

# Ionische Flüssigkeiten (IL)

---

*Wolfgang Binder*

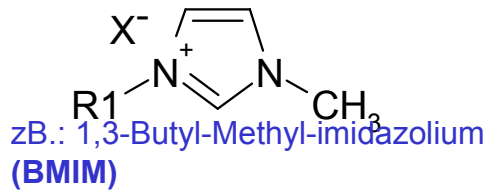
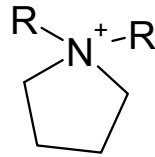
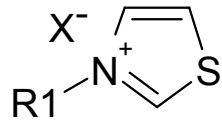
Technische Universität Wien

Institut f. Angewandte Synthesechemie

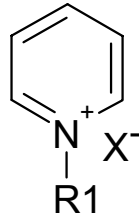
## **Inhalte :**

1. Strukturen / Eigenschaften
2. Herstellung
3. Stabilität / Löslichkeit
4. Säure/Basen-Eigenschaften
5. Konventionelle Reaktionen
6. Metallorganische Reaktionen
7. Übergangsmetallkatalyse
8. Polymerisationen
9. Sonstige Reaktionen

# 1. Strukturen / Eigenschaften



1,3-Alkylmethyl-  
imidazolium



N-Alkylpyridinium

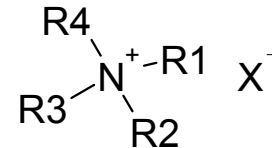
R1 = Alkyl

X<sup>-</sup> = [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Cl<sup>-</sup>



## Eigenschaften :

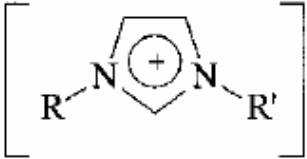
- (a) Elektrische Leitfähigkeit
- (b) Vernachlässigbarer Dampfdruck
- (c) Hohe Solubilisierungskapazität
- (d) Flüssigkeiten bei/um Raumtemperatur

## Vorteile :

- (a) Universelle Solventien
- (b) Geringe Umweltbelastung
- (c) Kontinuierliche Reaktionsverfahren
- (d) Verlustfreier Wiedereinsatz

(a) Buch : Ionic Liquids, P. Wasserscheid, T. Welton, VCH, 2003, ISBN 3-527-30515-7 (b) H. Zhao, S. V. Malhotra, Aldrichimica Acta 2002, 35, p75 – 83. (c) P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, p3772 – 3789. (d) T. Welton, Chem. Rev. 1999, 99, p2071 – 2083.

# 1. Strukturen / Eigenschaften

Salt	M. p. [°C]
NaCl	803
KCl	772
 $\text{Cl}^-$	R = R' = methyl ([MMIM]Cl) <sup>[a]</sup> 125 R = methyl, R' = ethyl ([EMIM]Cl) 87 R = methyl, R' = <i>n</i> -butyl ([BMIM]Cl) 65

[a] MMIM = 1,3-dimethylimidazolium.

Schmelzpunkt T<sub>m</sub> ↓

- (a) Niedriger Ladung (+/- 1)
- (b) Steigendem Radius (Kations)
- (c) Reduzierter Symmetrie (C1)
- (d) Steigendem Radius (Anion)

Imidazolium salt	M. p. [°C]
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO <sub>2</sub>	55
[EMIM]NO <sub>3</sub>	38
[EMIM]AlCl <sub>4</sub>	7
[EMIM]BF <sub>4</sub>	6 <sup>[a]</sup>
[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-9
[EMIM]CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14

P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, p3772 – 3789.

