Wäre es nicht traumhaft, einen Zauberstab zu besitzen, der alles gleichzeitig ermöglichte?

Mit etwas Ähnlichem im Sinn, aber auf einem anderen Gebiet forderte der visionäre Physiker Richard P. Feynman die wissenschaftliche Gemeinschaft auf dem ACS-Treffen 1959 mit einer einfachen Frage heraus: „*What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms in the way we want them?*“^[36] Das ist der Schlüssel zur Nanotechnologie und Materialwissenschaft, aber auch der Kern der verbreiteten IL-Technologie. K. Seddon beschrieb ILs als „Designer-Lösungsmittel“ mit den Worten: „*In theory at least, ionic liquids can be designed to deliver almost any set of physical and chemical properties for almost any application in the chemical sciences. The solubility and miscibility characteristics of ionic liquids can therefore, in principle, be tailored for specific applications by changing the structure and nature of the cations and/or anions*“.^[37,38]

DESs sind Mischungen aus HBDs und HBAs, die Flüssigkeiten mit vergleichbaren Eigenschaften wie ILs bilden. Sie haben wesentliche Vorteile gegenüber konventionellen Lösungsmitteln: Ihre Strukturen können über die Art und das Verhältnis der H-Brücken-Komponenten angepasst werden, was einen zusätzlichen Freiheitsgrad liefert. Aus diesem Grund werden auch alle Eigenschaften vom Molverhältnis der Verbindungen in der Mischung beeinflusst. Temperatur, pH-Wert oder Wassergehalt haben ebenfalls große Auswirkungen auf das physikalische und chemische Verhalten der DESs.

3.1. Einfluss der Zusammensetzung

Abbott et al.^[33] beschrieben DESs mit der in Abbildung 4 wiedergegebenen allgemeinen Formel. Wegen der großen Zahl möglicher Variationen der Formel (etwa 10⁶ DESs wären prinzipiell möglich) erforschten sie den Einfluss der Beschaffenheit jedes Bauelements auf die physikalischen Eigenschaften des entstehenden DES. Diese Studie ist jedoch nur die Spitze des Eisbergs, denn unter Verwendung verschiedener Salze oder auch zwitterionischer Ausgangsmate-

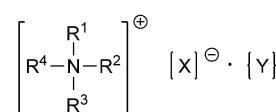


Abbildung 4. Allgemeine Formel eines DES nach Abbott et al.^[33]

- a) $Y = MCl_x$ mit $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$;
- b) $Y = MCl_x \cdot \gamma H_2O$ mit $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$;
- c) $Y = R^5Z$ mit $Z = CONH_2, COOH, OH$.

rialien wie quartärer Phosphoniumsalze, ILs oder Aminosäuren kann eine noch viel breitere Vielfalt bei den LTTMs erreicht werden.

Zwischen der eutektischen Temperatur und der Bildungsenthalpie der Ausgangsmaterialien konnte keine Korrelation festgestellt werden. Dagegen wurde eine Beziehung zwischen dem Gefrierpunkt und der Gitterenergie des Salzes (oder HBA) und der Entropieänderung bei der Bildung der Flüssigkeit vermutet.^[34] Das Komponentenverhältnis, bei dem ein eutektischer Punkt vorliegt, hängt von der Stöchiometrie des gebildeten Komplexes ab. Das Molverhältnis von Salz zu HBD, bei dem die Mischung mit der niedrigsten Schmelztemperatur resultiert, hängt von der Art des Salzes und des HBD ab. In einer kürzlich erschienenen Übersicht^[39] folgerten Zhang et al., dass Carbonsäuren oder von Zuckern abgeleitete Polyole die Donoren sind, die mit einem Akzeptor-Salz jeweils zum niedrigsten Gefrierpunkt führen. Im Fall von Cholinchlorid bilden sie DESs, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Die Art des Salzes beeinflusst die Abschirmung der Ladung und somit die Stärke der Wasserstoffbrücken. In Abbildung 5 sind Phasenübergangstemperaturen für verschiedene Kombinationen von HBDs und HBAs aus der Literatur zusammengestellt.^[28,39,40]

Die Dichte ist eine physikalische Stoffeigenschaft und von speziellem Interesse für die chemische Verfahrenstechnik. Sie ändert sich mit der Art und dem Molverhältnis der Komponenten eines DES. Generell gilt, je höher der relative Anteil an Salz ist, desto größer ist die strukturierende Wirkung auf die Flüssigkeit und desto geringer ist das freie Volumen. Ein geringeres freies Volumen bedeutet weniger Molekülbewegung und damit höhere Viskosität.

Vor kurzem wurden die zur Vorhersage der Dichte von ILs entwickelten Methoden^[41] erfolgreich auf die neu gebildeten DESs angewendet.^[42] Diese Methoden ermöglichen durch Kombination der Konzepte von Gruppenbeitragsmethoden und künstlichen neuronalen Netzwerken die Abschätzung der Dichten für verschiedene DES-Familien. Die von Spencer und Danner^[43] modifizierte Rackett-Gleichung wurde eingesetzt, um die Dichte der DESs vorauszusagen. Da diese Strategie die modifizierte Lydersen-Joback-Ried-Methode nutzt, um die kritischen Punkte zu berechnen, werden bei DESs mit niedrigem Molekulargewicht kleinere Abweichungen von den experimentellen Werten erhalten.

Die Viskosität einer Flüssigkeit ist ein Maß für den intrinsischen Fließwiderstand und spiegelt so die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen in dieser Flüssigkeit wieder. Kürzlich wurde die Lochtheorie für Flüssigkeiten auf ILs und DESs angewendet, wobei sich herausstellte, dass diese signifikant höhere Viskositätswerte als die meisten molekularen Lösungsmittel und geschmolzenen Salze aufweisen.^[44] Dieser ungewöhnliche Viskositätsanstieg steht in Beziehung zum geringen freien Volumen.^[45] Salz, das in großer Menge im DES-System vorhanden ist, stört die intermolekularen Wechselwirkungen, schafft mehr freies Volumen und senkt somit die Viskosität. Die Oberflächenspannung folgt einem ähnlichen Trend.^[44]

