

Integrierte Entwicklung ionischer Fluessigkeiten

Ein Beitrag zur Nachhaltigkeit in der Chemie?

Materialwissenschaftliches Kolloquium

2. Dezember 2005

Johannes Ranke

Überblick

- Nachhaltigkeit? in der Chemie?

Überblick

- Nachhaltigkeit? in der Chemie?
- Integrierte Entwicklung ...

Überblick

- Nachhaltigkeit? in der Chemie?
- Integrierte Entwicklung ...
- ... ionischer Flüssigkeiten (IL)

Überblick

- Nachhaltigkeit? in der Chemie?
- Integrierte Entwicklung ...
- ... ionischer Flüssigkeiten (IL)
- Struktur-Wirkungs-Beziehungen für IL

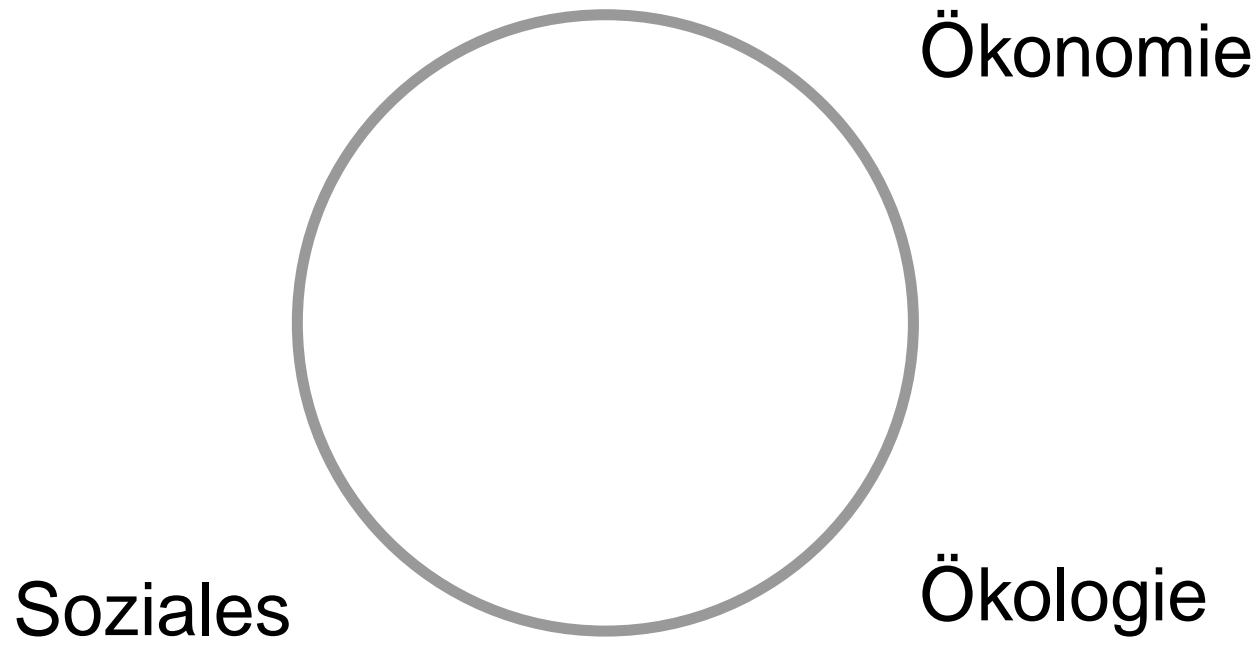
Überblick

- Nachhaltigkeit? in der Chemie?
- Integrierte Entwicklung ...
- ... ionischer Flüssigkeiten (IL)
- Struktur-Wirkungs-Beziehungen für IL
- Ausblick

Nachhaltigkeit? in der Chemie?

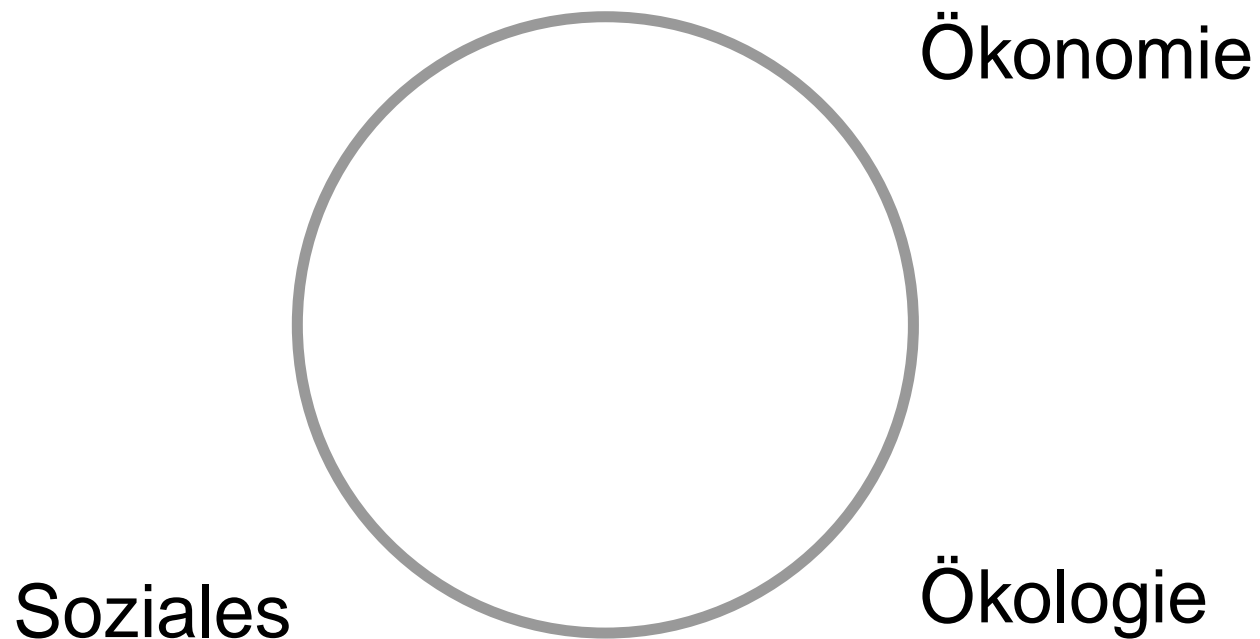
Nachhaltigkeit als Leitbild

- ... für die Weltgesellschaft



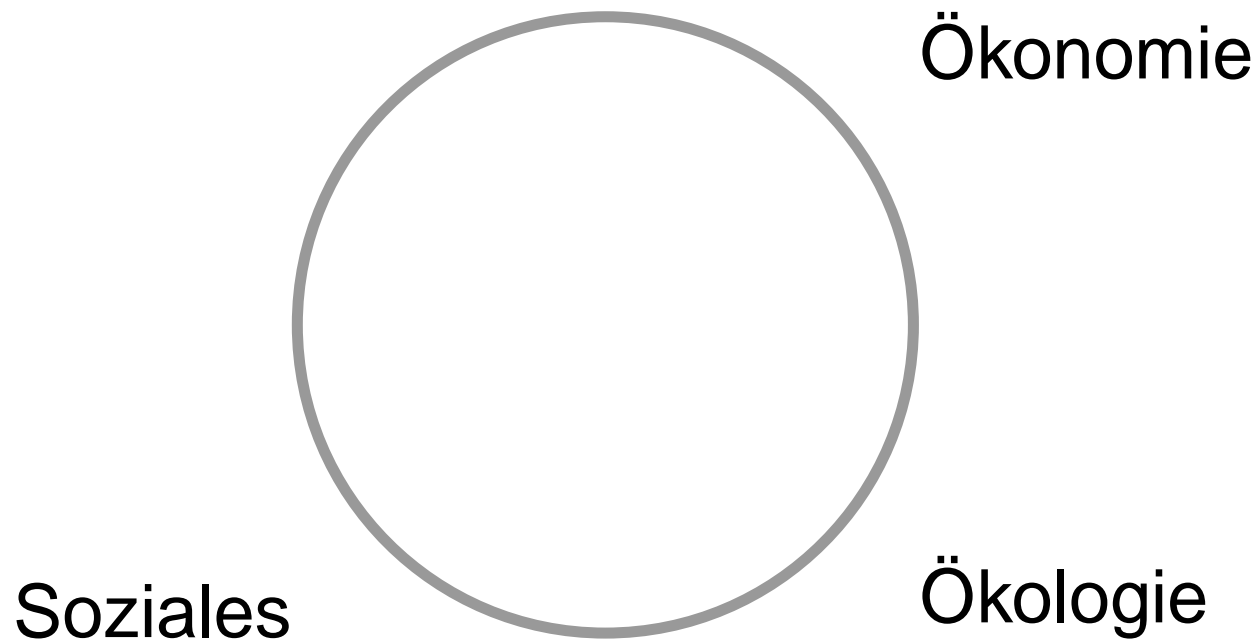
Nachhaltigkeit als Leitbild

- ... für die Weltgesellschaft
- ... für Organisationen



Nachhaltigkeit als Leitbild

- ... für die Weltgesellschaft
- ... für Organisationen
- ... für den Einzelnen



Idee Nachhaltige Entwicklung

- Normativ

Idee Nachhaltige Entwicklung

- Normativ
- Konsensfähig

Idee Nachhaltige Entwicklung

- Normativ
- Konsensfähig
- Langfristig

Idee Nachhaltige Entwicklung

- Normativ
- Konsensfähig
- Langfristig
- Global

Integrierte Entwicklung ...

Was heisst integriert?

Frühzeitiges Einbinden von:

- Screening auf Risiken



Was heisst integriert?

Frühzeitiges Einbinden von:

- Screening auf Risiken
- Stoffeffizienz



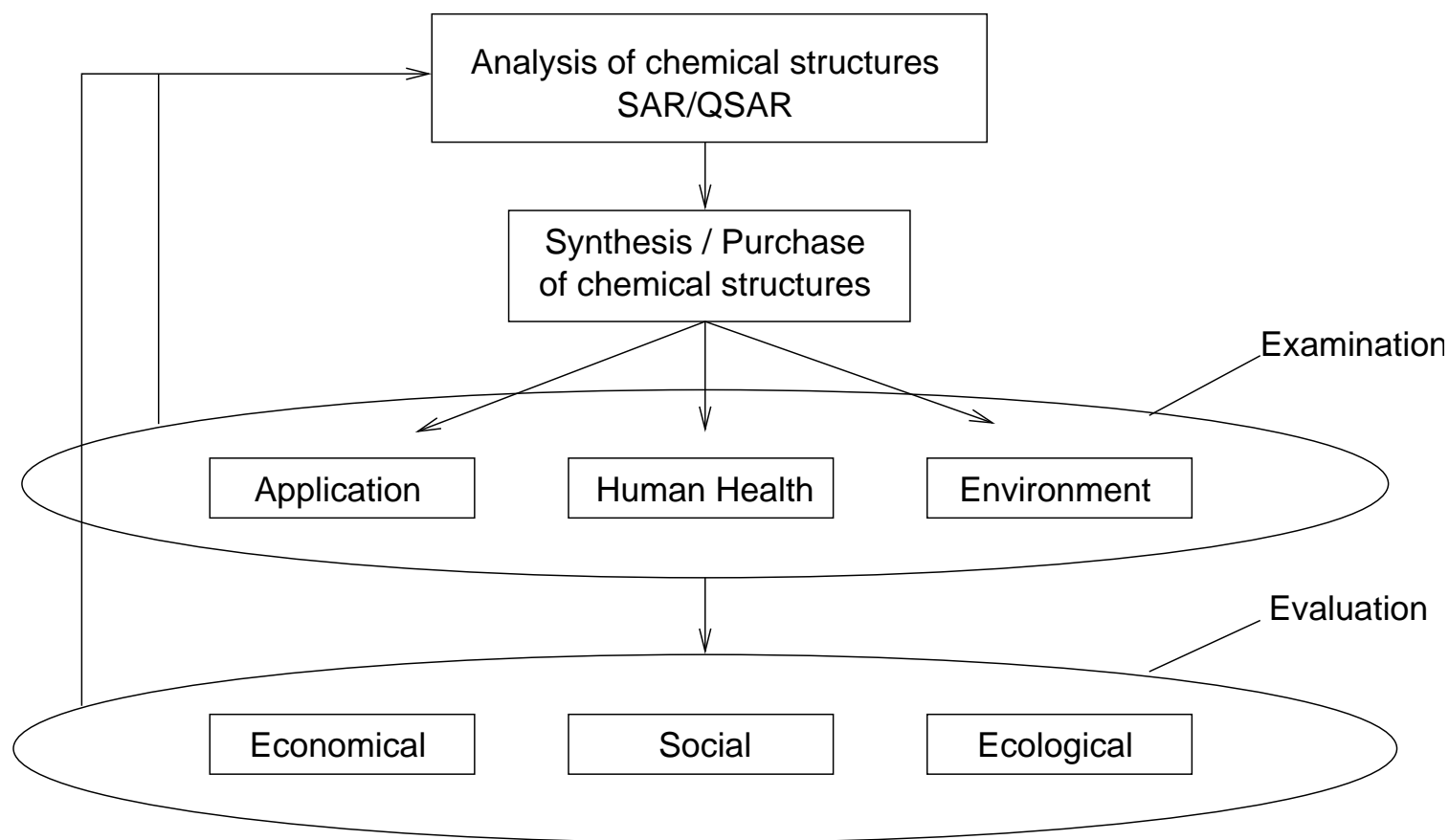
Was heisst integriert?