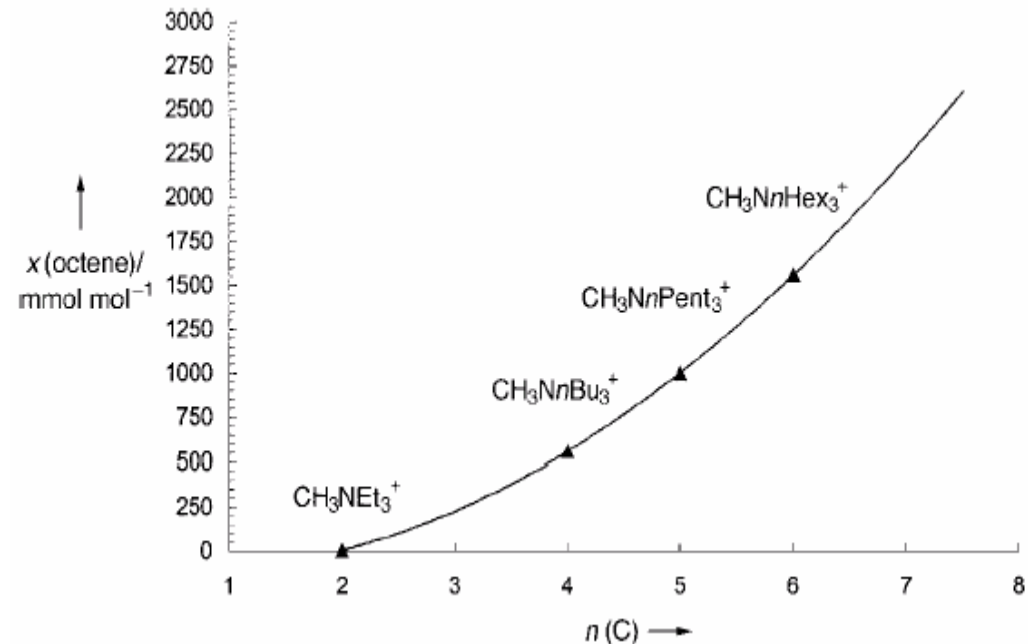
# 1. Strukturen / Eigenschaften

Solvent	$\epsilon$	[EMIM]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	[EMIM]CF <sub>3</sub> COO	[EMIM] <i>n</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO	[BMIM]CF <sub>3</sub> COO <sup>[b]</sup>
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.93	m	m	m	m
THF	7.58	m	m	m	m
ethyl acetate	6.02	m	pm	pm	m
toluene	2.38	im	im	im	im
1,4-dioxane	2.01	im	im	im	im

[a] m: miscible; pm: partially miscible; im: immiscible.

