



Max-Buchner-Forschungstiftung - Forschungsprojekt

## **Abschlussbericht über die Förderphase 2009/2010/2011**

### **„In-situ XPS-Untersuchungen der Grenzfläche Gas / Ionische Flüssigkeit im Zusammenhang mit SILP-basierten Hydroformulierungsreaktionen“**

Prof. Dr. Hans-Peter Steinrück

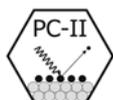
Das Ziel des beantragten Vorhabens war die Untersuchung von Elementarprozessen, die an der Grenzfläche Gas/ionische Flüssigkeit (englisch: ionic liquid, IL) im Zusammenhang mit katalytischen Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen. Damit die heterogene Katalyse an einer Gas/IL-Grenzfläche einen guten Umsatz zeigt, sind mehrere Punkte entscheidend: Zum einen sollten sich die gasförmigen Edukte gut in der IL lösen bzw. an der Oberfläche der IL adsorbieren. Zum anderen ist es vorteilhaft, dass der gelöste Übergangsmetallkatalysator sich in der Oberfläche der IL anreichert, damit der Diffusionsweg der Gasmoleküle durch die IL zum Katalysator möglichst gering gehalten wird. Als letzter Aspekt ist eine geringe Löslichkeit des gasförmigen Produktes hilfreich, da damit das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Produktbildung verschoben wird.

In einer systematischen Untersuchung verschiedener Imidazolium-basierter ionischer Flüssigkeiten mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie konnte eine Reihe wichtiger neuer Ergebnisse gewonnen werden, insbesondere in Bezug auf den Einfluss der chemischen Eigenschaften auf die Oberflächenzusammensetzung und in Bezug auf Anreicherungseffekte an der Oberfläche. Die Eigenschaften sind Voraussetzung für das Verständnis der Wechselwirkung von Gasmolekülen mit Ionischen Flüssigkeiten. Die Ergebnisse, die wesentlich auf den Arbeiten von Frau Kolbeck basieren, lassen sich wie folgt zusammenfassen

(1) Für *hydrophile* Ethyleneglycol-funktionalisierte ionische Flüssigkeiten ist die Oberflächenzusammensetzung im Wesentlichen identisch zu der nominellen Zusammensetzung im Volumen. Dies wird auf attraktive Wechselwirkungen zwischen den Ethergruppen und den Imidazoliumringen des Kations zurückgeführt.

(2) Für  $[C_nC_1Im][Tf_2N]$  (mit  $n = 1$  bis 16), d.h. ionische Flüssigkeiten mit einer *hydrophoben* Alkylkette zunehmender Länge beobachten wir eine zunehmende Anreicherung der aliphatischen Kohlenstoff-Atome auf Kosten der polaren Kationenkopfgruppe und der Anionen in der obersten Lage.

(3) Zur Untersuchung des Einflusses des Anions auf diese Anreicherungseffekte wurden 10 verschiedene ionische Flüssigkeiten mit dem gleichen Kation,  $[C_8C_1Im][Tf_2N]$ , aber sehr unterschiedlichen Anionen untersucht. In allen Fällen wird eine Anreicherung der Octylkette an der Oberfläche beobachtet; mit zunehmender Größe der Anionen nimmt der Anreicherungseffekt ab.



(4) Für eine Mischung der ionischen Flüssigkeiten  $[C_2C_1Im][Tf_2N]$  und  $[C_{12}C_1Im][Tf_2N]$  finden wir eine homogene Verteilung beider Komponenten in der obersten Oberflächenregion ohne spezifische Anreicherung der ionischen Flüssigkeit mit der längeren Alkylkette.

(5) Im Zusammenhang mit einem industriell relevanten Hydroformulierungsprozess in ionischen Flüssigkeiten, in denen sowohl ein Rh-Komplex als auch ein tppts-Ligand (tris(3-sodium sulfonatophenyl)phosphine) gelöst waren, konnte zum ersten Mal nachgewiesen werden, dass die Natur des verwendeten Liganden die bevorzugte Position des Katalysator-Komplexes im Volumen oder an der Oberfläche eines Mehrphasenkatalysators beeinflusst: während der Rh-Komplex in Gegenwart von tppts eine hohe Oberflächenaktivität in  $[C_2mim][C_2H_5OSO_3]$  aufweist, zeigt das tppts-freie System eine ausgeprägte Abreicherung.