Frühzeitiges Einbinden von:

- Screening auf Risiken
- Stoffeffizienz
- Energieeffizienz



Sustainable Product Design



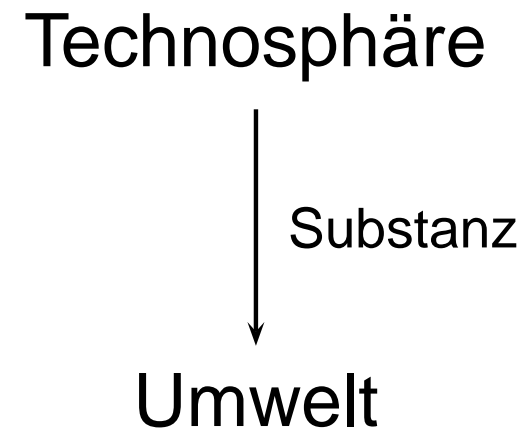
Dissertation J. Ranke

Umweltrisiken von Chemikalien

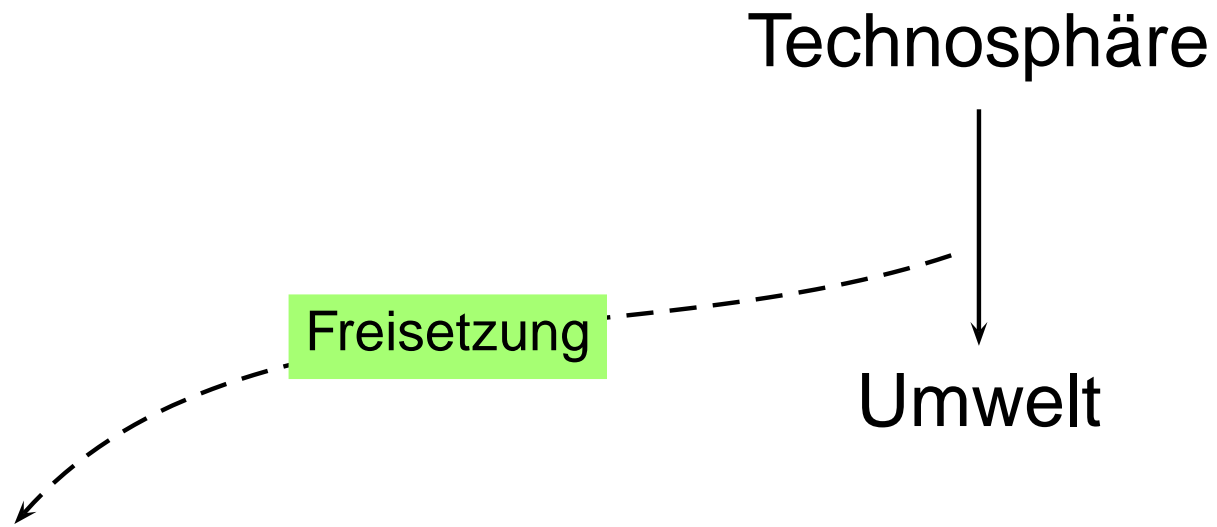
Technosphäre

Umwelt

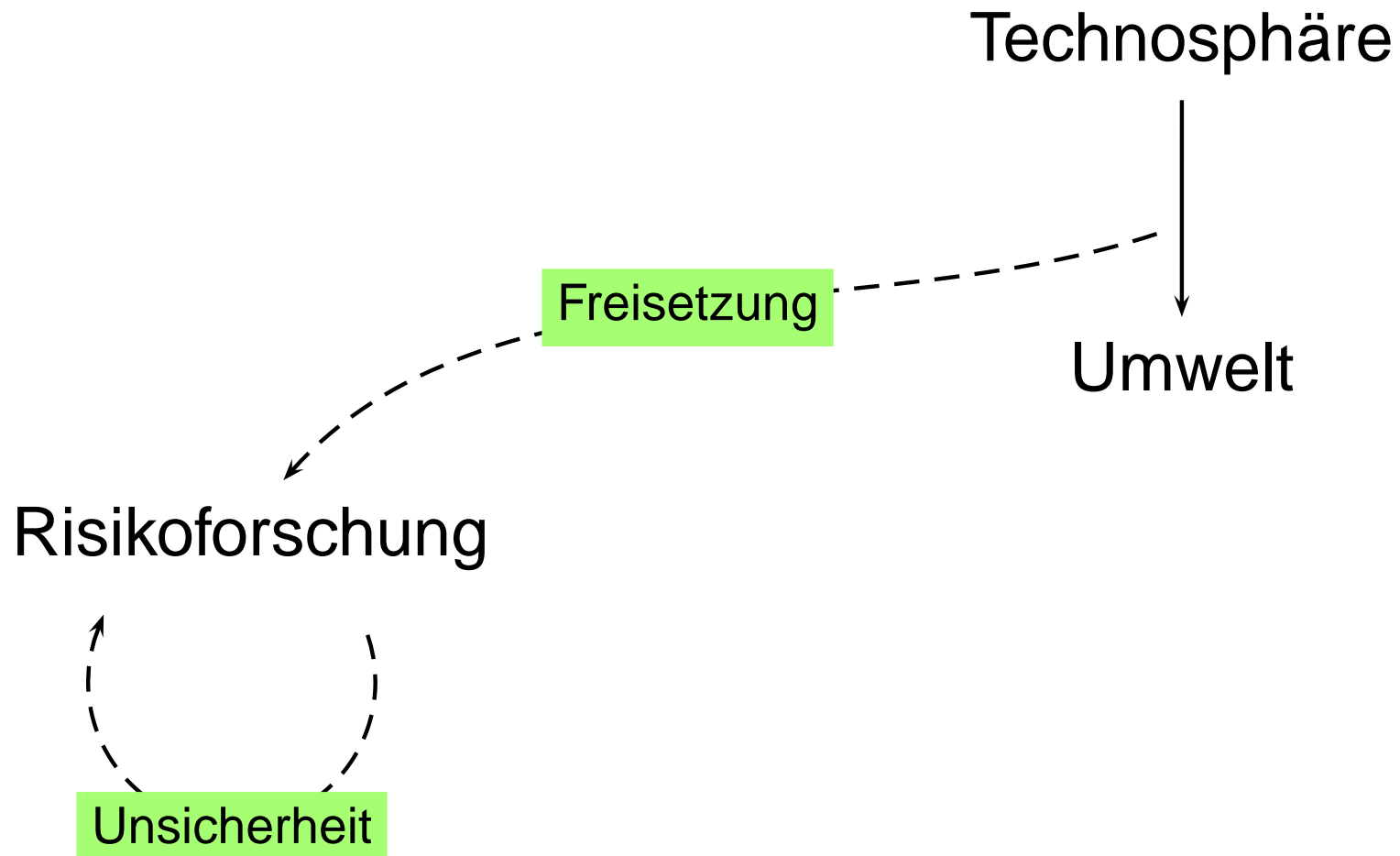
Umweltrisiken von Chemikalien



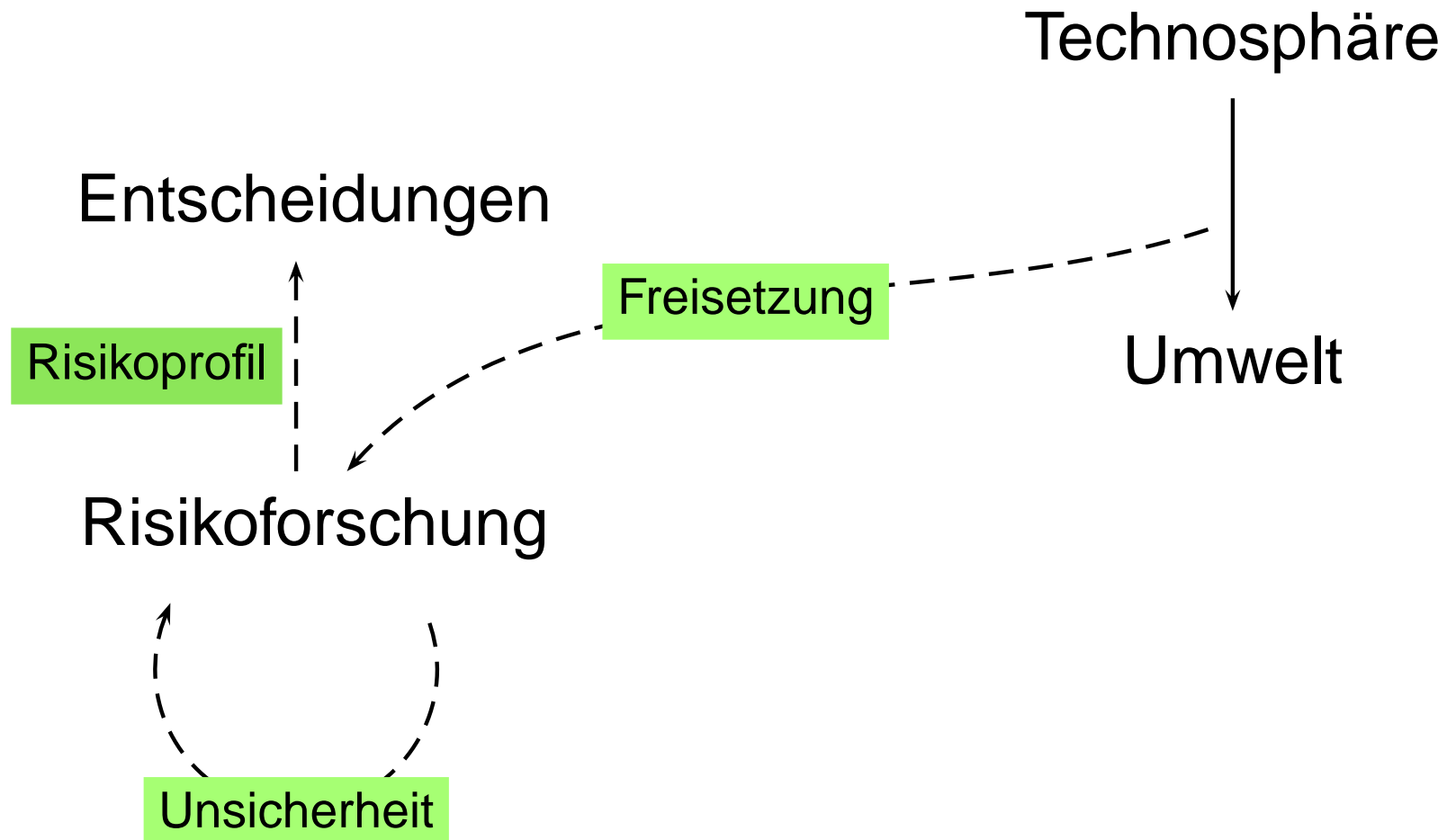
Umweltrisiken von Chemikalien



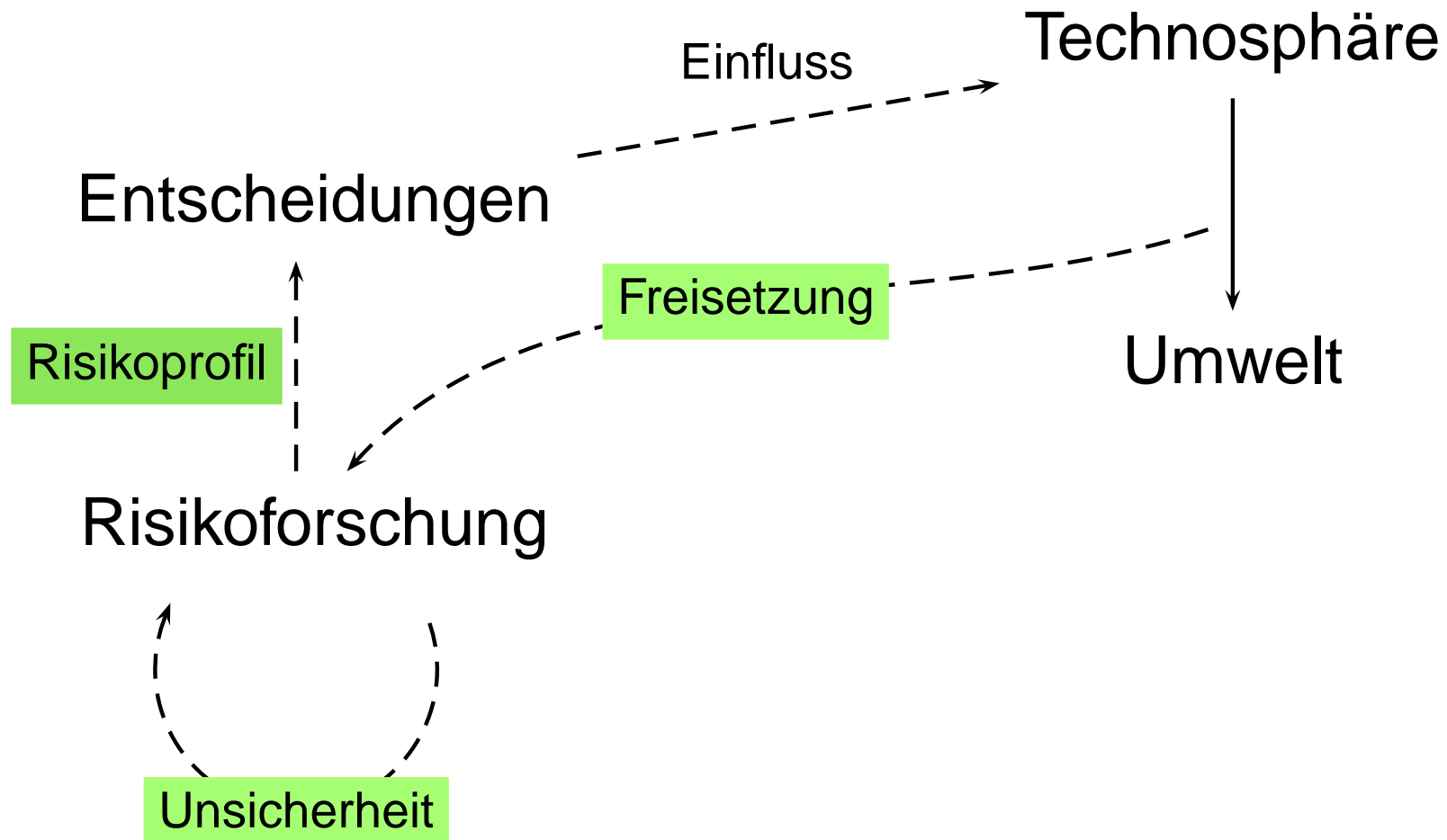
Umweltrisiken von Chemikalien



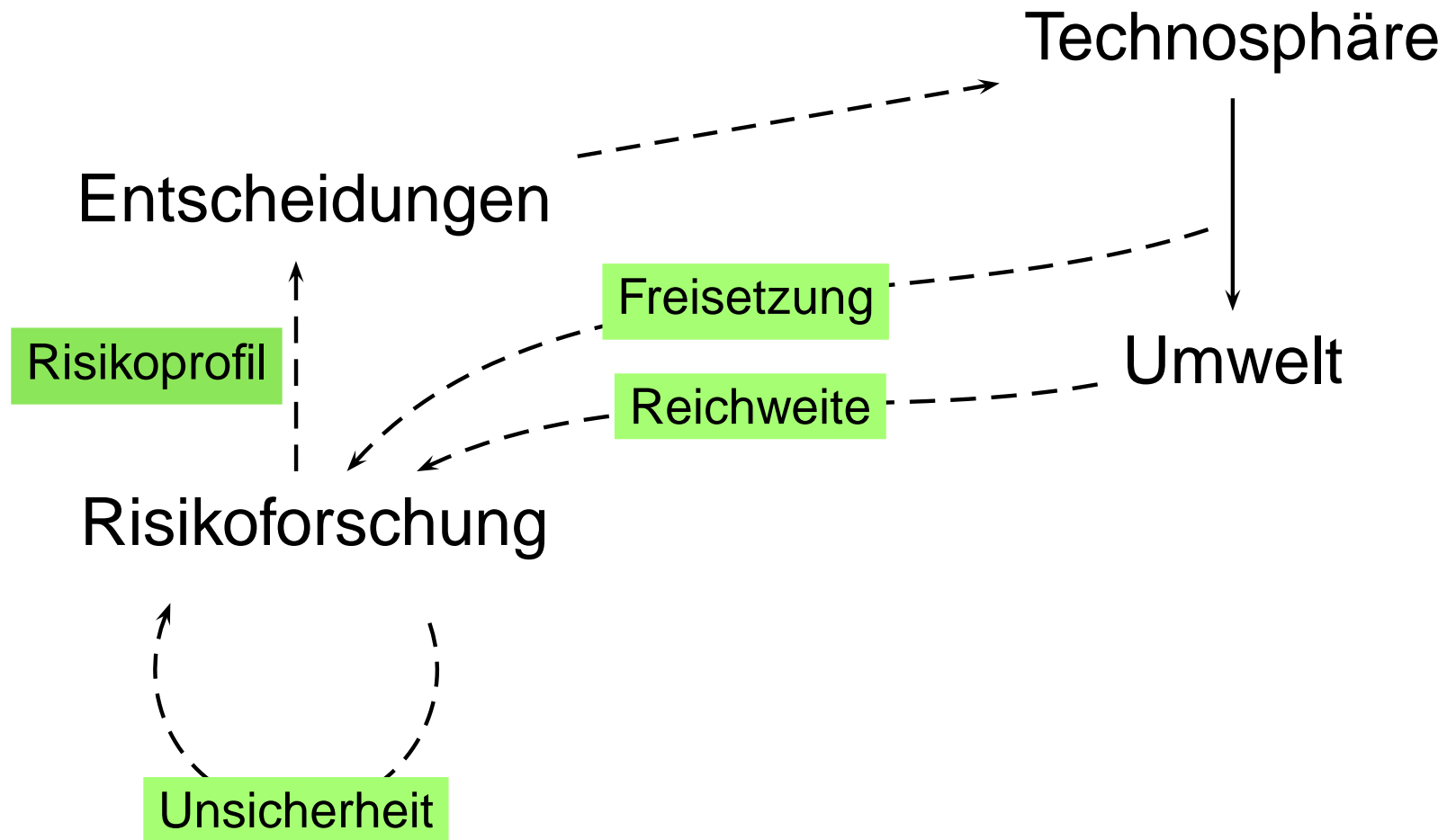
Umweltrisiken von Chemikalien



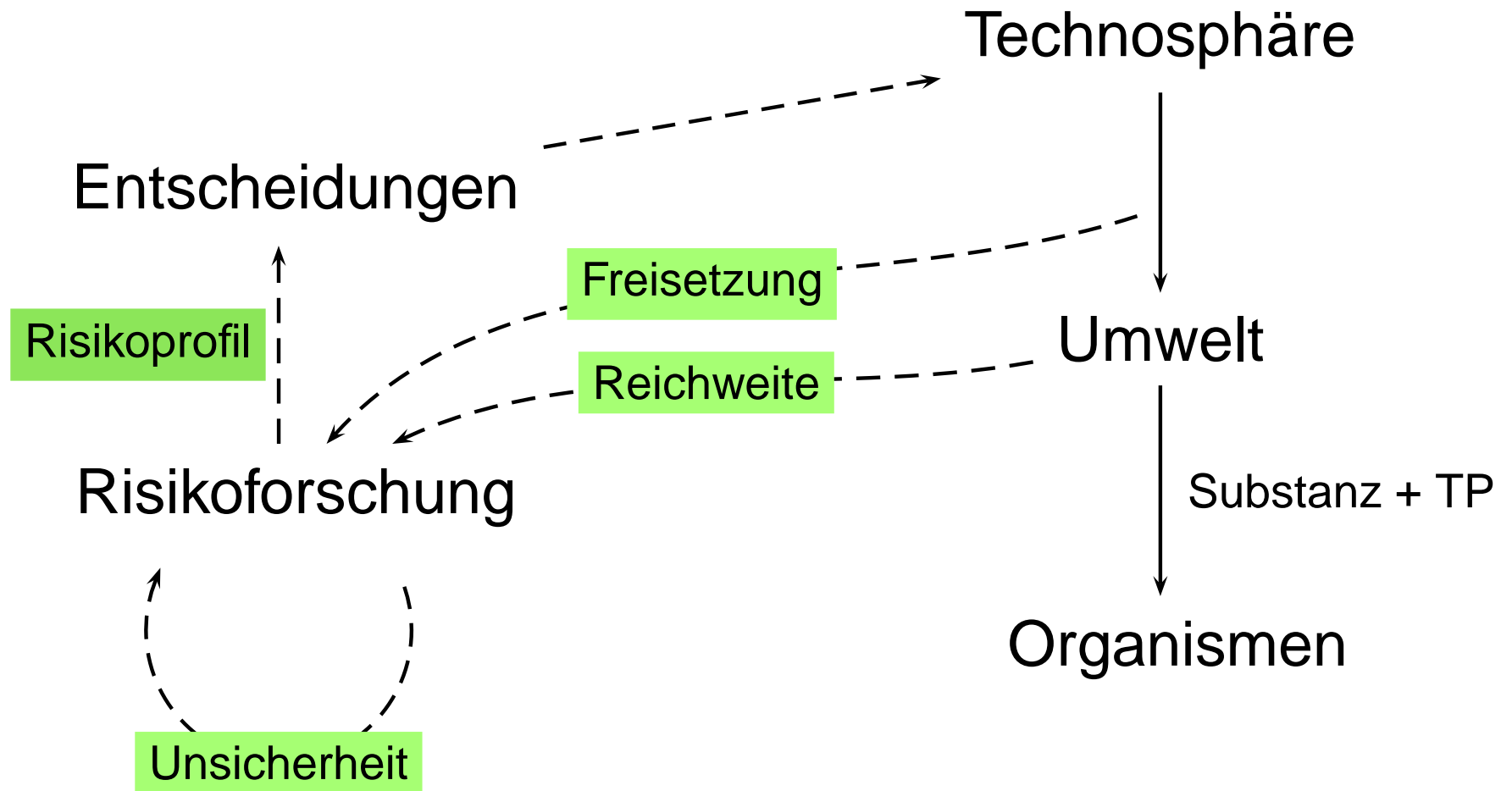
Umweltrisiken von Chemikalien



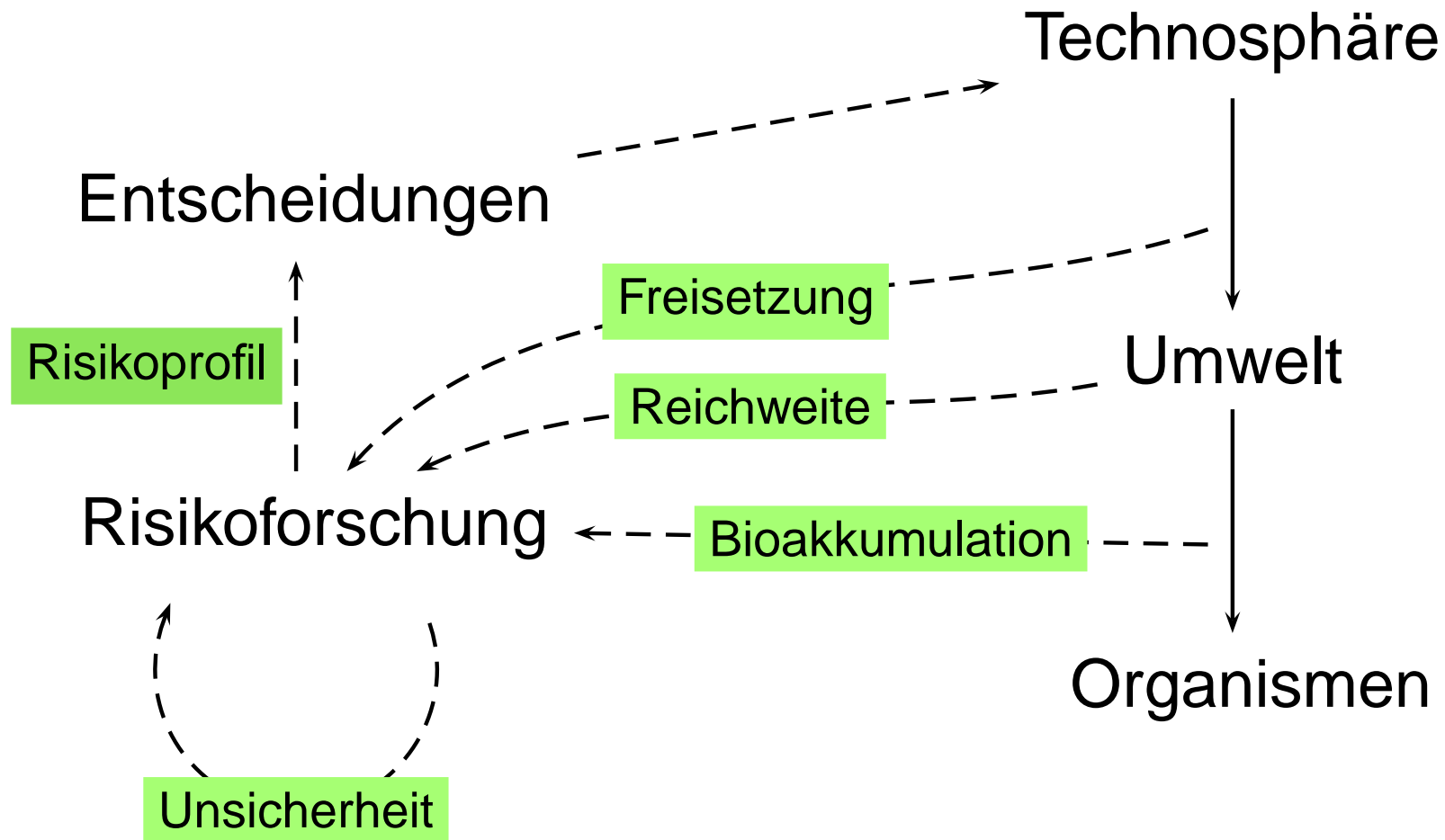
Umweltrisiken von Chemikalien



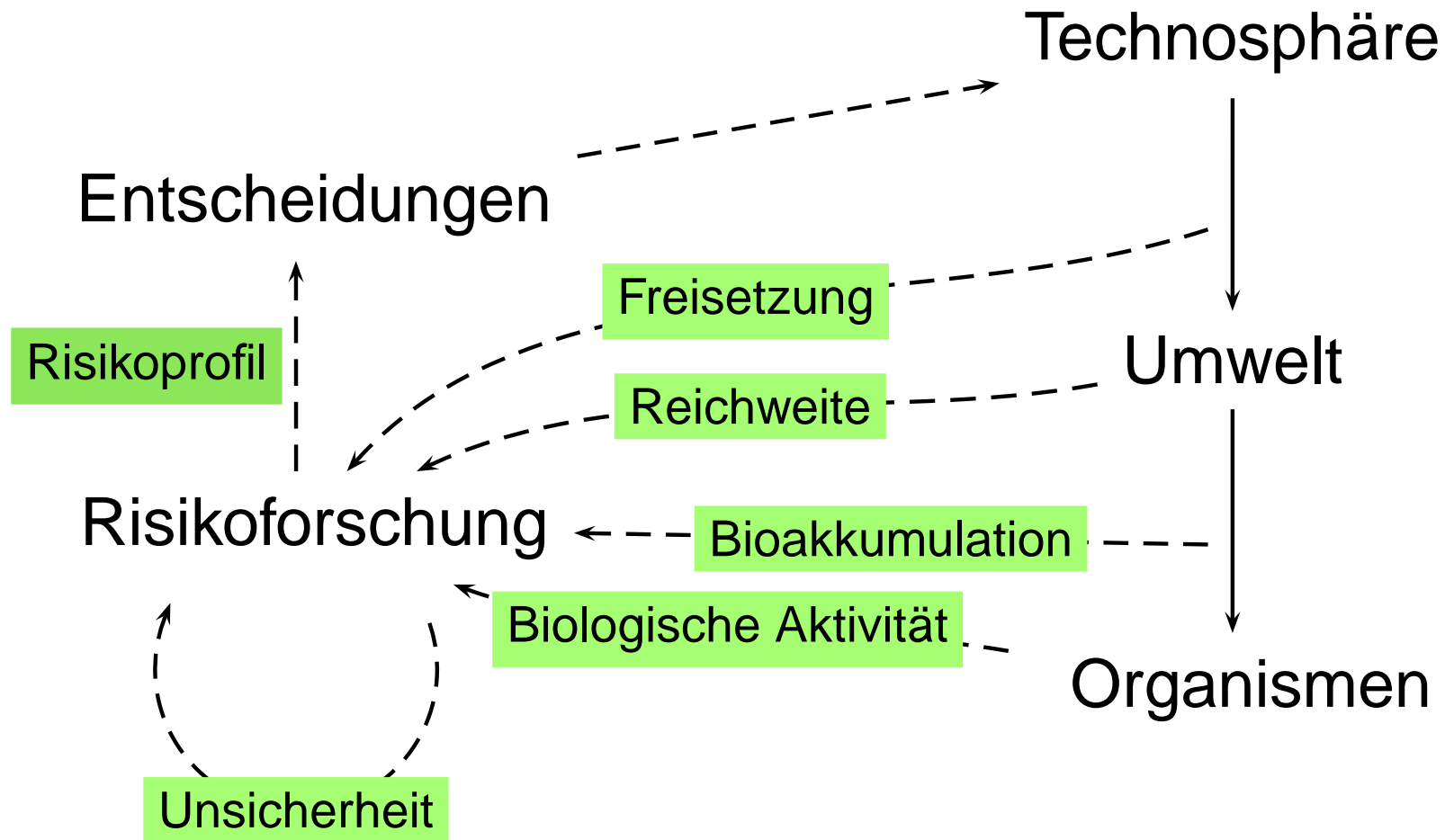
Umweltrisiken von Chemikalien



Umweltrisiken von Chemikalien



Umweltrisiken von Chemikalien



Evaluation

Wert	Ausdruck
1	Sehr niedrig
2	Niedrig
3	Eher niedrig
4	Eher hoch
5	Hoch
6	Sehr hoch

Ionische Flüssigkeiten - Ionic liquids

Ionische Flüssigkeiten

- Salze mit einem Schmelzpunkt $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Ionische Flüssigkeiten

- Salze mit einem Schmelzpunkt $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Geringer Dampfdruck, generell nicht entflammbar

Ionische Flüssigkeiten

- Salze mit einem Schmelzpunkt $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Geringer Dampfdruck, generell nicht entflammbar
- Große strukturelle Variabilität, "solvent design"

Ionische Flüssigkeiten

- Salze mit einem Schmelzpunkt $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Geringer Dampfdruck, generell nicht entflammbar
- Große strukturelle Variabilität, "solvent design"

Ionic liquids = Green Chemistry?

Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

- Elektrolyte (Akkumulatoren)

Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

- Elektrolyte (Akkumulatoren)
- Organische Synthese (Mehrphasensynthese, Katalyse)

Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

- Elektrolyte (Akkumulatoren)
- Organische Synthese (Mehrphasensynthese, Katalyse)
- Stationäre Phase in der GC

Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

- Elektrolyte (Akkumulatoren)
- Organische Synthese (Mehrphasensynthese, Katalyse)
- Stationäre Phase in der GC
- Wärmeträger, Additive, ...

Strukturen ionischer Flüssigkeiten

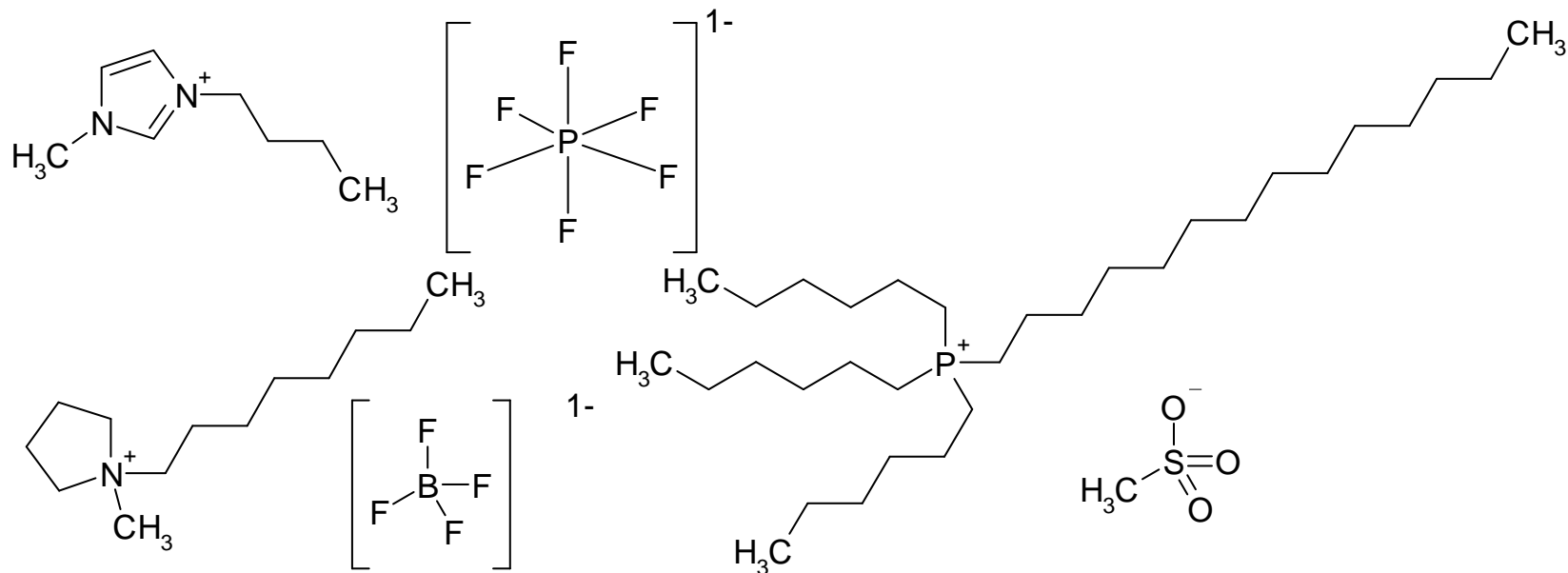
Im14 PF6	1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium hexafluorophosphate
Pyr18 BF4	1-Methyl-1-octylpyrrolidinium tetrafluoroborate(1-)
P666-14 1SO3	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium methanesulfonate

Strukturen ionischer Flüssigkeiten

Im14 PF6 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium hexafluorophosphate

Pyr18 BF4 1-Methyl-1-octylpyrrolidinium tetrafluoroborate(1-)

P666-14 1SO3 Trihexyl(tetradecyl)phosphonium methanesulfonate



Risiken ionischer Flüssigkeiten

Hohe Variabilität

- Vielfalt an Anwendungen

Risiken ionischer Flüssigkeiten

Hohe Variabilität

- Vielfalt an Anwendungen
- Vielfalt an Strukturen

Risiken ionischer Flüssigkeiten

Hohe Variabilität

- Vielfalt an Anwendungen
- Vielfalt an Strukturen

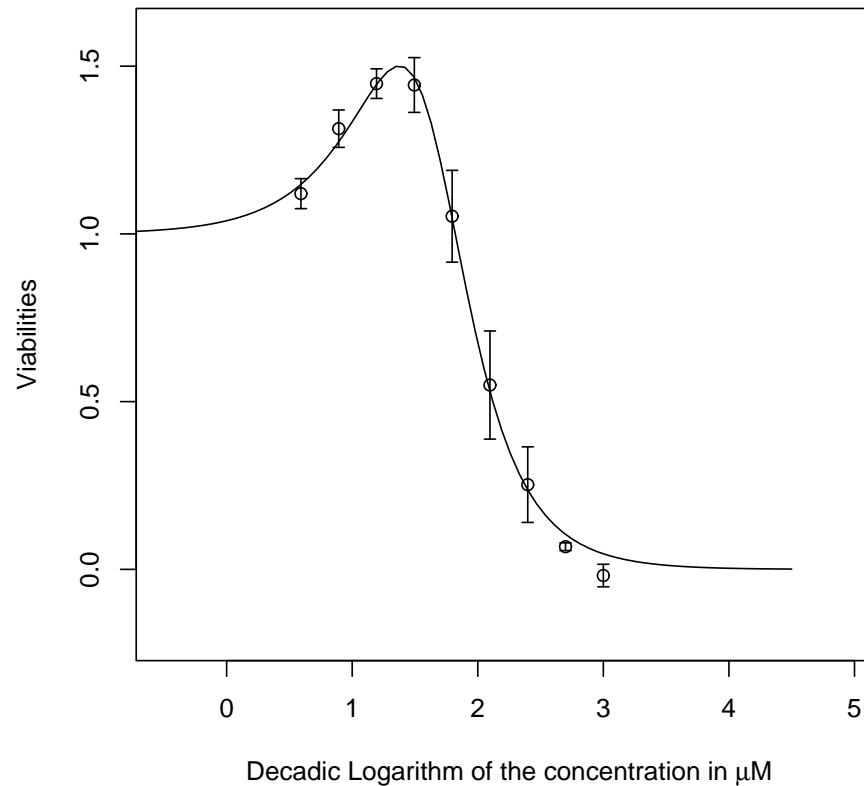
Verständnis von Struktur-Wirkungs-Beziehungen!

Struktur-Wirkungs-Beziehungen

Endpunkt Cytotoxizität

Photometrische Messung der Reduktion von WST-1

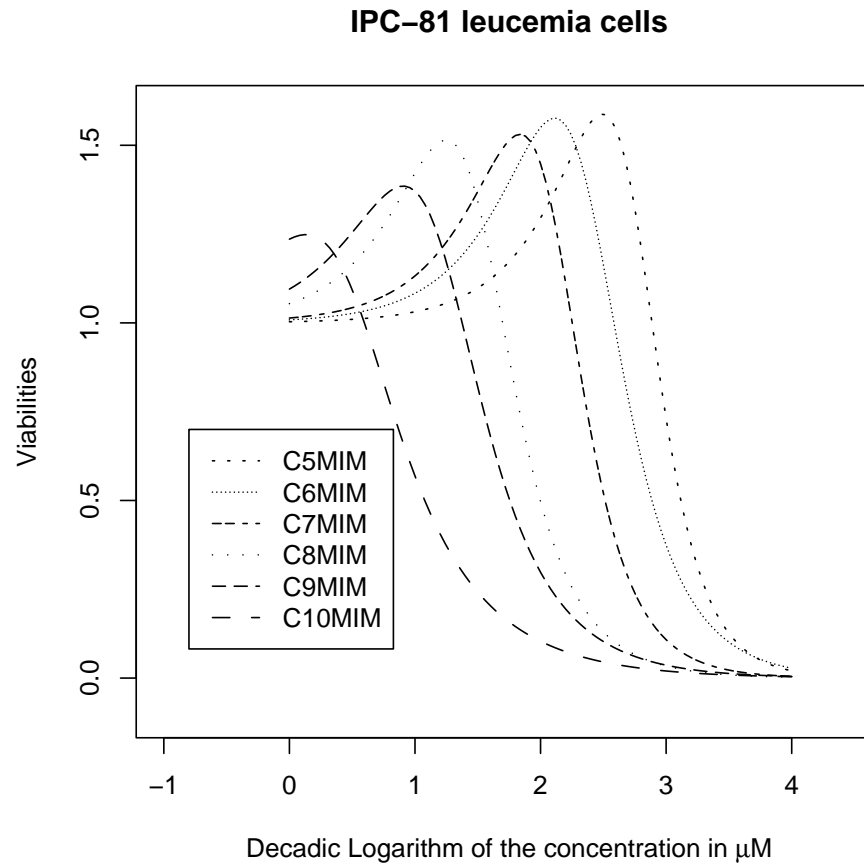
a) IPC-81 leucemia cells exposed to $C_8MIM PF_6$



Ranke J et al. (2003) *Ecotoxicol Environ Safety* 58(3) 396-404

Länge der Alkylkette und Zytotoxizität

$$\log_{10}(\text{EC}_{50}) = -0.69 \cdot n_{\text{R1}} - 0.31 \cdot n_{\text{R2}} + 5.24$$



Ranke J et al. (2003) *Ecotoxicol Environ Safety* 58(3) 396-404

Mögliche Erklärung

- Länge der Alkylkette erhöht die Lipophilie

Mögliche Erklärung

- Länge der Alkylkette erhöht die Lipophilie
- Lipophilie korreliert mit der Toxizität

Der narkotische Wirkmechanismus

- Seit Meyer (1899) und Overton (1901)

Der narkotische Wirkmechanismus

- Seit Meyer (1899) und Overton (1901)
- "Unspezifische" Wirkung

Der narkotische Wirkmechanismus

- Seit Meyer (1899) und Overton (1901)
- "Unspezifische" Wirkung
- Bis zu einem gewissen Grad reversibel

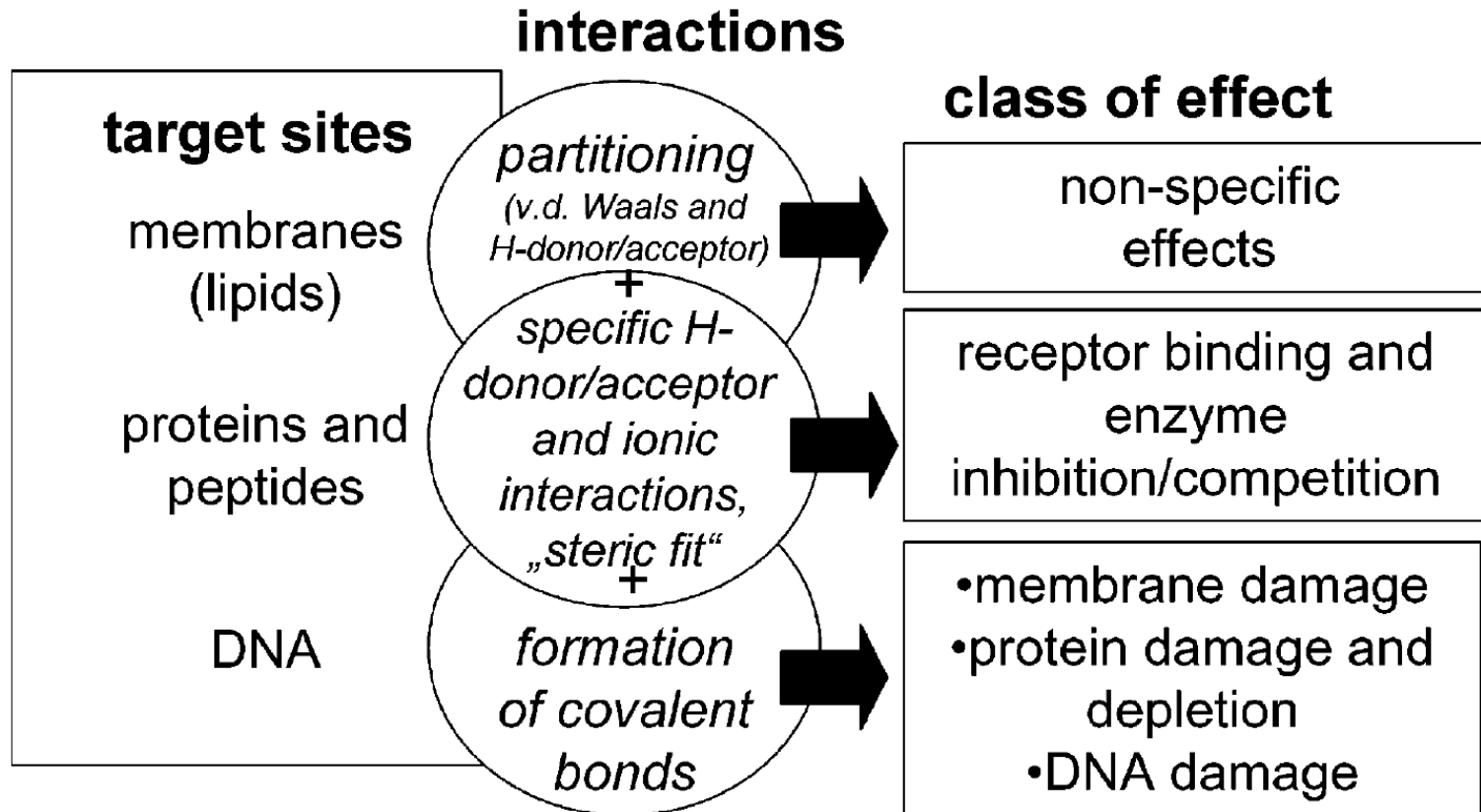
Der narkotische Wirkmechanismus

- Seit Meyer (1899) und Overton (1901)
- "Unspezifische" Wirkung
- Bis zu einem gewissen Grad reversibel
- Lipophilie korreliert mit der Toxizität

