

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit dem Assoziationsverhalten Ionischer Flüssigkeiten (ILs) und dessen Einfluss auf die Vorhersage von Flüssig-Flüssig- (LLE, *engl. liquid-liquid equilibrium*) sowie Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten (SLE, *engl. solid-liquid equilibrium*) binärer, IL-haltiger Systeme. Hierfür werden Systeme bestehend aus Imidazolium-basierten ILs ($[\text{C}_n\text{mim}]^+$ mit $n = 2, 4, 6, 8$) mit den Anionen Chlorid (Cl^-), Tetrafluorborat ($[\text{BF}_4]^-$), Hexafluorphosphat ($[\text{PF}_6]^-$) oder Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ($[\text{NTf}_2]^-$) in Kombination mit der homologen Reihe der Alkohole von Methanol bis Dodekanol verwendet. Ziel dieser Arbeit ist, ein tieferes Verständnis über die Natur von ILs und deren Verhalten in Lösung zu erlangen, um damit die Modellierung komplexer Phasengleichgewichte mit ILs zu ermöglichen. Dazu ist es unerlässlich, die richtige molekulare Struktur einer IL zu kennen und in der Simulation zu verwenden. Diese bildet den wichtigsten Eingangsparameter für die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften mit Hilfe des COSMO-RS Modells.

Das Assoziationsverhalten von ILs wurde experimentell mit Hilfe von Massenspektrometrie und theoretisch basierend auf Molekulardynamik-Simulation, Kontaktwahrscheinlichkeiten, Aktivitätskoeffizienten von ILs in Lösung sowie deren Solvatationsenergien analysiert. Dabei wurde die Bildung neutraler Ionenpaare wie geladener Clusterstrukturen beobachtet und deren räumliche Anordnung und geometrische Ausdehnung in Form ihrer Größe untersucht. Die verwendeten experimentellen und theoretischen Untersuchungen zeigten die Abhängigkeiten der IL-Clusterbildung vom Kation und Anion der IL, vom Lösungsmittel sowie von der IL-Konzentration in Lösung. Dabei verhält sich die Neigung einer IL zu assoziieren und Aggregate bestehend aus ihren Ionen zu bilden in Abhängigkeit ihres Kations bzw. Anions analog der damit verbundenen Ionizität der IL. Je kleiner die Ionizität einer IL ist, desto stärker ist die Ausbildung von Clusterstrukturen zu beobachten. Hinsichtlich der Erkenntnisse zur Vorhersage von Phasengleichgewichten IL-haltiger Systeme lässt sich festhalten, dass die Verwendung von IL-Aggregationen zu einer qualitativen Verbesserung der Vorhersagequalität in Abhängigkeit des betrachteten Systems führen kann. Der Einsatz von IL-Clusterstrukturen für die Ermittlung von Phasengleichgewichten kann daher auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit belegt werden.

Die vorliegende Arbeit legt damit den Grundstein für die Vorhersage von LLEs und SLEs IL-haltiger Systeme unter Einbeziehung von IL-Clusterstrukturen auf Basis der untersuchten Systeme. Durch die aufgezeigten Ergebnisse wurden die Existenz assoziierter IL-Strukturen bestärkt sowie die Sinnhaftigkeit, diese für die Vorhersage von Phasengleichgewichten miteinzubeziehen, dargestellt.