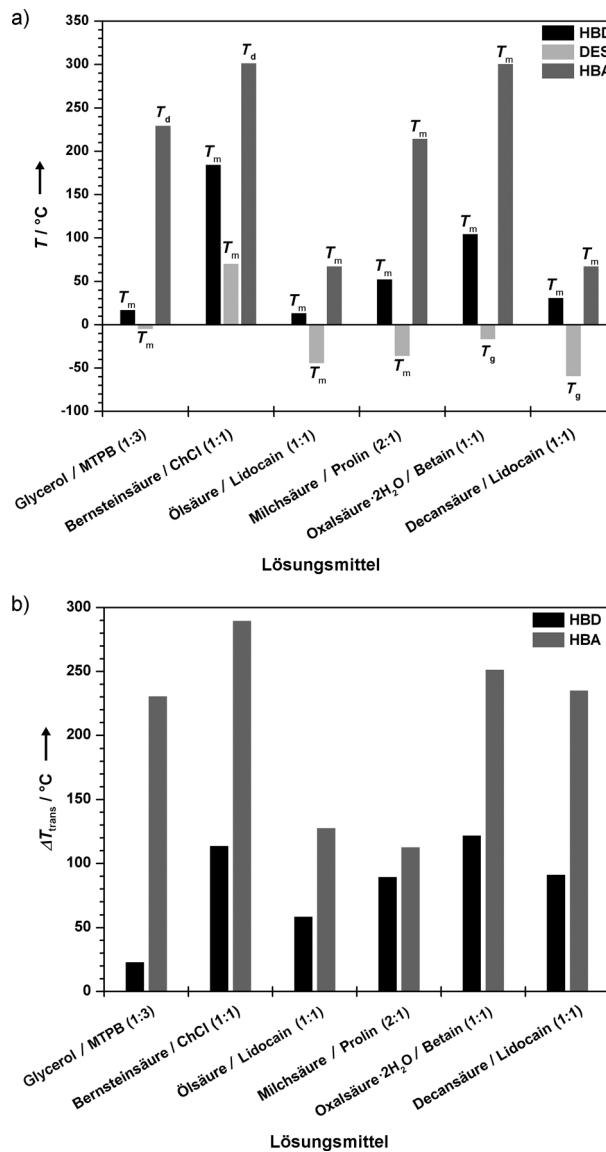


Abbildung 5. a) Übergangstemperaturen einiger repräsentativer LTTMs und ihrer Komponenten; T_d : Zersetzungspunkt, T_g : Glas-, T_m : Schmelztemperatur. b) Unterschiede zwischen den Übergangstemperaturen T_{trans} einiger repräsentativer LTTMs und ihrer Komponenten.^[28,39,40] MTPB: Methyltriphenylphosphoniumbromid.

3.2. Einfluss der Temperatur

Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit sind temperaturabhängige Eigenschaften (siehe Abbildungen 6 und 7). Das Molvolumen einer flüssigen Lösung steigt mit der Temperatur, da höhere Temperaturen stärkere Molekülbewegungen bedeuten. Aber diese Änderung in der Molekülbewegung und die Abweichung vom Idealverhalten flüssiger Mischungen hängt von der Art der beteiligten Wechselwirkungen ab. Der Einfluss der Temperatur auf die Dichte ist wohlbekannt und für die meisten konventionellen Lösungsmittel und ILs verstanden. Bei allen beschriebenen DESs wurde ebenfalls eine lineare Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur beobachtet.^[42] Dem folgend zeigten Kareem et al. für DESs auf Phosphoniumsalzbasis eine li-

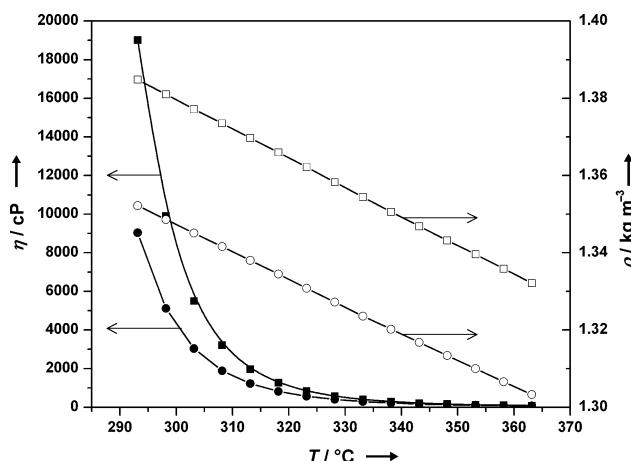


Abbildung 6. Viskosität η (ausgefüllt) und Dichte ρ (nicht ausgefüllt) von Oxalsäure-Prolin-Mischungen bei Molverhältnissen von 1:1.5 (Quadrat) und 1:1 (Kreis). Experimentelle Daten aus unserer Gruppe (unveröffentlichte Ergebnisse).

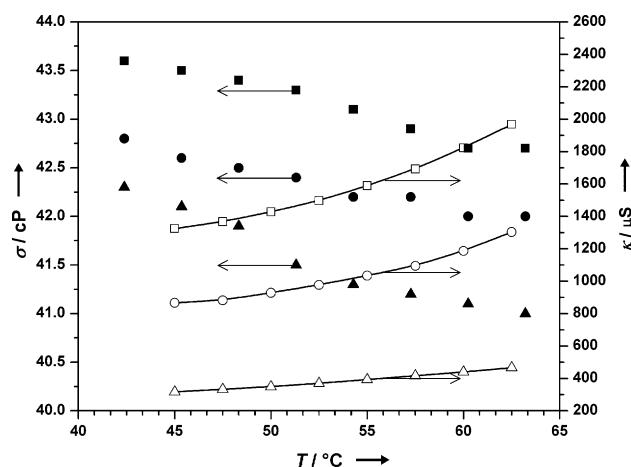


Abbildung 7. Oberflächenspannung σ (ausgefüllt) und Leitfähigkeit κ (nicht ausgefüllt) als Funktion der Temperatur für 1,6-Hexandiol-Cholinchlorid (ChCl)-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung (Quadrat: 25, Kreis: 15, Dreieck: 5 % ChCl).^[20]

neare Abhängigkeit des Brechungsindex und pH-Werts von der Temperatur.^[31] Allerdings ist der Brechungsindex von der Dielektrizitätskonstanten und der magnetischen Permeabilität abhängig. Beide Eigenschaften können sich mit der Temperatur ändern, jedoch nicht linear, sodass es keine einfache Beziehung zwischen Brechungsindex und Temperatur gibt. Die Änderungen bei anderen Eigenschaften wie der Leitfähigkeit oder Viskosität werden mit dem Arrhenius-Modell oder anderen Modellen wie dem Vogel-Tamman-Fulcher(VTF)-Modell beschrieben.^[46]

3.3. Einfluss des Wassergehalts

Einer der Nachteile der IL-Technologie ist, dass für viele Anwendungen eine hohe Reinheit des Lösungsmittels benötigt wird. ILs sind Substanzen, die vollständig aus Ionen be-

stehen, sodass jede Art von ionischer oder molekularer Verunreinigung ihre Eigenschaften erheblich beeinflusst. Einige dieser Verunreinigungen können bei gewissen Temperaturen sogar mit Wasser reagieren und gefährliche und ätzende Nebenprodukte (z. B. HF) bilden. In realen Anwendungen ist eine Wasseraufnahme des Lösungsmittels aus der umgebenden Atmosphäre schwer zu vermeiden. Deshalb ist der Einfluss des Wassergehalts auf die IL-Eigenschaften ein aktuelles Forschungsthema.^[47]