Der narkotische Wirkmechanismus

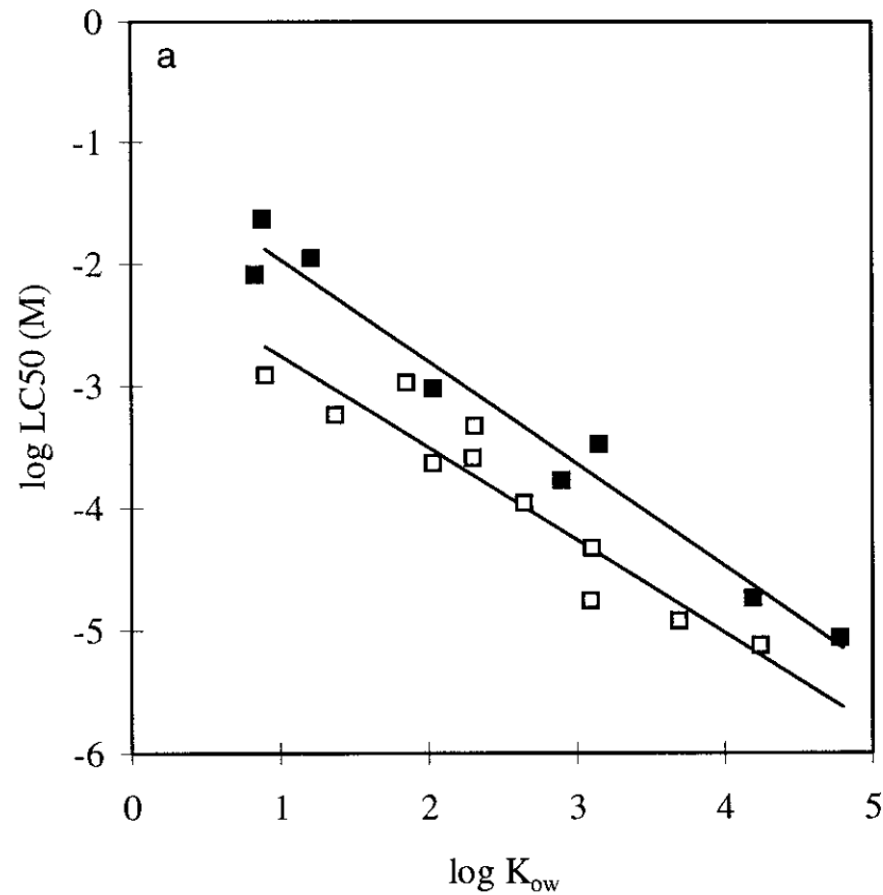
- Seit Meyer (1899) und Overton (1901)
- "Unspezifische" Wirkung
- Bis zu einem gewissen Grad reversibel
- Lipophilie korreliert mit der Toxizität
- In der aquatischen Toxikologie
"Basisilientoxizität"

Toxische Interaktionen



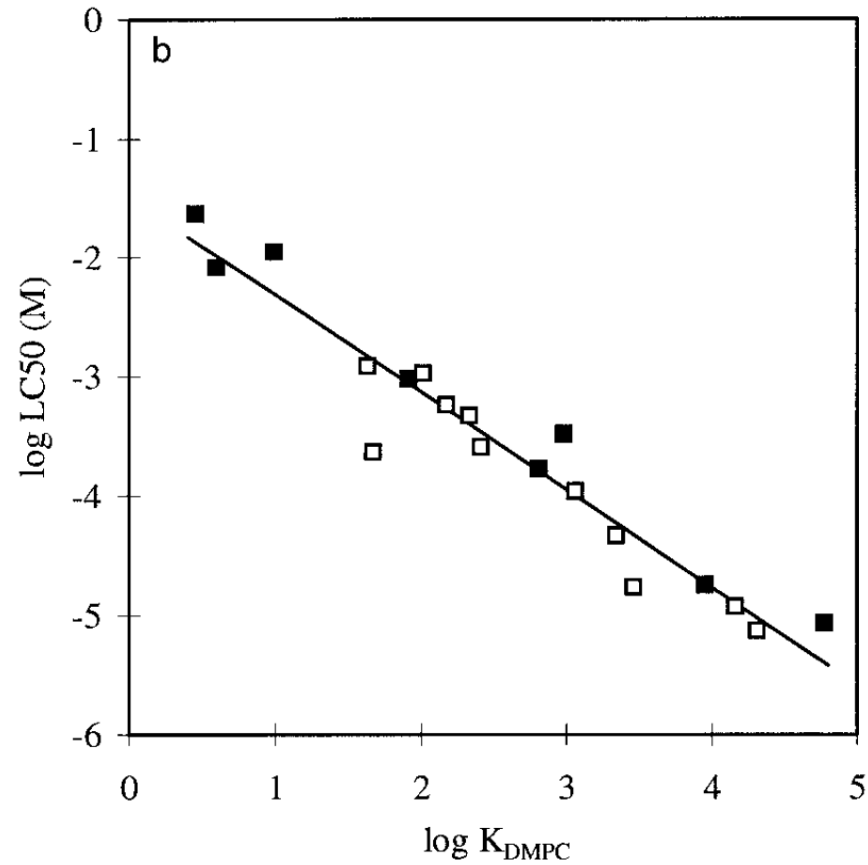
Escher B and Hermens J (2002) *Environ Sci Technol* 36 4201-4217

Polare und unpolare Narkose



W. Vaes et al. (1998) *Environ Toxicol Chem* 17(7) 1380-1384.

Basislinientoxizität



W. Vaes et al. (1998) *Environ Toxicol Chem* 17(7) 1380-1384.

Quantifizierung von Lipophilie

- Verteilungskoeffizient *n*-Oktanol/Wasser

Quantifizierung von Lipophilie

- Verteilungskoeffizient *n*-Oktanol/Wasser
- Verteilungskoeffizient Membran-Wasser

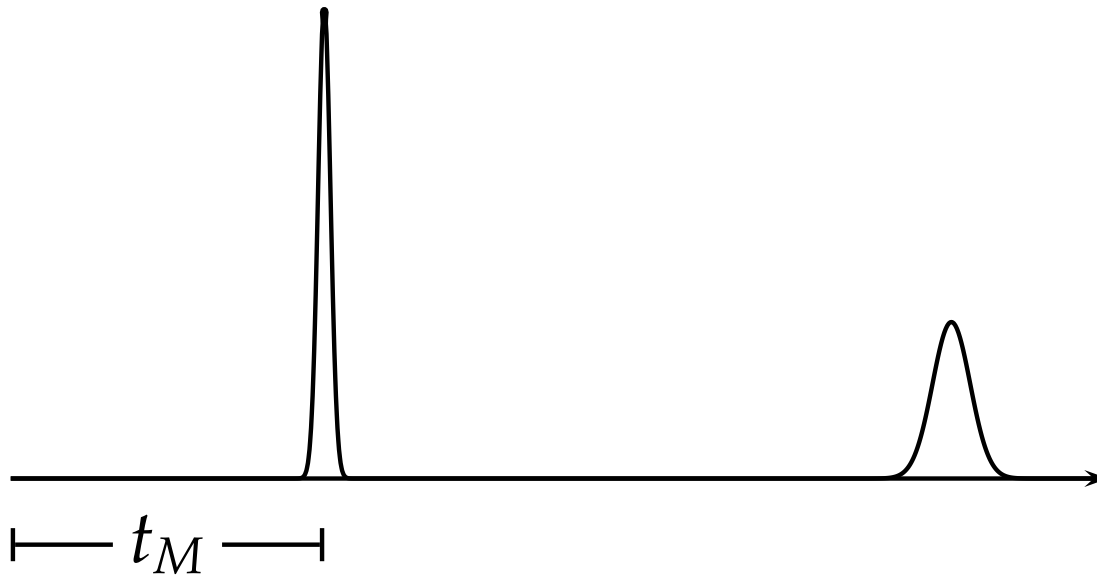
Quantifizierung von Lipophilie

- Verteilungskoeffizient *n*-Oktanol/Wasser
- Verteilungskoeffizient Membran-Wasser
- Verteilungskoeffizient Öl/Luft

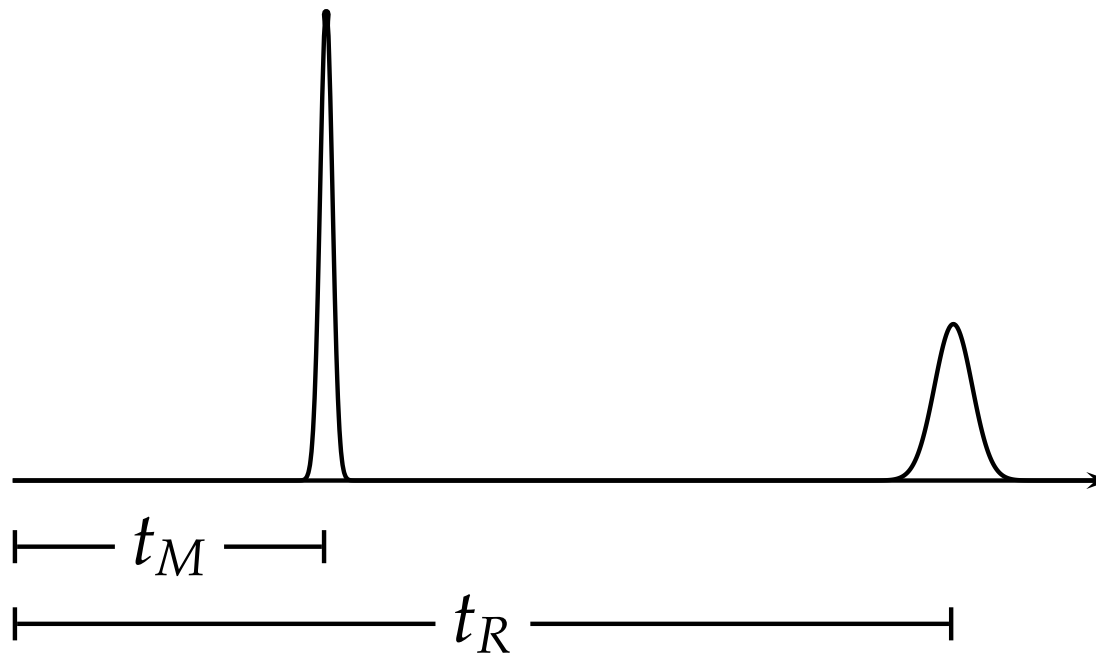
Quantifizierung von Lipophilie

- Verteilungskoeffizient *n*-Oktanol/Wasser
- Verteilungskoeffizient Membran-Wasser
- Verteilungskoeffizient Öl/Luft
- Umkehrphasen-Chromatographie