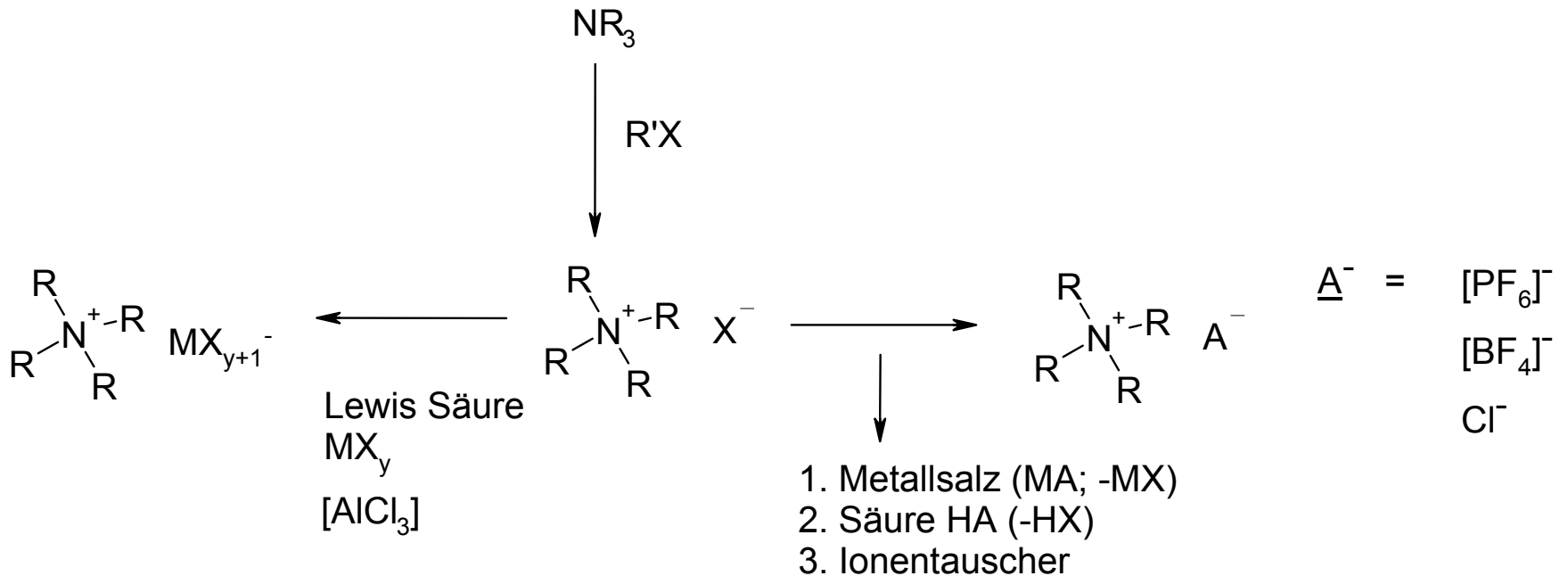
## Löslichkeiten

- (a) Dipolar, aprotischer Charakter
- (b) Kurzkettige R-OH
- (c) Unlöslich/mässig löslich : Alkane
- (d) Partiiell löslich : Aromaten  
(Kation/ $\pi$ -Ww)
- (e) 60 mol% CO<sub>2</sub> (80 bar)



# 2. Herstellung

## Durch Quaternisierung / Kationentausch



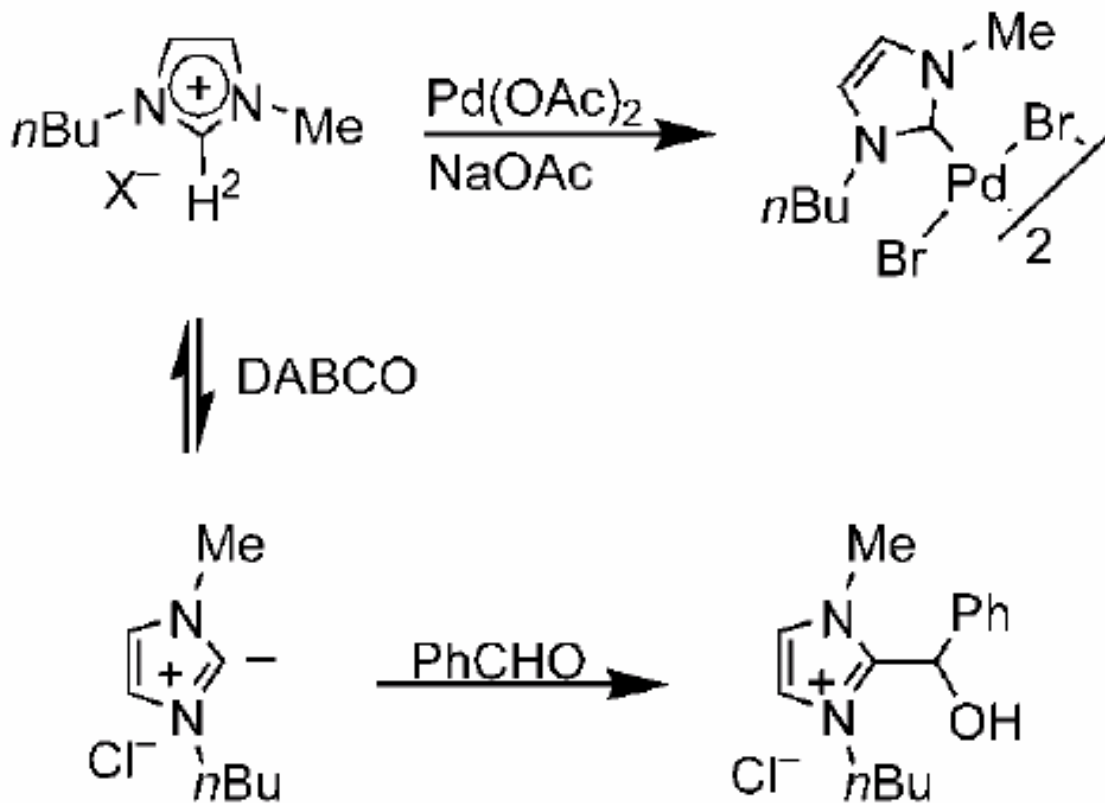
# 3. Stabilitäten

1. Zersetzung bei T > 350 °C

2. Hydrolyse von [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>  
bzw. [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