Die Überlegenheit von Wasser als Lösungsmittel kann vielen Faktoren zugeschrieben werden. Einer davon ist sein Vermögen, mit vielen gelösten Stoffen Wasserstoffbrücken zu bilden. LTTMs entstehen durch das Mischen zweier Ausgangsmaterialien, die in der Lage sind, Wasserstoffbrücken zu bilden. Wegen seiner hohen Polarität kann Wasser als eine der wenigen in großer Menge vorhandenen natürlichen Substanzen als Donor wie als Akzeptor fungieren. Daher dürfte Wasser starke Wechselwirkungen mit LTTM-Komponenten aufweisen. Die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von LTTMs sind wahrscheinlich stark hygroskopisch. Bei der Bildung einer LTTM konkurriert Wasser mit beiden LTTM-Komponenten um die H-Brücken-Bildung. Deshalb ist anzunehmen, dass LTTMs weniger hygroskopisch sind als ihre Ausgangsmaterialien. Dies ist jedoch nicht immer richtig. In einigen Fällen interferiert Wasser mit der Koordinationsosphäre der Ionen und begünstigt die Wechselwirkungen und den entropischen Zustand der Mischung. Daher kann Wasser ein Teil der LTTM-Struktur sein. Tatsächlich können LTTMs mit der hydratisierten Form ihrer Komponenten, z. B. hydratisierten Salzen und Säuren, erhalten werden. Dieser Einchluss von Wasser in die Struktur hat die gleiche Wirkung wie eine Veränderung der LTTM-Zusammensetzung. Aus diesem Grund ergeben hydratisierte Salze oder Säuren nicht unbedingt bei gleichem Molverhältnis wie wasserfreie Salze bzw. Säuren eine LTTM. Beispielsweise bildet wasserfreie und dihydratisierte Oxalsäure mit verschiedenen HBAs bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen LTTMs.^[28] Daher verändert sich der Flüssigkeitsbereich einer LTTM durch die Zugabe von Wasser. Abbott et al. bewiesen bereits 2004, dass die Hydratisierung von Metallsalzen für die Steuerung der Koordination um Ionen entscheidend ist.^[48a]

Wenn LTTMs ohne hydratisierte Komponenten hergestellt werden, kann auch noch während der Herstellung Wasser zugegeben werden, das in das intermolekulare Netzwerk aufgenommen wird. Allerdings ist dies sehr schwer nachzuweisen; es wird aus der Tatsache gefolgert, dass nach der Zugabe von Wasser zu bestimmten nichthydratisierten LTTMs eine kleine Menge Wasser durch Vakuumdestillation nicht mehr entfernt werden kann. Vermutlich wird das Wasser durch stärkere intermolekulare Bindungen selbst Teil des Lösungsmittels.

Wasser hat eine geringere Viskosität und Dichte als gewöhnliche LTTMs, was bei Erhöhung des Wassergehalts zu einer Abnahme der Werte beider Eigenschaften führt. Es wurde auch festgestellt, dass der Einfluss durch die Zugabe von Wasser mit dem Unterschied in der Viskosität und Dichte von Wasser und den LTTMs skaliert. Wir beobachteten, dass nach Wasserzugabe die Änderung der relativen Dichte viel geringer ist als die Abnahme der Viskosität.^[48b]

4. Molekulare oder ionische Form: DESs gegenüber ILs

DESs, die aus Cholinchlorid und einem HBD zusammengesetzt sind, wurden als vielseitige Alternative zu ILs vorgestellt.^[34] Aber ... was verbirgt sich hinter diesem Konzept?

DESs scheinen interessante Alternativen zu ILs zu sein, da sie viele der günstigen Lösungsmittelleigenschaften von ILs aufweisen und zugleich einige der Probleme bei Anwendungen im großen Maßstab überwinden, wie in früheren Abschnitten beschrieben wurde. DESs haben einen der wichtigsten Vorteile mit den ILs gemeinsam: die Möglichkeit, physikalische Eigenschaften und Phasenverhalten durch die Wahl der richtigen Komponenten bezüglich chemischer Beschaffenheit, relativer Zusammensetzung oder Wassergehalt maßzuschneidern. Dabei ist die Flexibilität sogar größer als bei ILs, weil es bei DESs keine strengen Kriterien hinsichtlich der Stöchiometrie gibt. Anders als bei der IL-Synthese läuft bei der Herstellung von DESs keine Reaktion ab; vielmehr bewirken intermolekulare Wechselwirkungen in einem gewissen Molverhältnisbereich die Bildung einer Flüssigkeit.^[28,49] Das bedeutet, dass man die physikalischen Eigenschaften, die Fähigkeit, gewisse Solute zu lösen, und das Phasenverhalten von DESs über das Verhältnis ihrer Komponenten einstellen kann. Damit steht ein Freiheitsgrad mehr für das Design von Lösungsmitteln für ganz bestimmte Aufgaben zur Verfügung.

Wie ILs können auch DESs als umweltfreundliche Lösungsmittel entwickelt werden. Zudem lassen sich DESs einfacher aus verfügbaren Materialien, mit höherer Reinheit und mit niedrigeren Kosten produzieren als ILs. Die Herstellung der DESs umfasst lediglich einen Mischen-und-Erwärmen-Schritt und erfordert keine weitere Reinigung.

Obwohl DESs viele Charakteristika mit ILs teilen, sind sie grundsätzlich verschieden: DESs sind Mischungen, keine Ionenverbindungen. Wie bereits erläutert, verhindern Wasserstoffbrücken und Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Kristallisation der Ausgangsmaterialien, weshalb die Mischungen im flüssigen Zustand bleiben. Stärke und Art der intermolekularen Kräfte führen zu Löchern oder Leervolumina, die in unterschiedlicher Menge und Größe entstehen und die eine höhere oder niedrigere Beweglichkeit der Moleküle und Ionen bewirken. Diese Wechselwirkungen sind elektrostatisch, was bedeutet, dass sie zur lokalen Ladung an den Positionen der Moleküle in Beziehung stehen.

In einer interessanten Kurzmitteilung beschrieben Bica et al.^[40] die Verflüssigung eines festen Arzneimittels (Lidocain) durch Mischen mit bestimmten Fettsäuren. Auf der Suche nach neuen IL-Formulierungen für Anästhetika beobachteten die Autoren die H-Brücken-gestützte Bildung einer flüssigen Phase aus den festen Ausgangsmaterialien. Es gab keinen Hinweis auf einen Protonentransfer, der zur erwarteten ionischen Form geführt hätte. Die Autoren postulierten eine unbekannte Form der Protonenwechselwirkung zwischen Säure und Base. Auf der Grundlage ihrer umfassenden Erfahrungen auf dem Gebiet der protischen ionischen Flüssigkeiten erstellten sie folgende Skala für die Protonenwechselwirkung/übertragung in unterschiedlichen Klassen

von Mischungen/Lösungsmitteln: nichtmischbare Komponenten < Eutektika < tiefe Eutektika < partiell ionisierte ILs < vollständig ionisierte ILs.