Verteilungschromatographie

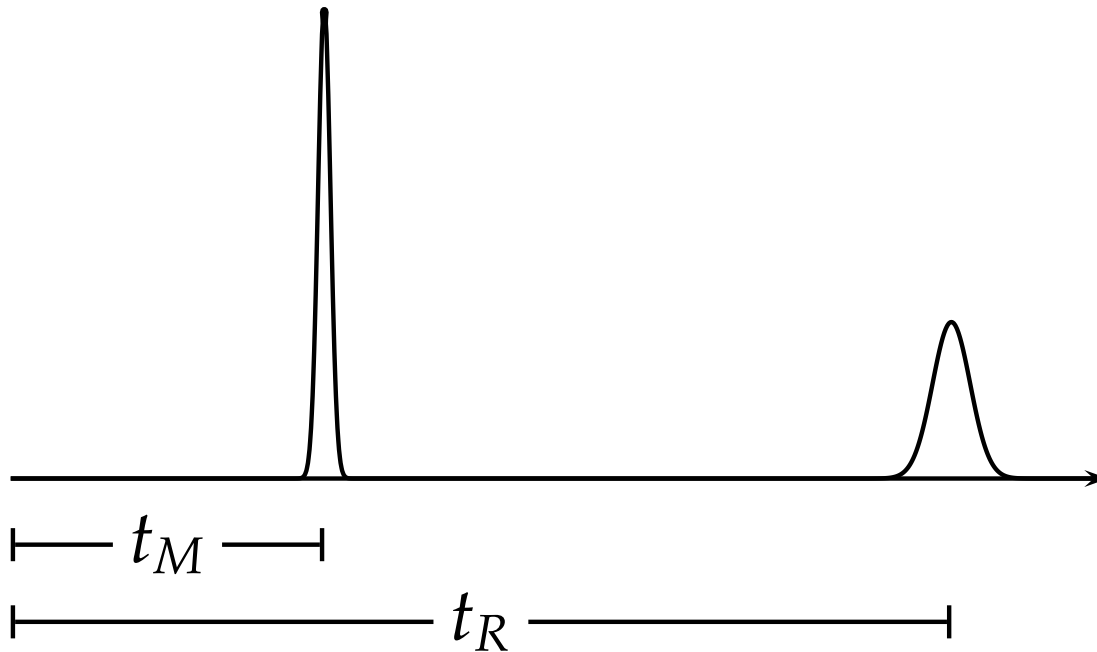


Verteilungschromatographie



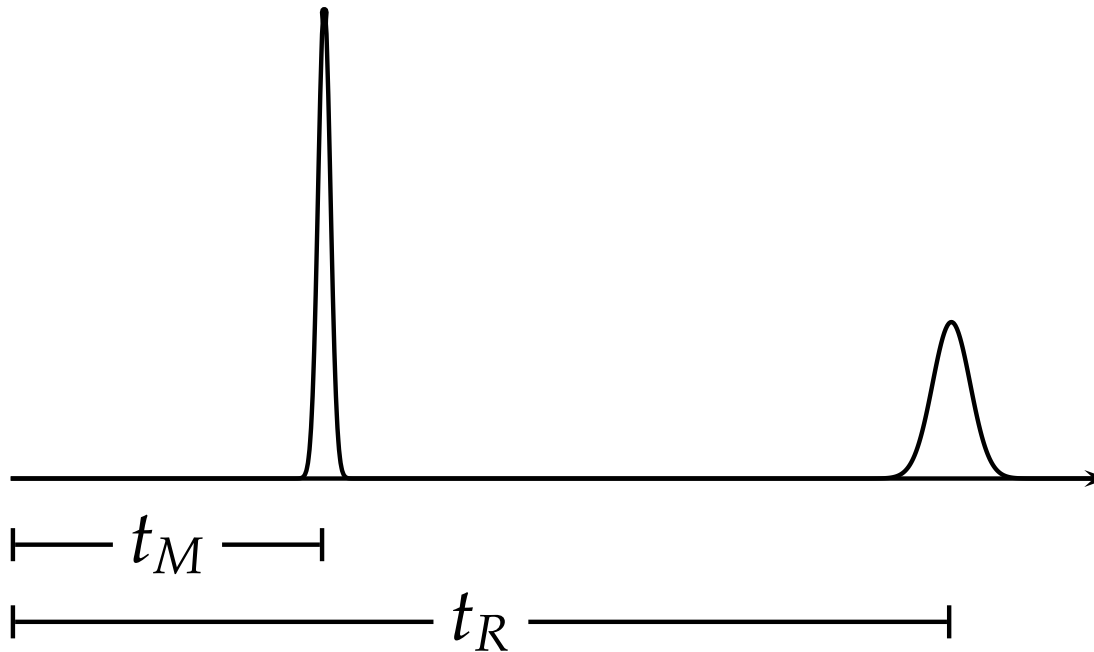
Verteilungschromatographie

$$k' = \frac{n_S}{n_M}$$



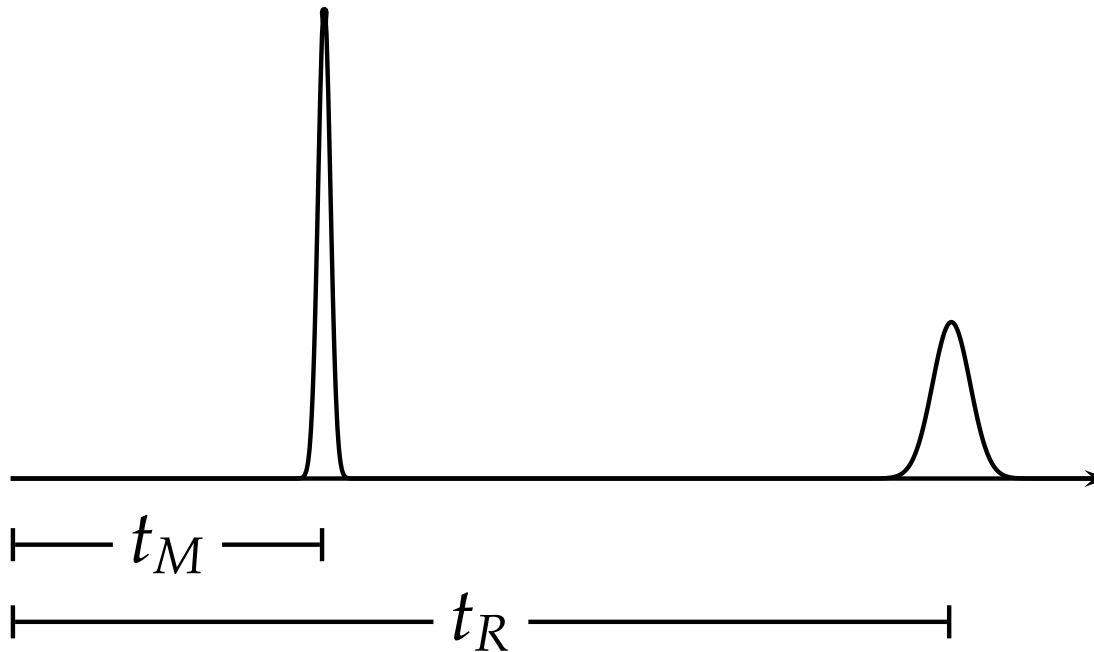
Verteilungschromatographie

$$k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{\bar{t}_S}{\bar{t}_M}$$



Verteilungschromatographie

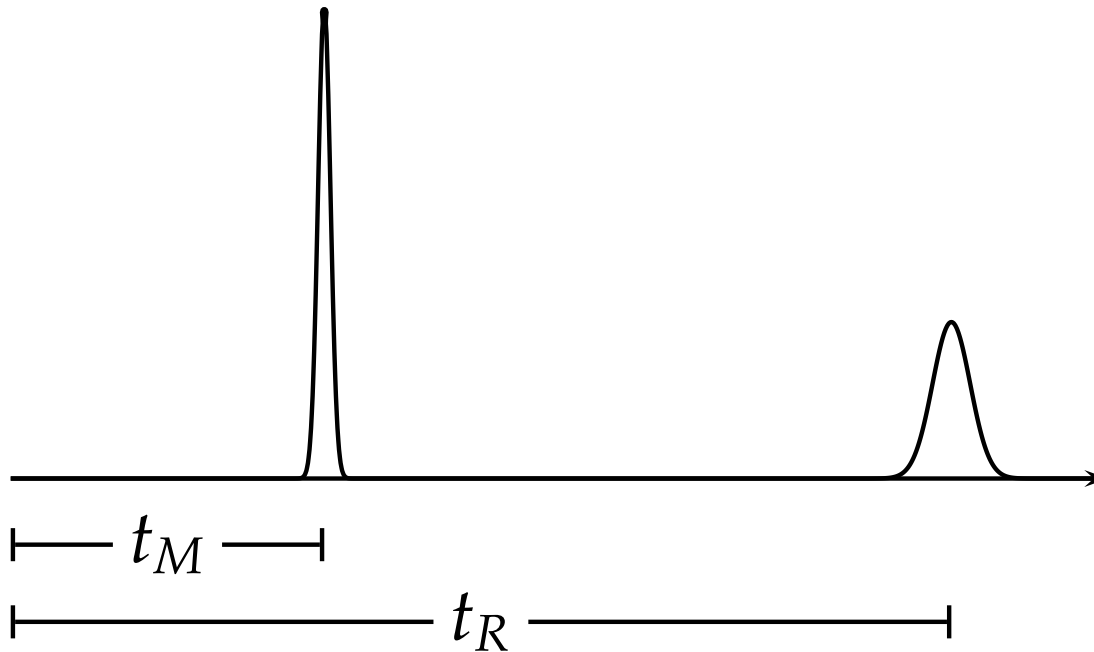
$$k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{\bar{t}_S}{\bar{t}_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$



Verteilungschromatographie

$$k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{\bar{t}_S}{\bar{t}_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

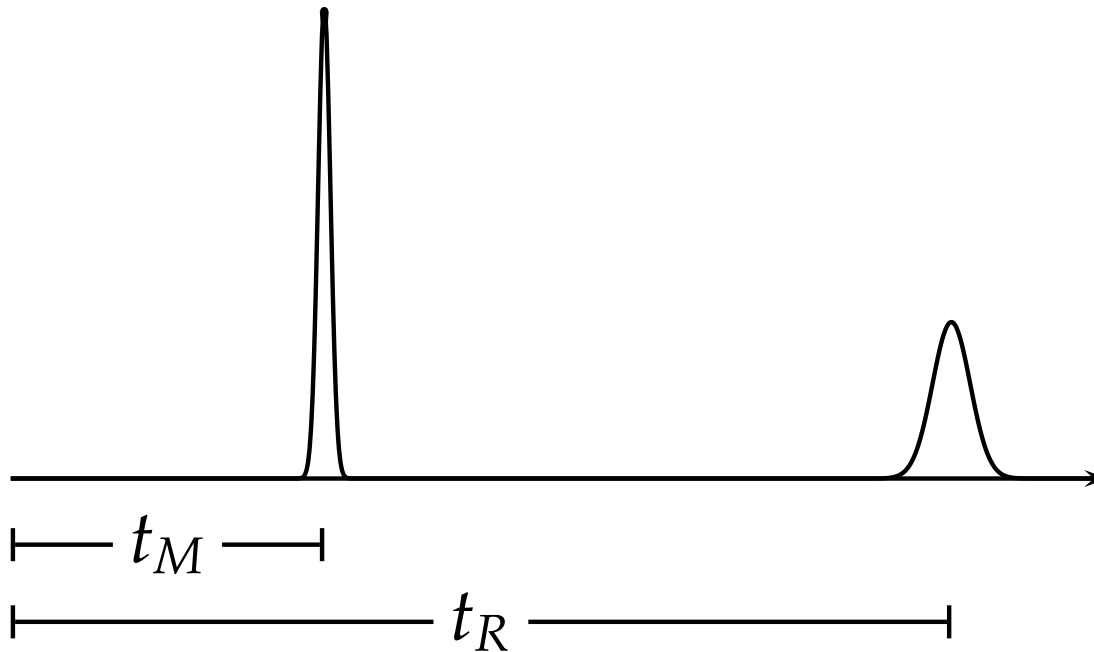
$$k' = \frac{c_S \cdot V_S}{c_M \cdot V_M}$$



Verteilungschromatographie

$$k' = \frac{n_S}{n_M} = \frac{\bar{t}_S}{\bar{t}_M} = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