3. Aciditäten von  
Imidazolium Kationen pKa  
~ 21 – 23

(Baylis Hilman Reaktionen /  
Aldehyd Reaktivitäten)



J. Dupont, J. Spencer, Angew. Chem. 2004, p5408 – 5409.

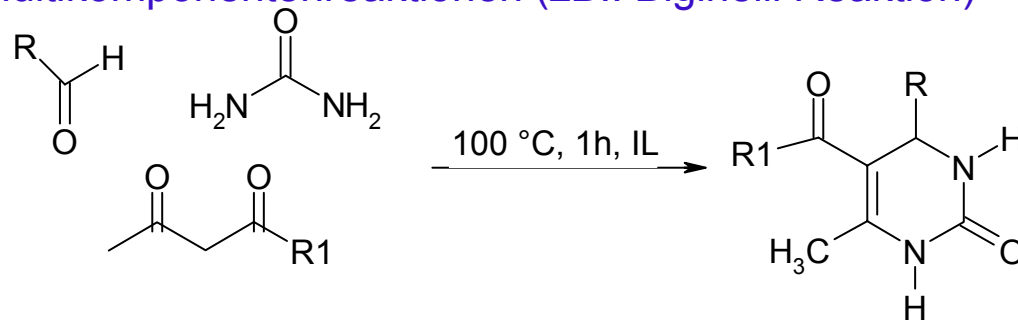
# 4. Säure/Base-Eigenschaften

1. Einstellung von basischem/aciden/neutralem Charakter möglich
2. Je nach Art des Anions  $[\text{AlCl}_4]^-$  bzw.  $[\text{PF}_6]^-$
3. Nichtstöchiometrische Mischungen möglich

		Acidity/coordination		
		basic/strongly coordinating	neutral/weakly coordinating	acidic/non- coordinating
$\text{Cl}^-$			$\text{AlCl}_4^-$ $\text{CuCl}_2^-$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$
	$\text{Ac}^-$ $\text{NO}_3^-$			$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$
		$\text{SO}_4^{2-}$		$\text{SbF}_6^-$ $\text{BF}_4^-$ $\text{PF}_6^-$
				$\text{Cu}_2\text{Cl}_3^-$ $\text{Cu}_3\text{Cl}_4^-$

# 5. Konventionelle Reaktionen

1. SN-Reaktionen (beschleunigt durch den dipolar/aprotischen Charakter)
2. Friedel-Crafts Alkylierungen/Acylierungen (BMIM<sup>+</sup>-Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>)
3. Umlagerungen (Beckmann-Umlagerung)
4. Etherspaltungen (in sauren IL)
5. Multikomponentenreaktionen (zB.: Biginelli Reaktion)



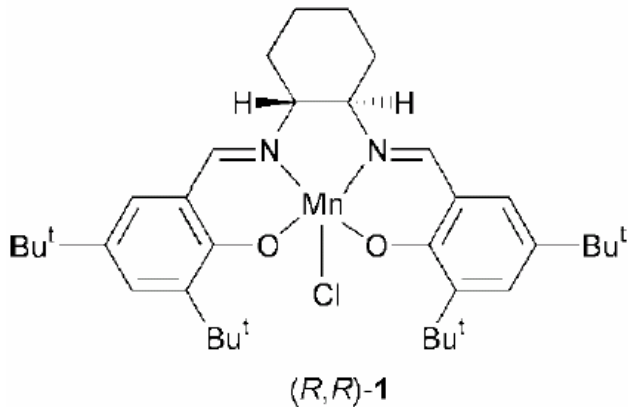
Konventionelle Bedingungen : InCl<sub>3</sub>, [Fe(H<sub>2</sub>O)]Cl<sub>3</sub>,

Neutralbedingungen : IL = [BMIM][B<sub>4</sub>F]

6. Horner Emmons-Reaktionen
7. Diels-Alder Reaktionen (günstigeres endo/exo Verhältnis)
8. Oxidationen (MnO<sub>2</sub>, CrO<sub>3</sub>, katalytische Epoxidationen (i.e.: Jacobsen), Sharpless Dihydroxylierungsreaktionen....)