Zu den meisten der LTTMs und DESs, die bis heute untersucht wurden, existiert eine ionische Form, die eine IL bildet. Ein Beispiel ist das Paar Cholinlactat (IL) und Milchsäure/Cholinchlorid (LTTM; Abbildung 8). Was ent-



Abbildung 8. Proben der LTTM Milchsäure/Cholinchlorid (2:1; links) und der IL Cholinlactat (rechts) bei Raumtemperatur.

scheidet über das Vorliegen der IL- oder DES-Form? Die Wahl der HBD/HBA-Kombination ist entscheidend. Die pK_a -Werte der DES-Komponenten beeinflussen die Stärke der Wasserstoffbrücken in der Mischung, und dieses Faktum muss bei der Wahl der Komponenten berücksichtigt werden.^[29] Auch die Acidität des Protons spielt bei der Bildung einer molekularen LTTM anstelle einer IL eine Rolle. So liefert die Kombination von Milchsäure mit Cholinchlorid bei Raumtemperatur eine LTTM. Die IL Cholinlactat entsteht (bei gleichzeitiger Bildung von HCl) nicht, da HCl eine stärkere Säure als Milchsäure ist. Dagegen resultiert beim Mischen von Zitronensäure mit Cholinhydroxid die IL Cholinlactat (und gleichzeitig H_2O) anstelle einer LTTM, da Zitronensäure eine stärkere Säure als H_2O ist. Zur Bildung einer IL muss also eine stärkere Base mit höherem pK_a -Wert mit dem HBD kombiniert werden oder eine stärkere Säure mit dem HBA.

Abbildung 9 zeigt die IR-Spektren der IL Cholinlactat und der LTTM aus Milchsäure und Cholinchlorid (2:1).^[28] Bei der aus Milchsäure und Cholinchlorid bestehenden LTTM tritt das Signal der Carbonsäureeinheit der Säure (1710 cm^{-1} für die $C=O$ -Gruppe) auf, bei der IL Cholinlactat dagegen nur das Lactatsignal (1550 cm^{-1} für die $C=O$ -Gruppe). Für die Anwesenheit von Lactat in der LTTM gibt es keine Belege. Zusätzlich wurde bei der LTTM eine Verschiebung des 1H -NMR-Signals zu tieferem Feld beobachtet, was ebenfalls auf H-Brücken-Wechselwirkungen hinweist.

Die Tatsache, dass die Ausgangsmaterialien ihren molekularen Zustand nach dem Mischen in der flüssigen Phase beibehalten, ermöglicht eine einfache Aufbereitung des DES nach seiner Verwendung als Lösungsmittel: Die Zugabe eines Agens, das die intermolekularen Wechselwirkungen stören

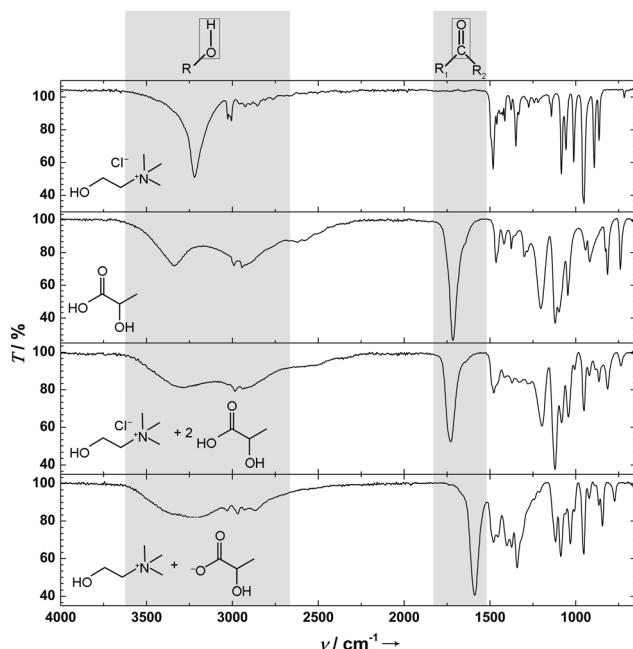


Abbildung 9. FT-IR-Spektren von reinem Cholinchlorid, Milchsäure, einer LTTM aus Milchsäure und Cholinchlorid (Molverhältnis 2:1) und der IL Cholinlactat.^[28]

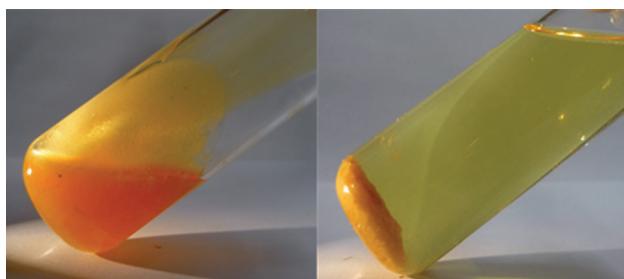


Abbildung 10. Fällung von Äpfelsäure/Glycin (1:1) durch Zugabe von Ethanol; 2 mL EtOH/1.5 g Mischung (links); 9 mL EtOH/1.5 g Mischung (rechts).

kann, führt zur Kristallisation beider oder einer der Ausgangskomponenten (Abbildung 10).^[26]

Einen interessanten Einblick in die Molekülbewegung und Ionendiffusion in DESs gibt eine neue Veröffentlichung,^[50] in der beschrieben wird, dass der Diffusionsmechanismus nicht mit der gewöhnlichen Stokes-Einstein-Gleichung übereinstimmt. Vielmehr stützte er trotz des Vorliegens einer großen Zahl an molekularen Komponenten in der Flüssigkeit ein IL-artiges Verhalten diskreter Ionen. In DESs ist jedoch das freie Volumen wegen der geringeren Aggregation der Hohlräume größer als in ILs.

DESs weisen gegenüber den ILs einen weiteren interessanten Vorteil auf: Die meisten sind enzymtolerante Lösungsmittel. Die Möglichkeit, den pH-Wert durch Veränderung der Zusammensetzung oder der Temperatur zu beeinflussen, vereinfacht die Schaffung einer enzymtoleranten Umgebung. Zudem kann die Salzkonzentration so eingestellt werden, dass sie die Enzymaktivität nicht beeinträchtigt. Ei-

nige LTTMs können sogar durch Mischen zweier Komponenten, die keine Salze sind, gebildet werden.