(6) Die Wechselwirkung von Ammoniak ( $NH_3$ ) aus der Gasphase mit kupferhaltigen ionischen Flüssigkeiten als komplexbildende Gasfänger wurde bezüglich des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dabei zeigte sich, dass nicht nur die Bildung von  $Cu(II)-(NH_3)$ -Komplexen, sondern vermutlich auch durch Ladungsübertragung entstehende  $(NH_4)^+$ -Kationen zur Löslichkeit des  $NH_3$  beitragen.

(7) In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. P. Fröba an der Universität Erlangen-Nürnberg wurden systematisch Dichte und Oberflächenspannung von neun Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ( $[Tf_2N]$ -)basierten und zwölf 1-methyl-3-octylimidazolium ( $[C_8C_1Im]^+$ -)basierten ILs gemessen, um den spezifischen Einfluss von Anionen und Kationen auf Dichte und Oberflächenspannung zu untersuchen. Die beobachteten Zusammenhänge wurden in Hinblick auf intermolekulare Wechselwirkungen und Oberflächenspannung diskutiert, letztere bestimmt aus winkelaufgelösten XPS Messungen.

(8) In einer Pilotstudie konnte gezeigt werden, dass in situ XPS Messungen dazu geeignet sind, den Reaktionsablauf und das mechanistische Verständnis von normalen organischen Flüssigphasenreaktionen zu verfolgen, wenn die Reaktanden im Vorfeld an eine ionische Kopfgruppe gebunden werden, um ihren Dampfdruck drastisch zu reduzieren. Dies wurde für die nukleophile Substitutionsreaktion eines Alkylamines und einer Alkylchloride-Species demonstriert. Dieser neue Ansatz eröffnet fundamental neue Möglichkeiten zur Untersuchung reaktiver organischer Flüssigphasensysteme.

(9) Im Zusammenhang mit der Adsorption von Kohlendioxid in amin-funktionalisierten ionischen Flüssigkeiten für selektive Gasreinigung an SILP-Systemen konnte zum ersten Mal eine sehr ausgeprägte Oberflächenanreicherung der endständigen  $NH_2$ -Gruppen nachgewiesen werden. Bei den sehr aufwendigen  $CO_2$  in-situ Expositionsexperimenten verhinderte regelmäßige Gasblasenbildung (vermutlich aufgrund röntgenstrahlungsinduzierter Gasnukleation) eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche. Eine Fortsetzung der Experimente mit neuen und besser adaptierten ionischen Flüssigkeiten ist geplant.

(10) Im Förderzeitraum wurde in der Arbeitsgruppe unter Mitarbeit von Frau Kolbeck ein neues Verfahren zur Herstellung von ultradünnen IL-Schichten unter UHV-Bedingungen entwickelt um hochdefinierte SILP-Systeme erzeugen zu können. Die zugehörigen XPS Untersuchungen zeigten, dass die ersten Moleküllagen aufgrund der spezifischen Wechselwirkung mit der Unterlage ausgeprägte Orientierungseffekte aufwiesen.

Die Stipendiatin **Klaudia Kolbeck** hat das Projekt mit großem Können, Fleiß und chemischer Intuition vorangetrieben und wird ihre Promotion im Herbst 2011 abschließen. Aus dem Projekt sind bereits eine Reihe von Publikationen (3 mit ihr als Erstautorin, 4 mit ihr als Koautorin) hervorgegangen und sie hat die Ergebnisse sehr erfolgreich auf nationalen und internationalen Tagungen präsentiert. Unter ihrer Betreuung entstanden im Förderzeitraum zwei Bachelor- und eine Masterarbeit sowie einige Studienarbeiten.

#### Veröffentlichungen zum Antragsthema im Förderzeitraum:

K. R. J. Lovelock, **C. Kolbeck**, T. Cremer, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück,  
*The influence of different substituents on the surface composition of ionic liquids studied using ARXPS*,  
J. Phys. Chem. B 113 (2009) 2854-2864.

**C. Kolbeck**, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, F. Maier, H.-P. Steinrück,  
*Influence of Different Anions on the Surface Composition of Ionic Liquids Studied Using ARXPS*,  
J. Phys. Chem. B 113 (2009) 8682-8688.