$$k' = \frac{c_S \cdot V_S}{c_M \cdot V_M} = K \cdot \frac{V_S}{V_M}$$

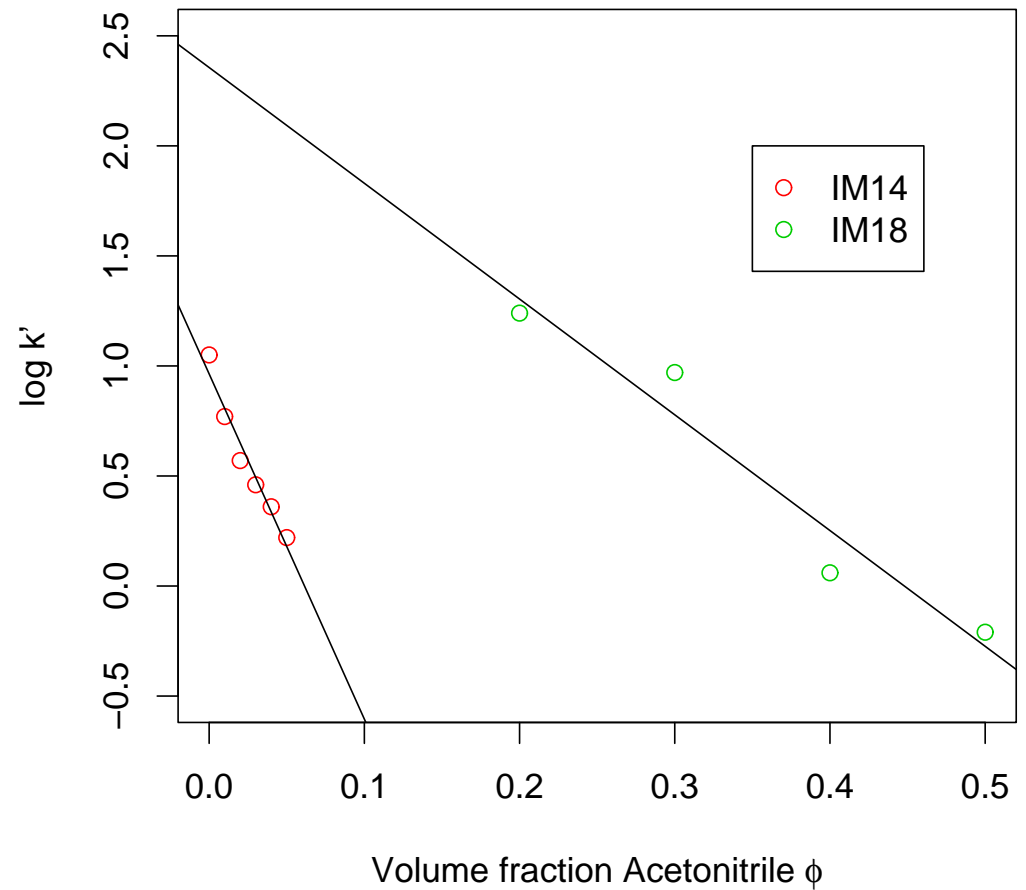


Isokratische Elution

$$\log k' = \log k'_w - S \cdot \phi$$

Isokratische Elution

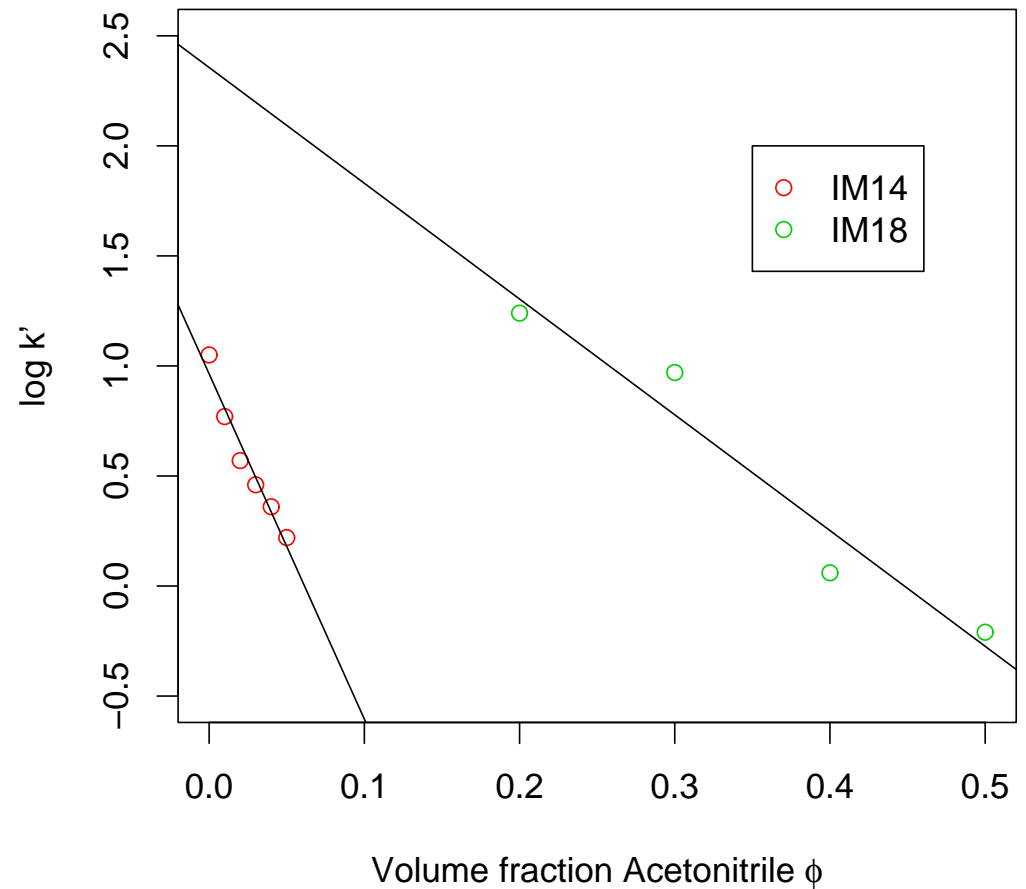
$$\log k' = \log k'_w - S \cdot \phi$$



Isokratische Elution

$$\log k' = \log k'_w - S \cdot \phi$$

	$\log k'_w$	S
IM14	0.96	16
IM18	2.36	5.3

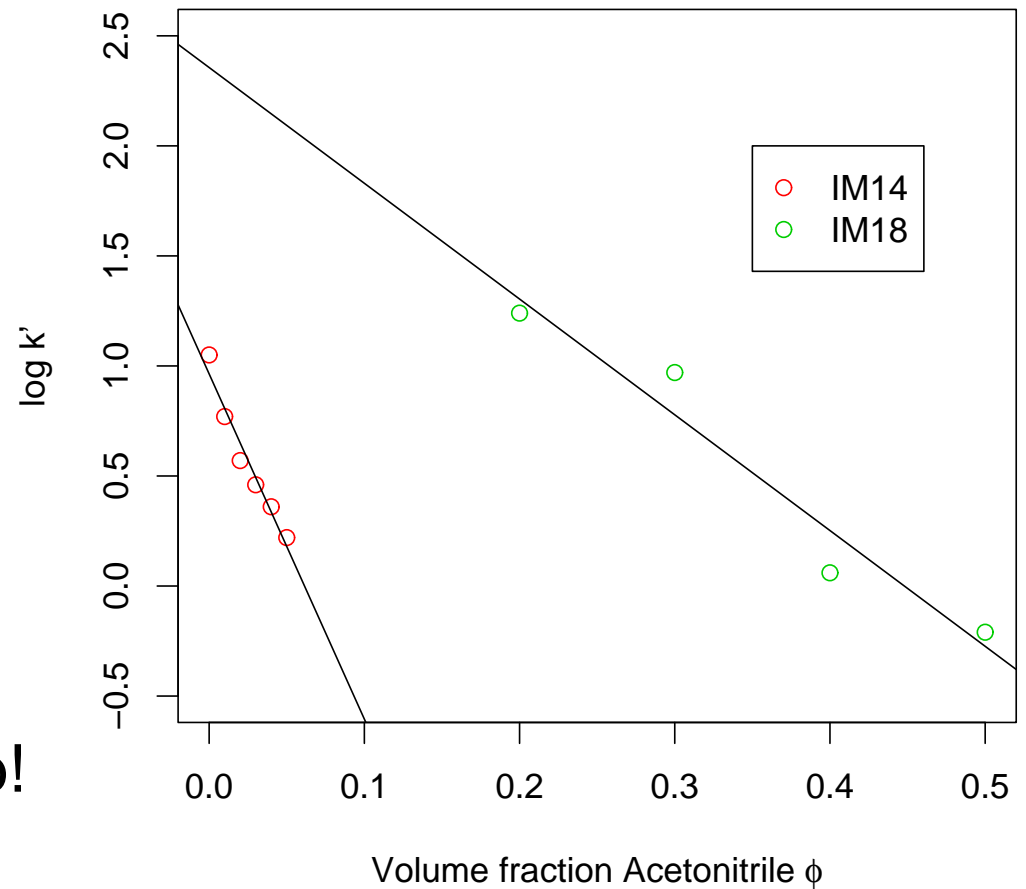


Isokratische Elution

$$\log k' = \log k'_w - S \cdot \phi$$

	$\log k'_w$	S
IM14	0.96	16
IM18	2.36	5.3

S hängt vom Analyten ab!



Gradientenelution

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

Gradientenelution

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

k'_0 : proportional zum Verteilungskoeffizient zu Beginn des Gradienten

Gradientenelution

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

k'_0 : proportional zum Verteilungskoeffizient zu Beginn des Gradienten

$$b = \frac{t_0 \Delta\phi S}{t_G}$$

Gradientenelution

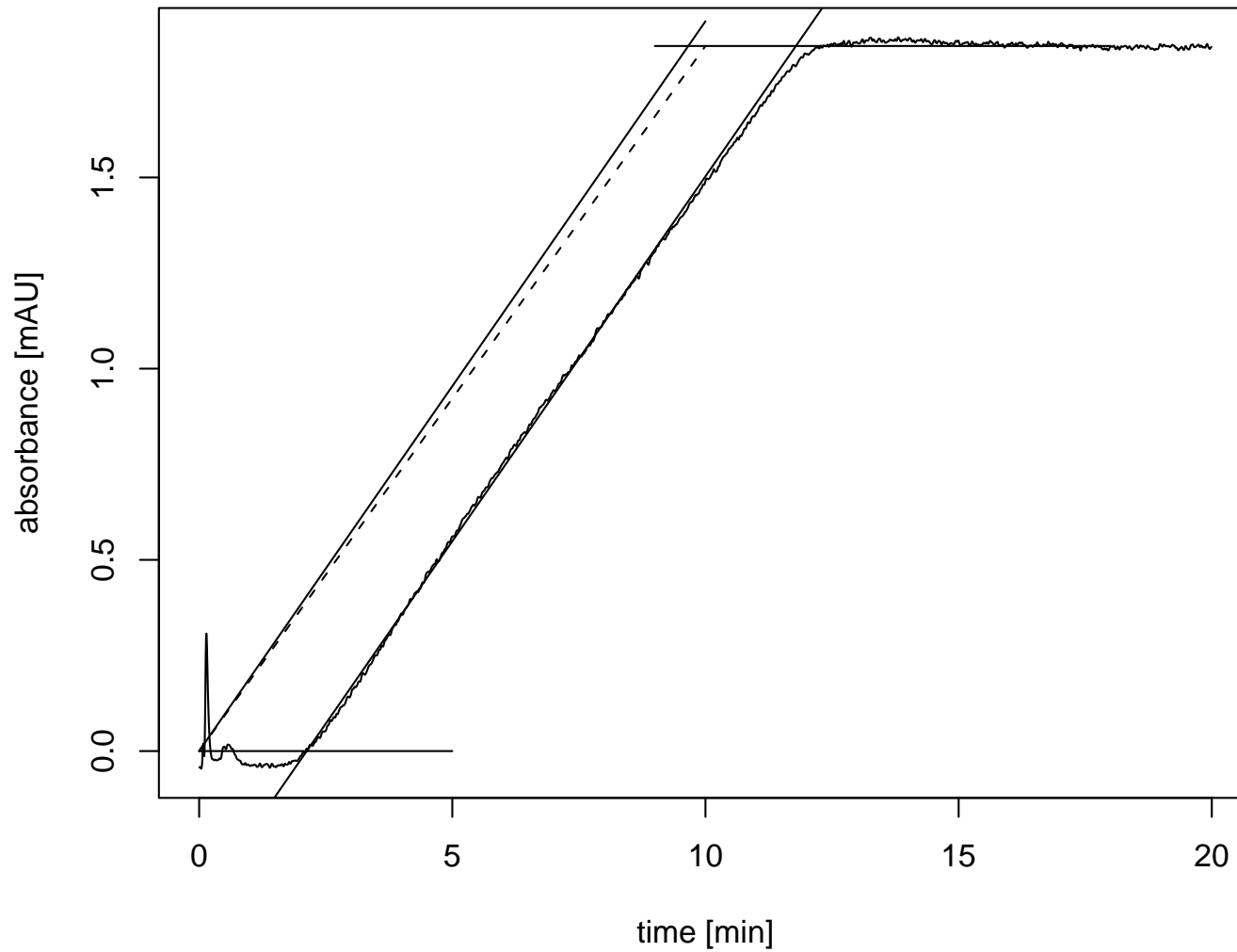
$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

k'_0 : proportional zum Verteilungskoeffizient zu Beginn des Gradienten

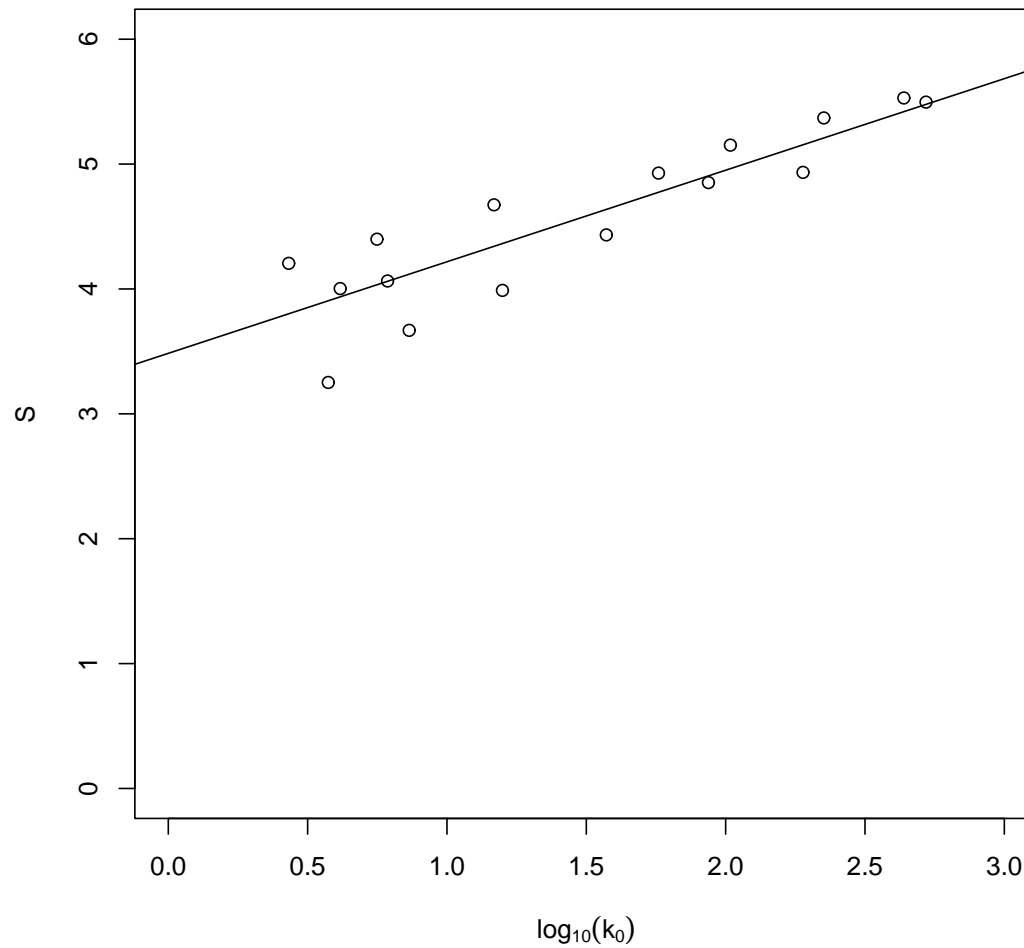
$$b = \frac{t_0 \Delta\phi S}{t_G}$$

k'_0 und S können aus zwei oder mehr unterschiedlichen Gradientenläufen bestimmt werden.