Lindberg et al.^[51] beschrieben DESs als vielversprechende Alternativen zu ILs bei der Verwendung als Cosolventien für die Biokatalyse. Als Cosolventien bieten DESs die Möglichkeit, die Regioselektivität in der Katalyse und somit die Reinheit des Produkts zu beeinflussen, obwohl sie als einfache Lösungen ihrer Komponenten betrachtet werden können. Gorke et al.^[52] bewiesen, dass bei der durch immobilisierte CALB katalysierten Umesterung die anfängliche spezifische Aktivität in DESs vergleichbar oder höher war als in typischen ILs oder konventionellen Lösungsmitteln wie Toluol (Abbildung 11). Sie beobachteten auch, dass die anfängliche

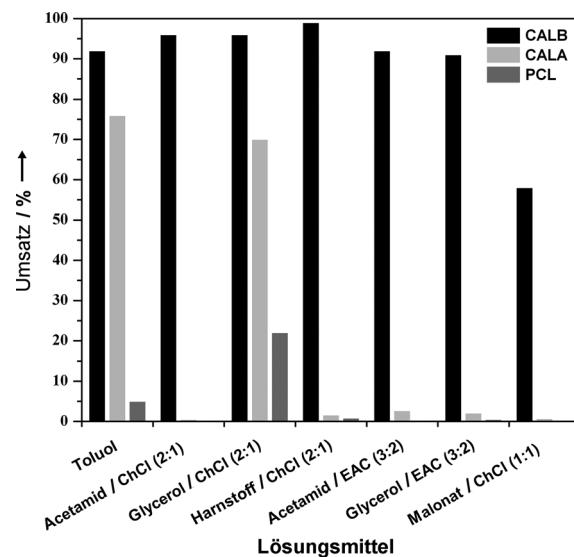


Abbildung 11. Umsätze bei der Lipase-katalysierten (CALB, CALA und PCL) Umesterung von Ethylvalerat mit 1-Butanol in Toluol und DESs.^[52] EAC: Ethylacetat.

spezifische Aktivität für die Aminolyse in DESs fünfmal höher war als in ILs. Schließlich wurden DESs als geeignete Cosolventien für Reaktionen in wässriger Lösung identifiziert, wo sie beispielsweise Hydrolase-katalysierte Reaktionen bis zu 20-fach beschleunigten.

5. Die Anwendung von LTTMs und DESs als Lösungsmittel in der Verfahrenstechnik

Kürzlich erschien eine Übersicht über die Hauptanwendungsgebiete der DESs.^[39] Die ersten von Abbott et al. beschriebenen DESs wurden bei der Metall-Galvanisierung eingesetzt. Daher ist es verständlich, dass die meisten Berichte aus dem Bereich der Elektrochemie stammen. Abbildung 12 zeigt die Verteilung aller Publikationen zu DESs auf sechs Hauptanwendungsbereiche, basierend auf der Publikationsliste des ISI Web of Science (September 2012).

Ein für die Metall-Galvanisierung oder elektrochemische Reaktionen geeignetes Lösungsmittel muss zum benötigten Redoxpotential-Fenster passen. Die Verwendung von ILs

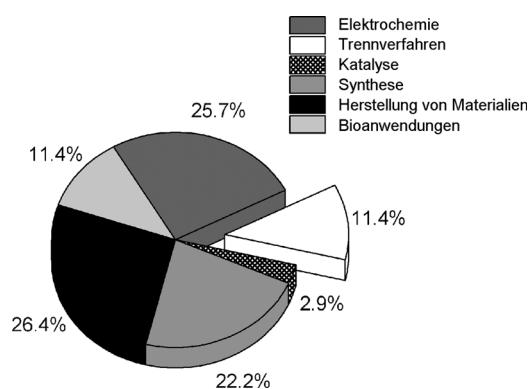


Abbildung 12. Prozentuale Verteilung der Publikationen über DESs auf verschiedene Anwendungsgebiete.

wurde auf diesem Gebiet erforscht, um die Grenzen von wässrigen Lösungen zu umgehen.^[53–55] DESs tolerieren Wasser und sind bioabbaubar und kostengünstig. Sie wurden erfolgreich zur elektrochemischen Abscheidung von Metallen und Legierungen,^[56] für Trennungen, zum Elektropolieren^[57] und zur Elektrolytherstellung^[58] eingesetzt.

Die Herstellung von Materialien unter Verwendung von DESs ist ebenfalls gut erforscht. DESs wurden zunehmend als Lösungsmittel und/oder Dispersionsmedien zur Herstellung von Nanopartikeln entdeckt. Über die Zusammensetzung und den Wassergehalt eines DES lassen sich die Größe, die Form und die Oberflächenstruktur feinstverteilter Nanopartikel steuern.^[59,60] Neue Strukturen mit offenen Gerüsten wie Metallphosphate,^[39] metallorganische Gerüste^[61] und neue organisch-anorganische Strukturen mit dem Schwerpunkt auf Polyoxometallat-basierten Hybridmaterialien^[62] wurden erfolgreich in DESs synthetisiert.

In ähnlichem Umfang wie bei den beiden oben genannten Anwendungsgebieten wurden Synthesen mit DESs als Lösungsmitteln oder sogar Katalysatoren ausgiebig erforscht.^[39,63–66]

Auf diese drei Anwendungsfelder (Elektrochemie, Herstellung von Materialien und Synthese) entfallen etwa 3/4 aller Publikationen. Die verbleibenden Publikationen verteilen sich auf Katalyse (2.9 %), Bioanwendungen (11.4 %), zu denen Biokatalyse, enzymatische Reaktionen, Biomaterialien oder andere Bioumsetzungen gehören, und Trennverfahren (11.4 %).

Dennoch ist es erstaunlich, dass die Verwendung von DESs nicht so intensiv erforscht wird, wie man es aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften erwarten könnte. Die Zahl an Veröffentlichungen zu DESs ist viel geringer als die zu ILs, steigt jedoch exponentiell, wie es für ILs während der letzten zehn Jahre beobachtet wurde. Deshalb wird eine steigende Forschungsaktivität und Erschließung der DESs und LTTMs auf dem Gebiet der Trennverfahren erwartet. Abbildung 13 zeigt die Verteilung der Veröffentlichungen zu Trennverfahren in DESs. Der Schwerpunkt liegt hier auf Extraktionen mit LTTMs für Anwendungen wie den Abbau von Biomasse,^[28] die Prozessierung von Biokraftstoffen,^[67,68] Fest-flüssig-Trennungen^[69] und verschiedene Prozesse mit zwei flüssigen Phasen.^[70] Berichte über Gas-Trennverfahren und Dampf-

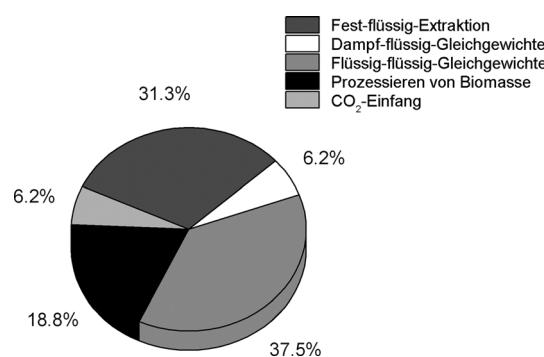


Abbildung 13. Prozentuale Verteilung der Publikationen über die Verwendung von DESS in Trennverfahren.

flüssig-Gleichgewichtsprozesse dagegen sind eher rar. Nur zwei Publikationen wurden gefunden.^[71,72]

Erwähnt werden sollten auch zwei Patente zu Anwendungen von DESs. Ein Patent beansprucht die Verwendung mehrerer eutektischer Mischungen für kosmetische Formulierungen (es wurde in Abschnitt 2 erwähnt^[30]), und das zweite – aus dem Jahr 2011 – umfasst allgemeine Anwendungen von DESs.^[73]