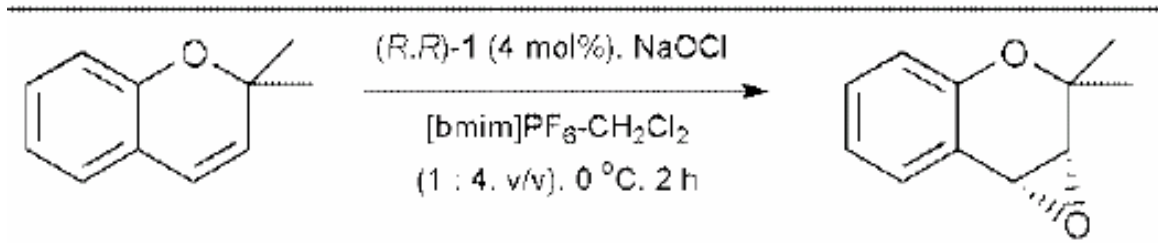
# 5. Konventionelle Reaktionen

katalytische Epoxidationen (i.e.: Jacobsen) IL : [BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, Zweiphasenkatalyse



salenMn<sup>III</sup> (N',N''-bis(3,5-di-tert.-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexandiamin]Mangan(III)chlorid

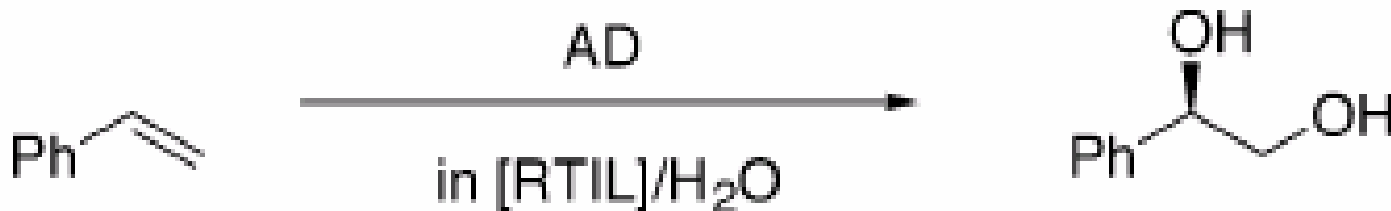
Substrate	t/h	Yield <sup>b</sup> (%)	% ee <sup>c</sup>	Config. <sup>c</sup>
	2	86	96	( <i>3R,4R</i> )
	4	72	94	( <i>3R,4R</i> )
	4	72	84	( <i>1R,2S</i> )
	3	72 (3.7:1) <sup>d</sup>	86	( <i>1R,2S</i> )
	4	77	84	( <i>S,S</i> )



# 5. Konventionelle Reaktionen

katalytische Dihydroxylierungsreaktionen (i.e.: Sharpless-Dihydroxylierung) IL :  
[BMIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, Zweiphasenkatalyse

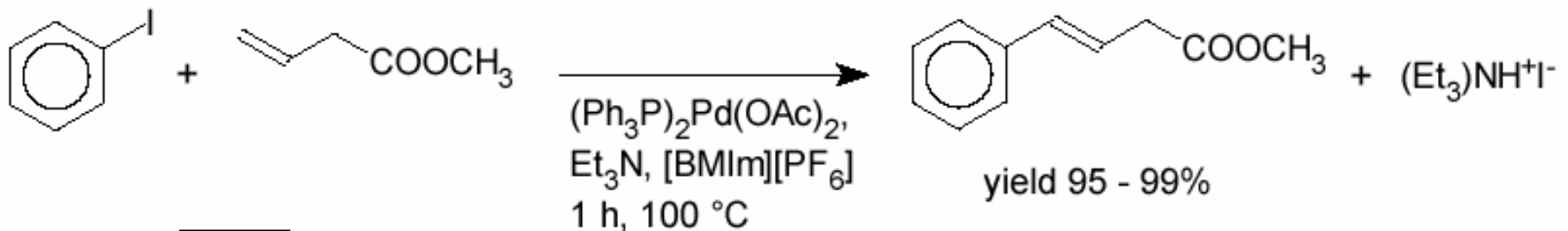
- Katalysator (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> / K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / K<sub>2</sub>OsO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>) in IL-Phase (ersetzt H<sub>2</sub>O/tert.Butanol)
- > 10 Zyclen möglich.
- Vergleichbare Enantioselektivitäten.