Gradientenverzögerung



S vs $\log_{10} k'_0$



Lipophilie aus einem Gradientenlauf

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

Lipophilie aus einem Gradientenlauf

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

$$b = \frac{t_0 \Delta\phi S}{t_G}$$

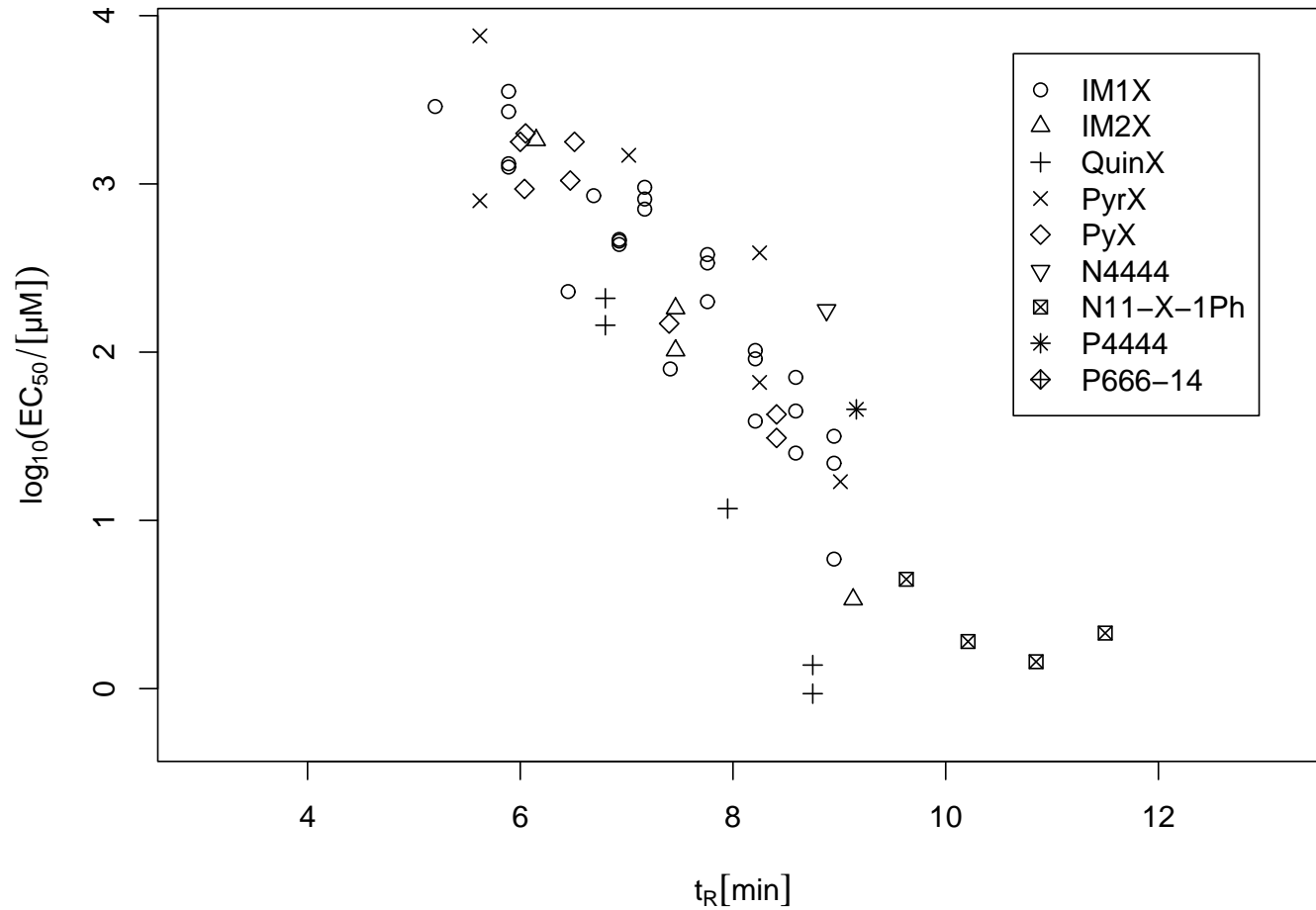
Lipophilie aus einem Gradientenlauf

$$t_R = \frac{t_0}{b} \log(2.3 k'_0 b + 1) + t_0 + t_D$$

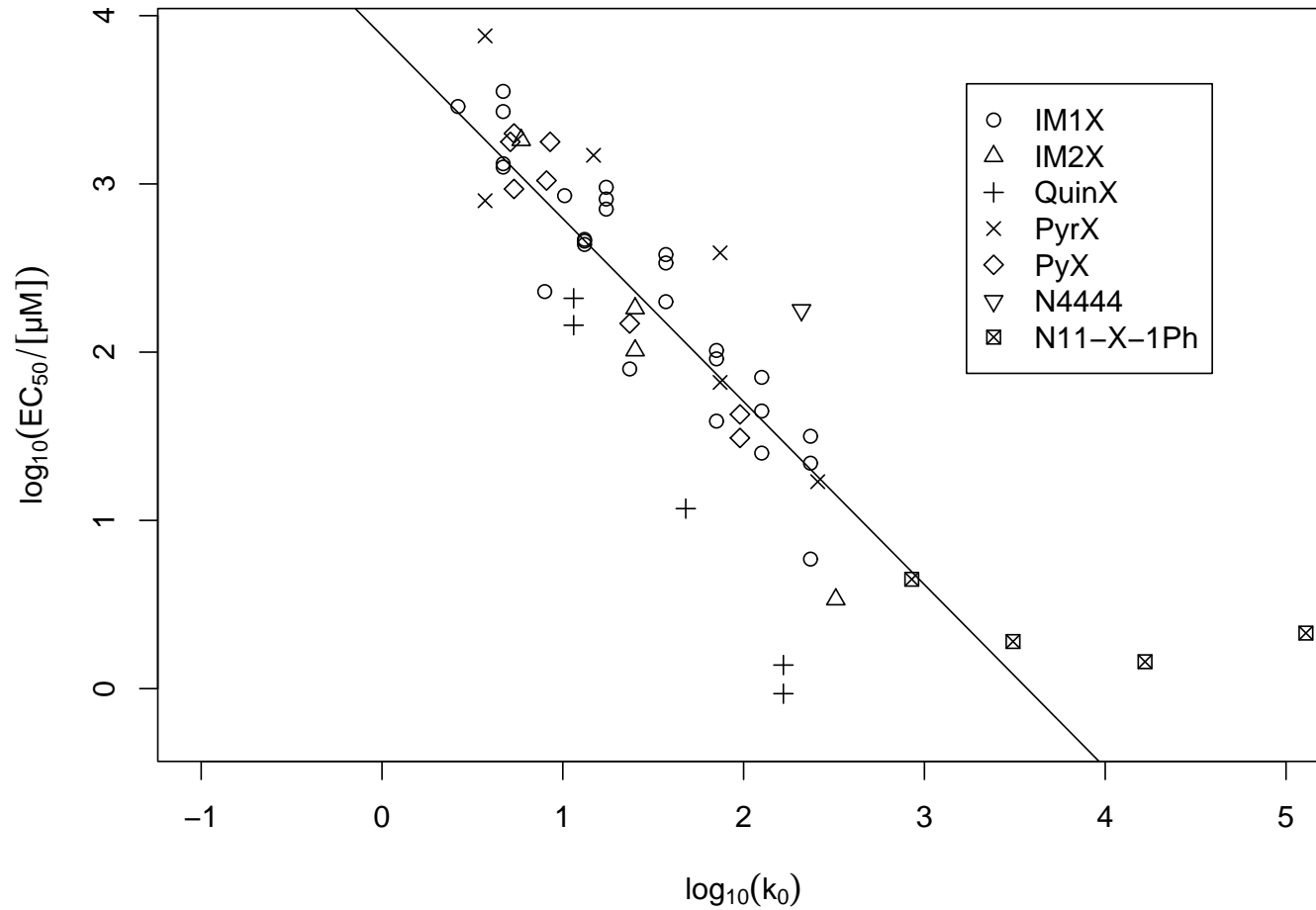
$$b = \frac{t_0 \Delta\phi S}{t_G}$$

$$S = p + q \log k'_0$$

Korrelation Lipophilie und Cytotoxizität



Korrelation Lipophilie und Cytotoxizität



Basislinientoxizität von Ionen

- Für Kationen kann eine Lipophilie-Skala etabliert werden

Basislinientoxizität von Ionen

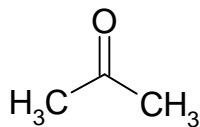
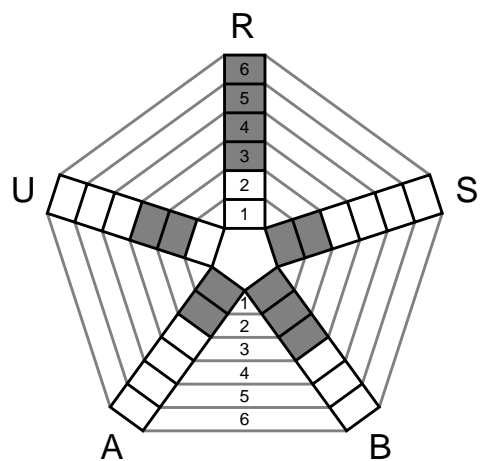
- Für Kationen kann eine Lipophilie-Skala etabliert werden
- In vielen Fällen korreliert die Zytotoxizität mit der Retentionszeit des Kations

Basislinientoxizität von Ionen

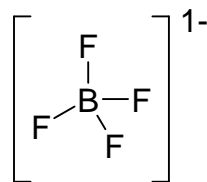
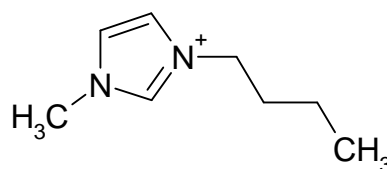
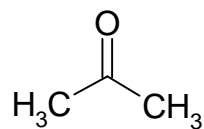
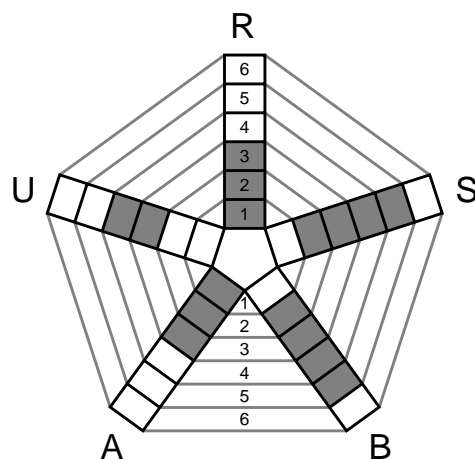
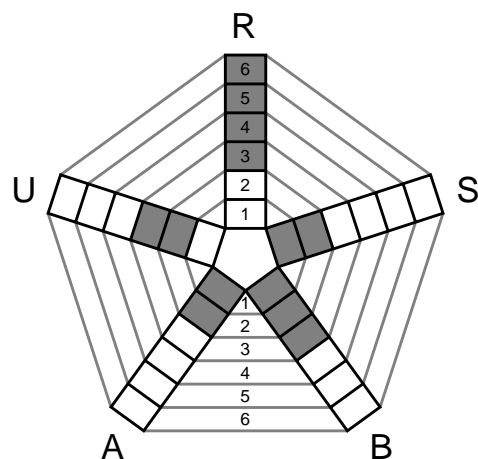
- Für Kationen kann eine Lipophilie-Skala etabliert werden
- In vielen Fällen korreliert die Zytotoxizität mit der Retentionszeit des Kations
- Die Zytotoxizität wird von dem lipophileren Ion bestimmt

Ausblick

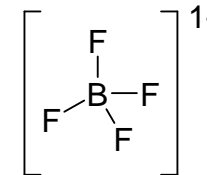
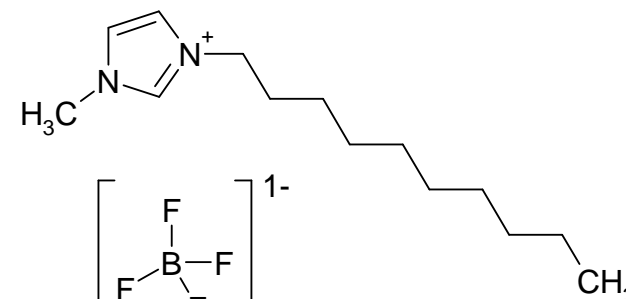
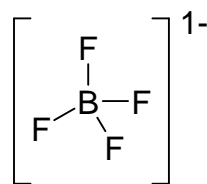
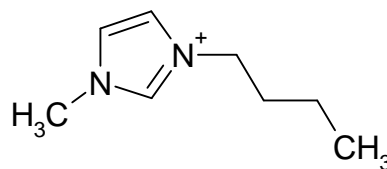
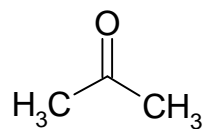
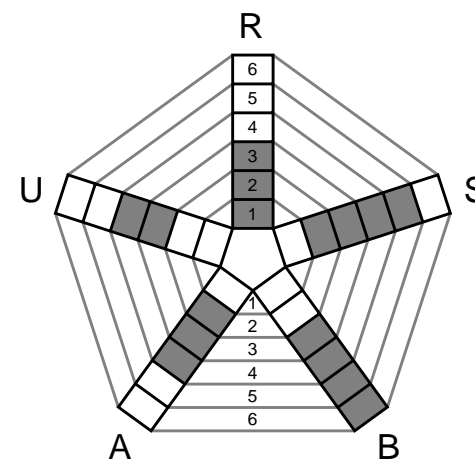
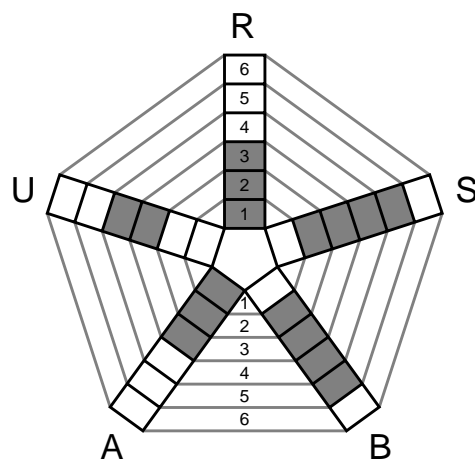
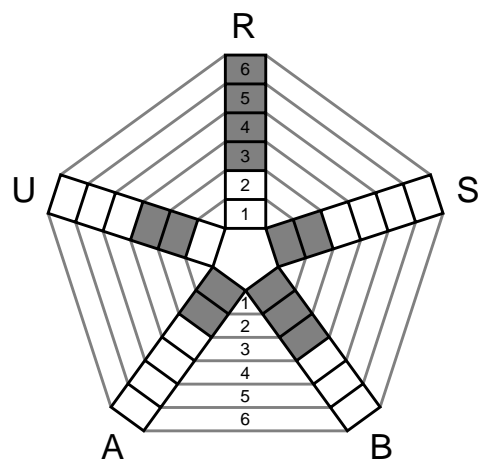
Risikoprofile



Risikoprofile



Risikoprofile



Offene Punkte

- Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen

Offene Punkte

- Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen
- Übertragbarkeit auf andere Zellen und andere Organismen

Offene Punkte

- Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen
- Übertragbarkeit auf andere Zellen und andere Organismen
- Lipophilie der Anionen und Kombinationswirkungen

Offene Punkte

- Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen
- Übertragbarkeit auf andere Zellen und andere Organismen
- Lipophilie der Anionen und Kombinationswirkungen
- Reichweite in der Umwelt

Offene Punkte

- Verständnis der zwischenmolekularen Wechselwirkungen
- Übertragbarkeit auf andere Zellen und andere Organismen
- Lipophilie der Anionen und Kombinationswirkungen
- Reichweite in der Umwelt
- Freisetzungswege (Relevanz)

Danksagung

- Anja Müller, Ulrike Bottin-Weber, Universität Bremen

Danksagung

- Anja Müller, Ulrike Bottin-Weber, Universität Bremen
- Jürgen Arning und Stefan Stolte

Danksagung

- Anja Müller, Ulrike Bottin-Weber, Universität Bremen
- Jürgen Arning und Stefan Stolte
- Prof. B. Jastorff, Universität Bremen

Danksagung

- Anja Müller, Ulrike Bottin-Weber, Universität Bremen
- Jürgen Arning und Stefan Stolte
- Prof. B. Jastorff, Universität Bremen

Danksagung

- Anja Müller, Ulrike Bottin-Weber, Universität Bremen
- Jürgen Arning und Stefan Stolte
- Prof. B. Jastorff, Universität Bremen