Wenn wir die Entwicklung von Einsatzmöglichkeiten für ILs und LTTMs vergleichen, können wir schon mehrere Bereiche vorhersagen, in denen innerhalb der nächsten Jahre LTTM-Anwendungen erforscht werden werden. Beispielsweise ist die Einführung von LTTMs bei der Verarbeitung von Biomasse vielversprechend, kaum erforscht und aktuell.^[28] Auf dem Gebiet der Biokatalyse zeigten DESs vielversprechende Ergebnisse unter anderem als enzymtolerante Medien und Biolösungsmittel für pflanzliche Metabolite. Doch es gibt viele weitere potenzielle Bioanwendungen, die Forschungsanstrengungen rechtfertigen würden. Die Veröffentlichung von Bica et al.^[40] weist auf aussichtsreiche Anwendungen bei der Herstellung neuer pharmazeutischer Formulierungen und der Verflüssigung von Arzneimitteln hin. Auf dem Gebiet der Trennverfahren wird weitere Forschung zur Optimierung von DESs als Lösungsmittel für den CO₂-Einfang erwartet. Zusätzlich können weitere Trennprozesse untersucht werden. Da die meisten LTTMs ein Salz als eine Hauptkomponente enthalten, ist zu erwarten, dass sie für weitere Anwendungen eingesetzt werden werden, in denen in den letzten Jahren ILs als Lösungsmittel dienten. Völlig unerforscht ist die Verwendung von DESs als Schleppmittel in Flüssig-flüssig-Extraktionen oder extractiven Destillationen.

6. Neue Befunde

Alle bisherigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Phasenverhalten der DESs beschrieben einen steilen Abfall des Gefrierpunkts der resultierenden Mischungen, der vom Molverhältnis der Komponenten abhängt. In unserer Arbeitsgruppe wurden jedoch neue Mischungen durch Kombination natürlicher HBD- und HBA-Partner gebildet.^[28] Für die Bestimmung der eutektischen Temperatur und Zusammensetzung wurden differentialkalorimetrische (DSC) Analysen durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Glasüber-

Tabelle 1: Glasübergangstemperaturen von LTTMs, DSC-analytisch von Raumtemperatur bis 183 K (-90°C) ermittelt.

Name	HBD	Verhältnis	HBA	T_g
LA 9:1	Milchsäure	9:1	Alanin	-59.31
LB 2:1	Milchsäure	2:1	Betain	-46.86
LC 1.3:1	Milchsäure	1.3:1	Cholinchlorid	-76.75
LC 2:1	Milchsäure	2:1	Cholinchlorid	-77.73
LC 5:1	Milchsäure	5:1	Cholinchlorid	-69.23
LC 10:1	Milchsäure	10:1	Cholinchlorid	-66.3
LG 9:1	Milchsäure	9:1	Glycin	-54.51
LH 9:1	Milchsäure	9:1	Histidin	-39.22
LP 2:1	Milchsäure	2:1	Prolin	-36.69
MA 1:1	Äpfelsäure	1:1	Alanin	-42.64
MB 1:1	Äpfelsäure	1:1	Betain	-20.01
MC 1:1	Äpfelsäure	1:1	Cholinchlorid	-56.48
MG 1:1	Äpfelsäure	1:1	Glycin	-34.08
MP 1:1	Äpfelsäure	1:1	Prolin	-13.64
MP 1:2	Äpfelsäure	1:2	Prolin	-15.51
MP 1:3	Äpfelsäure	1:3	Prolin	-44.38
MH 2:1	Äpfelsäure	2:1	Histidin	-[a]
MN 9:1	Äpfelsäure	9:1	Nicotinsäure	-[a]
OB 1:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	1:1	Betain	-17.19
OP 1:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	1:1	Prolin	-42.91
OC 1:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	1:1	Cholinchlorid	-40.17
OG 3:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	3:1	Glycin	-[a]
ON 9:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	9:1	Nicotinsäure	-[a]
OH 9:1	Oxalsäure dihyd. ^[b]	9:1	Histidin	-[a]
OCA 1:1	Oxalsäure anhyd. ^[b]	1:1	Cholinchlorid	-46.06
OPA 1:1	Oxalsäure anhyd. ^[b]	1:1	Prolin	-14.45

[a] Kein Übergang gefunden. [b] dihyd. = Dihydrat, anhyd. = wasserfrei.

gangstemperaturen der untersuchten Mischungen. Entgegen den Beobachtungen in allen anderen Veröffentlichungen wurden für die gebildeten Flüssigkeiten keine Schmelzpunkte gefunden. Stattdessen zeigten alle viel niedrigere Glasübergangstemperaturen als erwartet.

Da die meisten Mischungen Glasübergänge anstelle von Schmelzpunkten aufwiesen, bezeichneten wir sie als „Mischungen mit niedriger Übergangstemperatur“ (low-transition-temperature mixtures, LTTMs) statt DESs. Einige DSC-Kurven sind in Abbildung 14 beispielhaft gezeigt.^[28] Wie im vorigen Abschnitt erläutert, wurden die gleichen Befunde für die „flüssigen Cokristalle“ beschrieben, die beim Mischen von Lidocain mit verschiedenen Fettsäuren erhalten wurden.^[40]

Da die Art des Phasenübergangs somit unklar war, wurde eine Mischung mit bekanntem eutektischem Punkt^[34] (wasserfreie Oxalsäure/Cholinchlorid) hergestellt. Wie bei den anderen LTTMs wurde keine Schmelztemperatur, sondern ein Glasübergang verzeichnet. Zudem wurde keine Kristallisation bei Raumtemperatur beobachtet, während früher über eine Kristallbildung knapp oberhalb 298 K berichtet worden war.^[34] Dieser Unterschied könnte auf die Synthesemethode zurückzuführen sein.

Die Synthesemethode ist bei der Bildung molekulärer Komplexe in der flüssigen Phase von großer Bedeutung. Bei der gängigen Methode wird ein Ausgangsmaterial (das mit dem niedrigeren Schmelzpunkt) geschmolzen und dann die zweite Komponente in fester Form zugegeben. Anschließend wird die Mischung gerührt, bis eine klare Flüssigkeit entsteht. Haben beide Komponenten sehr hohe Schmelzpunkte oder eine relativ hohe thermische Instabilität, kann diese Methode nicht angewendet werden.

Wir entwickelten eine andere Methode: Beide Ausgangsmaterialien werden in fester Form bei Raumtemperatur gemischt, um Kontakt zwischen den festen Kristallen herzustellen. Der Behälter mit der Mischung wird verschlossen, und die Temperatur wird sehr langsam bis zu einer bestimmten Grenze erhöht. Die resultierende flüssige Phase wird dann gerührt, bis eine klare Flüssigkeit entstanden ist. Die kleinstmögliche Temperatur für die Bildung der Lösung wurde in einer Folge von Experimenten ermittelt. Je niedriger die Herstellungstemperatur ist, desto länger dauert es, bis keine festen Partikel mehr in der Mischung verbleiben. Nach dieser Methode konnten wir LTTMs mit viel höherer thermischer Stabilität und breiterem flüssigem Bereich herstellen. Schmelzpunkte wurden keine gefunden (Abbildung 14). Dieses Verhalten ist typischer für einen Flüssigkristall oder eine IL als für eine eutektische Mischung.