F. Maier, T. Cremer, **C. Kolbeck**, K.R.J. Lovelock, N. Paape, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück,  
*Insights into surface composition and enrichment effects of ionic liquids and ionic liquid mixtures*,  
Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 1905-1915, invited contribution

H.-P. Steinrück,  
*Surface Science goes liquid !*,  
Surface Science (Invited Prospective Article), in press

T. Cremer, **C. Kolbeck**, K. R. J. Lovelock, N. Paape, R. Wölfel, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, H. Weber, J. Thar, B. Kirchner, F. Maier, H.-P.-Steinrück,  
*Towards a Molecular Understanding of Cation-Anion Interactions - Probing the Electronic Structure of Imidazolium Ionic Liquids by XPS, NMR and Theory*,  
Chem. Eur. J. 16 (2010) 9018-9033 - COVER.

K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Licence,  
*Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-Based Interfaces*,  
Chem. Rev. 110 (2010) 5158-5190.

**C. Kolbeck**, N. Paape, T. Cremer, P. S. Schulz, F. Maier, H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid,  
*Ligand Effects on the Surface Composition of Rh-Containing Ionic Liquid Solutions Used in Hydroformylation Catalysis*,  
Chem. Eur. J. 16 (2010) 12083-12087.

**C. Kolbeck**, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, H.-P. Steinrück,  
*Density and Surface Tension of Ionic Liquids*,  
J. Phys. Chem. B 114 (2010) 17025-17036.

T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H.-P. Steinrück, F. Maier,  
*Liquid / solid interface of ultrathin ionic liquid films: [C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] and [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][Tf<sub>2</sub>N] on Au(111)*,  
Langmuir 27 (2011) 3662-3671.

H.-P. Steinrück, J. Libuda, P. Wasserscheid, T. Cremer, **C. Kolbeck**, M. Laurin, F. Maier, M. Sobota, P. S. Schulz, M. Stark,  
*Surface Science and Model Catalysis with Ionic Liquid-Modified Materials*,  
Adv. Mater. 23 (2011) 2571-2587

Konferenzbeiträge der Stipendiatin zum Antragsthema im Förderzeitraum:

**C. Kolbeck**, T. Cremer, K.R.J. Lovelock, N. Paape, W. Wei, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, J. Lehmann, A. Fröba, F. Maier and H.-P. Steinrück,  
*Influence of the anion on the surface composition and electronic structure of [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][X] ionic liquids studied by ARXPS*,  
Poster, COIL-3, Cairns, Australia, 2009.

**C. Kolbeck**, T. Cremer, K.R.J. Lovelock, N. Paape, W. Wei, P.S. Schulz, P. Wasserscheid, J. Lehmann, A. Fröba, F. Maier and H.-P. Steinrück  
*Influence of the anion on the surface composition and electronic structure of [C<sub>8</sub>C<sub>1</sub>Im][X] ionic liquids studied by ARXPS*  
Poster, Japanese "Science of Ionic Liquids Project" Symposium, Cairns, Australia, 2009.

**C. Kolbeck**, N. Paape, T. Cremer, F. Maier, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, and H.-P. Steinrück,  
*Solubility and ARXPS Study of Transition Metal Complexes in Ionic Liquids for Model Catalysis*,  
Poster, Jahrestreffen des SPP 1191, Potsdam, 2009

**C. Kolbeck**, T. Cremer, K.R.J. Lovelock, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, J. Lehmann, A. Fröba, F. Maier and H.-P. Steinrück  
*Influence of Cations and Anions on the Surface Composition of Ionic Liquids studied by ARXPS and Surface Tension Measurements*  
Poster, EUROCHEM 2010, Bamberg

**C. Kolbeck**, T. Cremer, K. R.J. Lovelock, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, F. Maier and H.-P. Steinrück  
*Surface Composition of pure Ionic Liquids and of Ionic Liquid Solutions studied by Surface Science Techniques*  
Bunsentagung 2010, Bielefeld.

**C. Kolbeck**, N. Paape, T. Cremer, F. Maier, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück  
*Surface activity of Rh-catalysts in ionic liquids – an ARXPS study*  
Poster, EuCheMS 2010, Nürnberg

**C. Kolbeck**, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, H.-P. Steinrück  
*On the surface tension of ionic liquids*, Poster, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 2011  
Verhandlungen der DPG 2011, 0-59.7.

Zusätzlich 15 Beiträge zu Konferenzen als Koautorin