# 6./7. Metallorganische Reaktionen

Gute Löslichkeit von Metallorganischen Reagentien in IL

- Stöchiometrische metallorganische Reaktionen (Hydroborierung, Reformatsky-Reaktionen, Zinnorganische Additionen)
- **Inkompatibel mit Organolithium/Grignard Reagentien (pKa-Wert!)**
- Heck-, Trost-, Suzuki Reaktionen



Organische Phase



IL (plus Katalysator)



Wasser (Salze)

Reaktion in IL

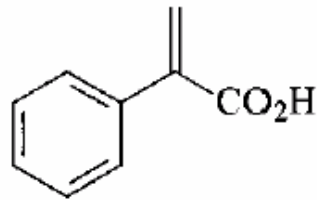
Aufarbeitung : plus Hexan/Wasser

Abtrennung der organischen Phase

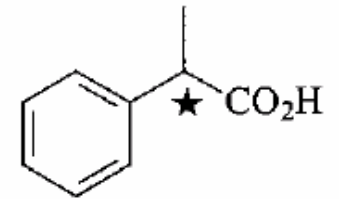
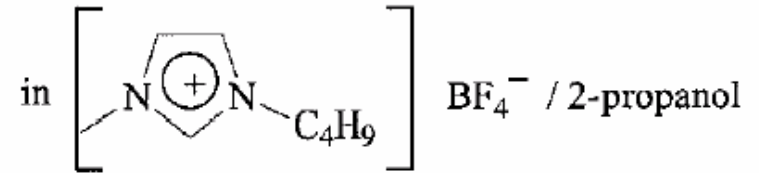
Abtrennung der IL-Phase -> Neueinsatz

# 6./7. Metallorganische Reaktionen

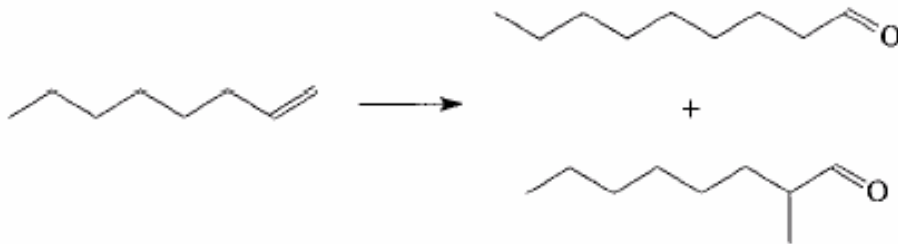
- Ringschlussmethatase (RCM) (Grubbs-Katalysator)
- Katalytische Hydrierungen



+ H<sub>2</sub>, Rh-BINAP

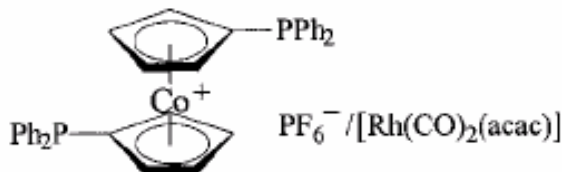


organic layer



- Hydroformylierungen

- Dimerisierungen



# 8. Polymerisationen

---

- ATRP in BMIM-PF6
- ATRP (Cu ligand) **Wichtig : Kompatibel mit Radikalreaktionen!**
- Dien-Oligomerisierungen
- Ziegler Natta – EtAlCl<sub>2</sub>-EMIM
- Metallocene Katalyse mässig, Ni-Katalysatoren brauchbar
- ROMP / ADMET möglich.
- Oxidative Polymerisationen : i.e.: PPO, Polythiophene, ...
- Frei-radikalische Polymerisationen
- Polykondensationsreaktionen

# 9. Sonstige Reaktionen

---

- Mischung mit suprekritischem CO<sub>2</sub>.
- Enzymreaktionen in biphasischen Systemen bzw. Dispersionen.
- (Bsp.: Lipasen (Acylierungen, Racemarspaltungen)
- Alkalase (Aminosäure-Racematspaltung)
- Galacrosidasen (Glycosylierungsreaktionen)