Zuvor schon hatten Choi et al.^[25] intermolekulare Wechselwirkungen in Äpfelsäure-Saccharose-Mischungen beschrieben, die jenen ähneln, die mittels $^1\text{H}-^1\text{H}$ -NOE-NMR-Spektroskopie in Flüssigkristallen nachgewiesen wurden. Morrison et al.^[74] erforschten das thermische Verhalten eutektischer Mischungen aus Cholinchlorid und Harnstoff. Ihre DSC-Analyse der 2:1-Mischung enthielt sowohl Glasbildung als auch einen Schmelz-/Kristallisierungsvorgang. Dagegen verlief die Abkühlung der Malonsäure-Cholinchlorid-Mischung ohne thermische Ereignisse. Die Forscher schlossen daraus, dass Keimbildung und Kristallwachstum durch die hohe Viskosität des DES verhindert wird.^[74]

7. Herausforderungen und Grenzen der LTTMs und DESs

Der Mangel an experimentellen Daten über die Herstellung und die Eigenschaften der LTTMs erschwert einen klaren Einblick in Bauprinzipien, mögliche Bildungsmechanismen und intermolekulare Wechselwirkungen. Eine grundlegender Untersuchung wäre notwendig, um eindeutige Schlussfolgerungen ziehen zu können.

Die meisten LTTMs und DESs zeigen ein ähnliches physikalisches und thermodynamisches Verhalten wie ILs. Doch

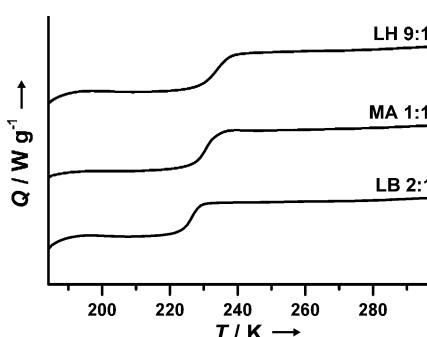


Abbildung 14. DSC-Kurven für die Mischungen Milchsäure/Histidin (LH 9:1), Äpfelsäure/Alanin (MA 1:1) und Milchsäure/Betain (LB 2:1).

die physikalischen Eigenschaften und Löslichkeiten verschiedener Substanzen in diesen neuartigen Lösungsmitteln sind noch weitgehend unbekannt, und prädiktive Methoden fehlen. Die Vorhersage einiger Eigenschaften wie Viskosität und thermisches Verhalten wäre von höchstem Interesse für die Auswahl der Komponenten, die eine LTTM für eine spezifische Anwendung bilden könnten. So sind die meisten LTTMs mit Aminosäure-Komponenten hochviskos, was bei industriellen Anwendungen nicht erwünscht ist. Hier wären Studien mit anderen Additiven oder Cosolventien von großem Nutzen. Beispielsweise erwies sich der Einfluss der Wasserzugabe auf verschiedene Eigenschaften nicht nur als vorhersagbar, sondern auch als nützlich für die Entwicklung neuer maßgeschneiderter LTTMs.

Allerdings haben LTTMs nicht nur Vorteile gegenüber ILs oder konventionellen Lösungsmitteln. Bei einigen ist die thermische Stabilität nicht besonders hoch oder der Dampfdruck nicht vernachlässigbar. Die thermische Stabilität einer LTTM ist durch die Wasserstoffbrücken und elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflusst und daher nicht immer durch die thermische Stabilität der Ausgangsmaterialien garantiert. Die Flüssigkeiten, die sich durch starke intermolekulare Wechselwirkungen bilden, zeigten hohe Stabilität beim Erhitzen ohne merklichen Gewichtsverlust.^[74] Bei schwächeren H-Brücken-Wechselwirkungen dagegen nahm die Stärke der Bindungen mit steigender Temperatur ab. Dies ist ein normales Verhalten für molekulare Stoffe, die z. B. in Wasser Wasserstoffbrücken bilden. Nicht alle LTTMs wiesen eine höhere thermische Stabilität auf als ihre Ausgangsmaterialien (Abbildung 15). Infolge der H-Brücken-Bildung ist

phenylphosphoniumbromid gebildet werden.^[39] Eine detaillierte Ökobilanz neuer Lösungsmittel für eine bestimmte Anwendung wäre notwendig, um die Eignung vom Standpunkt der „grünen Chemie“ zu beurteilen.

8. Schlussfolgerungen

DESs aus der Gruppe der LTTMs sind eine Familie neuer „Designer-Lösungsmittel“, die sich als grünere und sauberere Alternative zu konventionellen molekularen Lösungsmitteln oder ILs erwiesen haben. LTTMs haben vielversprechende Lösungsmittel-Qualitäten und können anders als die meisten ILs aus günstigen und natürlichen Ausgangsmaterialien hergestellt werden, was zu ihrem nachhaltigen Charakter beiträgt. Sie können durch Mischen unterschiedlicher Substanzfamilien, die starke H-Brücken-Wechselwirkungen eingehen, erhalten werden. Ihre Eigenschaften und ihr Phasenverhalten lassen sich über die Art und das Verhältnis der Komponenten maßschneidern.

In einer Reihe von Anwendungsgebieten wurden vielversprechende Resultate erzielt. Dennoch gibt es auf dem Gebiet der Trennverfahren noch viel zu erforschen. Weiterführende Studien zu den Wechselwirkungen und Bauprinzipien sind notwendig, um Einblicke in die Eigenschaften dieser Lösungsmittel zu erhalten und neue Einsatzgebiete für sie zu finden.

Eingegangen am 18. September 2012
Online veröffentlicht am 10. Februar 2013

Übersetzt von Dr. Margit Knauer, Bensheim

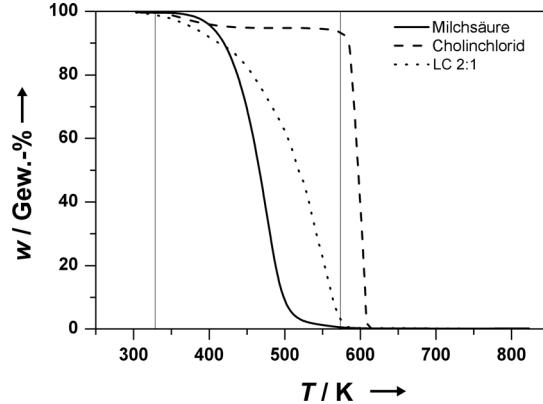


Abbildung 15. TGA-Kurven von LC 2:1 und seinen Komponenten; die senkrechten Linien markieren die Übergangstemperaturen der Komponenten (experimentelle Daten unserer Arbeitsgruppe; unveröffentlichte Ergebnisse).

es zudem nicht möglich, ein wasserunlösliches DES herzustellen, das verwendet werden könnte, um Zweiphasensysteme mit Wasser zu bilden.

LTTMs und DESs gelten generell als bioabbaubar und umweltfreundlich, aber diese Klassifizierung beruht ausschließlich auf den gewählten Komponenten. In einigen Fällen können LTTMs und DESs (wie die meisten ILs) aus umweltschädlichen Substanzen wie Imidazol oder Methyltri-

- [1] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686–694.
- [2] Brundtland-Bericht, **1987**, WCED.
- [3] P. G. Jessop, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1391–1398.
- [4] C. Capello, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Green Chem.* **2007**, *9*, 927–934.
- [5] T. Laird, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1–2.
- [6] C. J. Li, L. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 68–82.
- [7] Y. Gu, F. Jérôme, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1127–1138.
- [8] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2005**, *7*, 64–82.
- [9] I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641–650.
- [10] S. Aparicio, R. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 65–78.
- [11] G. Brunner, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 321–342.
- [12] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [13] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2003**, 70–71.
- [14] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447–3452.
- [15] H. Laitinen, W. Ferguson, R. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, *104*, 516–520.
- [16] F. Duke, M. Iverson, *J. Phys. Chem.* **1958**, *62*, 417–418.
- [17] M. Gambino, P. Gaune, M. Nabavian, M. Gaune-Escard, J. Bros, *Thermochim. Acta* **1987**, *111*, 37–47.
- [18] R. Rastogi, P. S. Bassi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2398–2406.
- [19] P. S. Savchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1959**, *4*, 186–189.
- [20] R. C. Harris, Physical Properties of Alcohol-Based Deep-Eutectic Solvents, Doktorarbeit, University of Leicester, **2009**.
- [21] Q. Li, T. Mak, *Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 169–176.

- [22] A. A. Yates, S. A. Schlicker, C. W. Suitor, *J. Am. Diet. Assoc.* **1998**, *98*, 699–706.
- [23] Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1155–1157.
- [24] Y. Yu, X. Lu, Q. Zhou, K. Dong, H. Yao, S. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11174–11182.
- [25] Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, G. J. Witkamp, R. Verpoorte, *Plant Physiol.* **2011**, *156*, 1701–1705.
- [26] Z. Maugeri, P. Domínguez de María, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 421–425.
- [27] D. Carriazo, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6146–6152.
- [28] M. Francisco, A. van den Bruinhorst, M. C. Kroon, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2153–2157.
- [29] P. Gilli, L. Pretto, V. Bertolasi, G. Gilli, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 33–44.
- [30] M. De Rosa, M. Rossi, Patent US 6410036, **2002**.
- [31] M. A. Kareem, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 4632–4637.
- [32] H. R. Jhong, D. S. H. Wong, C. C. Wan, Y. Y. Wang, T. C. Wei, *Electrochim. Commun.* **2009**, *11*, 209–211.
- [33] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6495–6501.
- [34] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9142–9147.
- [35] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 409–416.
- [36] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [37] J. Holbrey, K. Seddon, *Clean Technol. Environ. Policy* **1999**, *1*, 223–236.
- [38] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32–37.
- [39] Q. Zhang, K. D. O. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108–7146.
- [40] K. Bica, J. Shamshina, W. L. Hough, D. R. MacFarlane, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2267–2269.
- [41] J. O. Valderrama, A. Reátegui, R. E. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3254–3259.
- [42] K. Shahbaz, F. Mjalli, M. A. Hashim, I. AlNashef, *Thermochim. Acta* **2011**, *515*, 67–72.
- [43] C. F. Spencer, R. P. Danner, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, *17*, 236–241.
- [44] A. P. Abbott, R. C. Harris, K. S. Ryder, C. D'Agostino, L. F. Gladden, M. D. Mantle, *Green Chem.* **2011**, *13*, 82–90.
- [45] A. P. Abbott, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1242–1246.
- [46] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- [47] H. Rodríguez, J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2145–2155.
- [48] a) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3769–3774, b) M. Francisco, A. van den Bruinhorst, L. F. Zubeir, C. J. Peters, M. C. Kroon, *Fluid Phase Equilib.* **2012**, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2012.12.001>.
- [49] H. M. A. Abood, A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, K. S. Ryder, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3523–3525.
- [50] C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden, M. D. Mantle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21383–21391.
- [51] D. Lindberg, M. de La Fuente Revenga, M. Widersten, *J. Biotechnol.* **2010**, *147*, 169–171.
- [52] J. T. Gorke, F. Srienc, R. J. Kazlauskas, *Chem. Commun.* **2008**, 1235–1237.
- [53] A. P. Abbott, G. Frisch, S. J. Gurman, A. R. Hillman, J. Hartley, F. Holyoak, K. S. Ryder, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10031–10033.
- [54] A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. J. McKenzie, K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4269–4277.
- [55] N. R. Brooks, S. Schaltin, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, J. Fransaer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5054–5059.
- [56] A. P. Abbott, K. El Ttaib, G. Frisch, K. S. Ryder, D. Weston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2443–2449.
- [57] A. P. Abbott, G. Capper, K. J. McKenzie, A. Glidle, K. S. Ryder, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4214–4221.
- [58] S. Ramesh, R. Shanti, E. Morris, *J. Mater. Sci.* **2011**, *47*, 1–7.
- [59] H. G. Liao, Y. X. Jiang, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, S. G. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9240–9243; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9100–9103.
- [60] J. Y. Dong, Y. J. Hsu, D. S. H. Wong, S. Y. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8867–8872.
- [61] J. Zhang, T. Wu, S. Chen, P. Feng, X. Bu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3538–3542; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3486–3490.
- [62] S. M. Wang, Y. W. Li, X. J. Feng, Y. G. Li, E. B. Wang, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1556–1560.
- [63] B. Singh, H. Lobo, G. Shankarling, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 178–182.
- [64] D. Carriazo, M. C. Serrano, M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4996–5014.
- [65] A. E. Díaz-Álvarez, J. Francos, B. Lastra-Barreira, P. Crochet, V. Cadiero, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6208–6227.
- [66] S. B. Phadtare, G. S. Shankarling, *Green Chem.* **2010**, *12*, 458–462.
- [67] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 116–120.
- [68] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, *Energy Fuels* **2011**, *25*, 2671–2678.
- [69] A. P. Abbott, J. Collins, I. Dalrymple, R. C. Harris, R. Mistry, F. Qiu, J. Scheirer, W. R. Wise, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 341–347.
- [70] J. R. L. Smith, Z. Fang, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *302*, 65–73.
- [71] X. Li, M. Hou, B. Han, X. Wang, L. Zou, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 548–550.
- [72] S. H. Wu, A. R. Caparanga, R. B. Leron, M. H. Li, *Thermochim. Acta* **2012**, *544*, 1–5.
- [73] R. F. Miller, Patent US 8022014, **2011**.
- [74] H. G. Morrison, C. C. Sun, S. Neervannan, *Int. J. Pharm.* **2009**, *378*, 136–139.